Universita' degli Studi di Cagliari
Dipartimento di Ingegneria Meccanica

Dottorato di ricerca in
Progettazione Meccanica
IX Ciclo

Valutazione delle Prestazioni e Studio della Combustione in Impianti di Turbina a Gas con "reforming" di metanolo

Vincenzo Risalvato

Febbraio 1998

Indice

Ringraziamenti

La presente tesi di Dottorato di Ricerca e' stato svolta durante il periodo 1994-1997 lavorando al CRS4 (Centro di Ricerca Sviluppo e Studi in Sardegna) nel gruppo di Combustione e Processi Chimici diretto dal Prof. Claudio Bruno dell'Universita' di Roma "La Sapienza". Sono quindi grato alle Autorita' Regionali Sarde che con il Loro finanziamento al CRS4 hanno consentito lo svolgimento di questo lavoro.

Parte del lavoro e' stato compiuto nell'ambito del contratto ESPRIT 8835 TANIT finanziato dalla Comunita' Europea alla quale vanno quindi i miei ringraziamenti.

Ringrazio l'Ing. Fernando Biagioli del CRS4 per il supporto tecnico datomi riguardo i modelli di combustione e le tabulazioni adattive.

Sono altresi' grato all'Ing. Luca Maciocco e all'Ing. Valter Bellucci, entrambi del CRS4, per il lavoro svolto rispettivamente sul post-processor CHEMFLD e sul codice TANIT.

Desidero ringraziare l'Ing. Roberto Carapellucci dell'Universita' dell'Aquila per il lavoro svolto sulle prestazioni degli impianti CRGT.

Sono lieto di ringraziare il Prof. Giorgio Cau del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Universita' di Cagliari per i preziosi suggerimenti e commenti forniti con costanza durante il corso di questo lavoro.

Sono infine riconoscente al Prof. Claudio Bruno per la paziente lettura della tesi e per le importanti osservazioni sul presente lavoro.

Questa tesi e' stata presentata per il conseguimento del titolo di Dottore di ricerca in Progettazione Meccanica.

Cagliari, 20 febbraio 1998

Vincenzo Risalvato

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Le motivazioni della tesi

Gli impianti per la produzione di energia elettrica che, in passato si sono basati essenzialmente su convenzionali impianti a vapore, negli ultimi tempi hanno subito una decisa evoluzione verso soluzioni piu' efficienti e con minori interazioni sull'ambiente. Lo sviluppo tecnologico delle turbine a gas e' stato determinante nell'evoluzione degli impianti di potenza visto che la loro efficienza in configurazione standard si e' sempre piu' avvicinata a quella dei piu' sofisticati impianti a vapore. L'uso delle turbine a gas nei piu' avanzati impianti combinati gas-vapore permette di ottenere rendimenti difficilmente raggiungibili con altre tipologie di impianti termici (negli impianti combinati di ultima generazione il rendimento si avvicina al 60%). D'altra parte gli impianti combinati limitano una delle piu' importanti caratteristiche della turbina a gas: la flessibilita' nel funzionamento. Inoltre, gli alti costi dovuti alla complessita' dell'impianto unita alla considerazione che il rendimento globale dell'impianto diminuisce al diminuire dalla taglia della macchine (effetto di scala), rendono non conveniente il loro utilizzo per impianti di piccola taglia (potenza inferiore ai 10 MW).

Gli impianti con turbina a gas a ciclo combinato sono quindi adatti soprattutto per applicazioni di grande potenza mentre per applicazioni di piccola potenza gli studi sono rivolti verso soluzioni che includano TG (turbine a gas) a recupero interno senza un impianto sottoposto (bottoming plant). Attualmente, l'interesse verso combustibili strategici di bassa qualita' [53, 2, 64, 28, 42, 58], derivati per esempio dalla gassificazione del carbone o di biomasse, e l'opportunita' di ridurre la complessita' ed il costo dell'impianto mantenendo alta l'efficienza hanno spinto lo sviluppo di recuperi di calore non convenzionali senza "bottoming plant" come negli impianti combinati.

Riguardo ai combustibili alternativi molti studi sono stati condotti su processi che consentano di trasformare i combustibili fossili in prodotti che, se bruciati hanno un minore impatto ambientale, e piu' in generale sulla sintesi di combustibili derivati da altre fonti quali rifiuti o biomasse.

Il carbone rimane una delle risorse energetiche maggiormente presenti sulla terra ed il suo utilizzo puo' essere oggi permesso solo ricorrendo a tecnologie di trasformazioni dell'energia ad alta efficienza e basso impatto ambientale come la gassificazione del carbone. In generale, gli impianti di gassificazione del carbone sono visti come impianti per la produzione di energia elettrica che soddisfano le richieste "di base" cioe' a carico costante a causa delle loro caratteristiche di funzionamento e, specialmente dell'alto costo di impianto (alti costi fissi). Questo determina un considerevole aumento del costo dell'elettricita' se l'impianto opera a basso carico. Percio', quando un impianto di gassificazione e' inserito nel sistema di produzione dell'energia elettrica, la produzione di "punta" (peak-load) deve essere assicurata immettendo combustibile di qualita' (gas naturale o combustibile liquido "pulito") nella sezione di generazione di potenza dello stesso impianto che utilizza il gas da carbone o in altri impianti specificatamente riservati alla produzione della energia di "picco". Per poter utilizzare l'impianto alimentato dal gas da carbone come impianto di produzione dell'energia elettrica che "segue" il carico richiesto, con il gassificatore che opera a regime, parte dell'energia derivata dal carbone deve essere immagazzinata durante il periodo di bassa domanda di elettricita' ed utilizzata quando la domanda e' alta.

Ci sono diversi modi di immagazzinare l'energia, quali i convenzionali impianti di pompaggio, i non convenzionali "Compressed Air Energy Storage" ($CAES$) [34] e gli impianti "Integrated Coal Gasification and Methanol Synthesis ($IGMS$) [9]. Quando un impianto di gassificazione del carbone e' integrato con un processo di sintesi del metanolo, l'impianto $IGMS$ risultante puo' produrre potenza a seconda del carico richiesto: una parte del gas da carbone alimenta l'impianto di produzione dell'energia per la produzione di base, mentre la rimanente porzione e' trasformata in metanolo liquido che viene immagazzinato ed utilizzato durante il periodo di elevata domanda elettrica. In questo modo soltanto la produzione di potenza funziona a carico variabile mentre la gassificazione del carbone ed il processo di sintesi del metanolo operano a regime. In aggiunta alla peculiarita' di poter operare a carico variabile gli impianti $IGMS$, per le particolari caratteristiche del processo di gassificazione del carbone e della sintesi del metanolo permettono di rimuovere una parte dell'anidride carbonica presente nel gas da carbone. La CO_2 estratta dal gas non verra' scaricata nell'atmosfera ma potrá essere convogliata altrove per esempio nel fondo degli oceani o nel sottosuolo, nei pozzi di petrolio e gas esauriti. Questa caratteristica rende particolarmente attraenti gli impianti $IGMS$ in quanto e' possibile ridurre le emissioni di CO_2 nell'atmosfera prodotte dagli impianti alimentati da combustibili prodotti da carbone. La CO_2 e' infatti il principale responsabile dell'effetto serra e della conseguente modifica del clima sulla terra.

Studi recenti [1], [9],[22], [64] hanno dimostrato che il metanolo potra' assumere particolare importanza come combustibile industriale in quanto risulta producibile con tecnologie mature da combustibili fossili quali, come giá detto, il carbone, nonche' con processi in attuale sviluppo, da fonti rinnovabili quali le biomasse ed i rifiuti solidi urbani ed anche dal gas naturale quando la sua utilizzazione non risulti economicamente conveniente (per esempio quando e' necessario in zone non raggiunte da gasdotti).

Il metanolo, se utilizzato come combustibile primario, ha eccellenti caratteristiche di combustione per turbine a gas quali bassa temperatura di fiamma, bassa luminosita', alta stabilita' di fiamma [10], con emissioni inquinanti minori rispetto agli altri combustibili commerciali per la totale assenza di zolfo , di metalli pesanti e alcalini, di particolati. Tali emissioni sono confrontabili o addirittura inferiori rispetto a quelle prodotte dalla combustione di gas naturale (v. cap.8). Inoltre essendo liquido nelle condizioni standard (temperatura normale di ebollizione pari a 65 $°C$) e' facilmente trasportabile ed immagazzinabile.

Caratteristica importante del metanolo e' che puo' essere riformato per mezzo di reazioni endotermiche a bassa temperatura (200-300$°C$) con la produzione di idrogeno come combustibile. Questa proprietà e' di particolare interesse per applicazioni di recupero interno in impianti di turbine a gas in quanto rende possibile il recupero di calore dai gas di scarico anche a livelli di temperatura che non permetterebbero altre forme di recupero, ad esempio la rigenerazione termodinamica, ed e' soprattutto idonea in impianti di piccola-media potenza dove, per i sensibili effetti di scala, risulta di scarso interesse e poco efficace il ricorso ai cicli combinati. Tali impianti di turbina a gas, caratterizzati da un recupero di calore effettuato per "via chimica", vengono convenzionalmente denominati $CRGT$ (*Chemically Recuperated Gas Turbine*). La succitata tecnica di recupero permette di ottenere un miglioramento delle prestazioni [10, 11, 12], con emissioni contenute [51, 8], rispetto agli impianti specificamente concepiti per la riduzione delle emissioni come gli impianti $STIG$ (Steam Injected Gas Turbine) [30], e con un minore costo e complessita' impiantistica rispetto agli impianti combinati.

Le considerazioni sopra esposte giustificano l'interesse della presente ricerca nei confronti degli impianti $CRGT$. Nel corso di questo lavoro verranno quindi esaminate le potenzialita' offerte dal recupero chimico dell'energia termica allo scarico di impianti di turbine a gas, considerando il metanolo come combustibile primario.

Si approfondiranno e si studieranno inoltre gli aspetti legati alla combustione nelle turbine a gas alimentate con combustibili gassosi di *reforming* e, piu' in generale, con combustibili derivati dalla gassificazione di combustibili fossili, di simile composizione.

L'interesse nei riguardi della combustione e' molto alto in quanto attualmente circa il 90% dell'energia impiegata sulla terra (nel trasporto, nelle generazione dell'energia elettrica , nel riscaldamento etc.) e' generata dalla combustione [62]. A dispetto dell'importanza della combustione nei processi industriali la ricerca si e' negli anni passati concentrata a risolvere il problema dal punto di vista fluidodinamico includendo il calore prodotto globalmente. Questo calore era spesso descritto con l'ausilio delle termodinamica assumendo quindi velocita' di reazione elevata, in pratica assumendo l'equilibrio termochimico. Un tale tipo di approccio della combustione che esclude la cinetica chimica puo' essere utile per l'analisi di fenomeni stazionari ma e' assolutamente inadeguato per studiare l'accensione, lo spegnimento o la formazione di specie inquinanti. La previsione delle emissioni e' e sara' anche nel prossimo futuro di estrema rilevanza. Il lavoro svolto nel corso del dottorato di ricerca e' incentrato sullo studio delle emissioni inquinanti dalla combustione delle miscele di *reforming* di metanolo. Pertanto la presente ricerca sara' rivolta verso soluzioni e modelli che consentano di accoppiare la fluidodinamica alla chimica per poterne prevedere le interazioni.

1.2 Sommario ed organizzazione della tesi

Nel cap.2 verranno richiamate le potenzialita' offerte dagli impianti $CRGT$ alimentati con il metanolo. Verranno valutati gli incrementi delle prestazioni che questi sistemi possono garantire rispetto agli impianti di turbine a gas convenzionali. Lo studio sara' esteso a vari rapporti acqua/metanolo (n) nel *reformer* e per diversi rapporti di compressione (β). Saranno individuati dei limiti per n e β analizzando il "matching" termico nel *reformer* tra i gas di scarico dalla turbina e la miscela da riformare.

Nel cap.3 saranno riassunte le equazioni ed i modelli implementati nel codice ESPRIT-TANIT [23] per la soluzione dei flussi turbolenti reattivi. Saranno inoltre illustrate le problematiche che si incontrano nella modellistica della combustione turbolenta quando si voglia studiare l'interazione cinetica chimica-turbolenza. Le metodologie adottate per risolvere tali problematiche sono: i meccanismi ridotti di reazione ed il metodo della *pdf* (funzione densita' di probabilita') di forma presunta. Verra' inoltre descritto un meccanismo di cinetica chimica ridotta ad un passo proposto per lo studio della combustione dei combustibili riformati.

Nel cap.4 sara' descritto l'algoritmo di tabulazione implementato nel codice ADAPT [52] per la tabulazione adattiva non strutturata delle medie di grandezze termochimiche. Tali tabelle verranno lette durante l'integrazione delle equazioni di trasporto del flusso turbolento con reazioni chimiche e sara' dimostrato come il loro impiego consenta un sostanziale incremento della velocita' del codice ed un risparmio di memoria computazionale.

Nel cap.5 i modelli adottati per lo studio della combustione turbolenta ed in particolare il meccanismo ridotto ad un passo e le tabulazioni adattive di scalari termochimici verranno validati mediante il confronto con dati sperimentali. Gli esperimenti sono stati condotti alla General Electric da Correa e Gulati [17] su una fiamma di $H_2/CO/N_2$ in aria. Il combustibile viene iniettato nella camera di combustione lungo l'asse centrale e vi e' uno stabilizzatore di fiamma a sezione cilindrica che crea una zona di ricircolo a valle.

Nel cap.6 verra' descritto il modello di "thermal NO" adottato per lo studio della formazione degli ossidi di azoto. Il modello, che e' stato formulato da Zel'-dovich, e' implementato nel post-processor CHEMFLD [40] che calcola inoltre le medie della temperatura e delle specie chimiche presenti in camera di combustione. Il modello sara' validato tramite il confronto con le misurazioni effettuate da Drake [20] su una fiamma di *syngas* in regime di combustione non-premiscelata turbolenta a pressione atmosferica.

Nel cap.7 si analizzera' per diverse miscele combustibili derivate dal reforming con vapore ($steam - reforming$) del metanolo il ritardo di ignizione per definire i limiti in termini di aggiunta di vapore al combustibile primario in modo tale da scongiurare l'insorgere di fenomeni di instabilitá nella combustione o distacco della fiamma. A questo scopo verra' costruito un meccanismo di cinetica chimica dettagliata per i combustibili riformati. I meccanismo sara' utilizzato da un codice di calcolo zero-dimensionale per lo studio della cinetica chimica in miscele perfettamente omogenee combustibile/comburente. Utilizzando lo stesso modello sono state preliminarmente valutate le emissioni di NO_x, di ossido di carbonio e di protossido di azoto (N_2O) prodotte dalla combustione premiscelata dei combustibili di *reforming* del metanolo.

Nel cap.8 vera' simulata la combustione turbolenta in regime diffusivo di miscele di *reforming* del metanolo. I dati ottenuti verranno paragonati a quelli dedotti dallo studio della combustione di metano e di metanolo non riformato a parita' di condizioni iniziali. In particolare l'analisi mira al confronto delle emissioni predette di ossido di azoto (NO_x), e di ossido di carbonio per i diversi combustibili.

Nel cap.9 saranno infine riassunte le conclusioni maturate a valle del presente lavoro di ricerca.

Capitolo 2

Gli impianti CRGT con reforming del metanolo

Sommario

Nei paragrafi successivi verra' fatto un breve cenno alle potenzialita' offerte dal recupero chimico dell'energia termica allo scarico di impianti di turbine a gas, considerando metanolo come combustibile primario. Verra' inoltre studiata l'influenza di vari parametri termodinamici nel "matching" termico tra il combustibile e i gas di scarico nel reformer.

2.1 Considerazioni sugli aspetti energetici del recupero chimico

Un criterio innovativo di recupero dell'energia termica allo scarico delle turbine a gas e' quello che prevede l'alimentazione di reazioni endotermiche a medio-bassa temperatura come quelle caratteristiche dei processi di $reforming$ di combustibili come il metanolo, che puo' aver luogo, in presenza di catalizzatori, a temperature dell'ordine di $250 - 300°C$. Il combustibile riformato, un gas a base di H_2, CO ed eventualmente CO_2 ed H_2O, viene poi utilizzato per l'alimentazione della medesima turbina a gas. Lo schema semplificato rappresentativo degli impianti $CRGT$ e' mostrato in fig.2.1. Il metano puo' essere anch'esso riformato ma il suo utilizzo nella turbina a gas risulta al presente meno vantaggioso rispetto al metanolo perche' la temperatura di reforming e' superiore a $600°C$ [14]. Questa proprieta' rende particolarmente conveniente l'utilizzo del metanolo come combustibile in quanto col suo reforming e' possibile recuperare energia a temperature in cui non e' piu' possibile altra forma di recupero termico diretto (rigenerazione, cicli combinati).

Il metanolo gassoso puo' essere direttamente decomposto in ossido di carbonio ed idrogeno secondo la reazione endotermica ideale:

$$CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO \tag{2.1}$$

Con l'aggiunta di vapore l'ossido di carbonio puo' essere convertito in CO_2 ed eventualmente CO con ulteriore produzione di idrogeno secondo le reazioni ideali

$$CO + nH_2O \Rightarrow nH_2 + nCO_2 + (1-n)CO \qquad (0 \leq n \leq 1) \tag{2.2}$$

$$CO + nH_2O \Rightarrow H_2 + CO_2 + (n-1)H_2O \qquad (n \geq 1) \tag{2.3}$$

dove n rappresenta il rapporto molare acqua-metanolo.
Tali reazioni rappresentano una approssimazione del processo di *reforming* che nella realta' e' regolato da condizioni di equilibrio termodinamico con la presenza di specie dissociate. Tuttavia, dati i modesti valori delle temperature di *reforming*, l'ipotesi ideale precedentemente assunta fornisce indicazioni preliminari sufficientemente accurate. Infatti e' stato sperimentalmente dimostrato [55], [22] che in presenza di catalizzatori il processo di *reforming* con vapore del metanolo raggiunge l'equilibrio per temperature dell'ordine di $200°C$. Inoltre, il metano, il carbonio solido ed altri alcool sono praticamente assenti nei prodotti se il processo e' condotto a $T > 220°C$ e $n > 0.6$ [1].

In pratica il processo di *reforming* del metanolo puo' essere considerato la somma di due processi distinti, di decomposizione endotermica (reaz.2.1) e di conversione esotermica dell'ossido di carbonio (reaz.2.3). All'aumentare di n si riduce la quota di recupero chimico per la marcata incidenza della reazione esotermica 2.3 e aumenta la quota di recupero termico.

La fig.2.2 riporta, in funzione di n, le variazioni di energia chimica ΔH_r e $\Delta H_r'$ (definite dalla differenza tra l'entalpia di formazione dei prodotti e quella dei reagenti) riferite all'unita' di massa del combustibile primario, alla temperatura di $25C°$, essendo il termine ΔH_r relativo all'acqua in fase gassosa e $\Delta H_r'$ pari alla somma di ΔH_r con l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua ΔH_v alla stessa temperatura. In tutti i casi si suppone che il metanolo sia alimentato in fase liquida. Come si osserva dalla figura 2.2, ΔH_r decresce linearmente fino ad $n = 1$. Ulteriori incrementi di n non implicano variazioni della costituzione chimica delle specie gia' prodotte perche' il CO e' stato totalmente (idealmente) convertito in CO_2 e pertanto ΔH_r rimane costante. Il termine $\Delta H_r'$ risulta praticamente costante per $0 \leq n \leq 1$, per un effetto di compensazione tra le variazioni di ΔH_r e ΔH_v essendo l'energia termica rilasciata dalla reazione 2.3 comparabile con il calore di vaporizzazione dell'acqua; successivamente essendo ΔH_r costante, $\Delta H_r'$ aumenta linearmente [14].

Il combustibile riformato e' caratterizzato da un potere calorifico inferiore decrescente con n a causa della diluizione delle specie combustibili con quelle inerti. Tale effetto e' illustrato nella figura 2.3, che mostra l'andamento del rapporto

Hi_r/Hi tra il potere calorifico inferiore del combustibile riformato e quello del combustibile primario per il metanolo in condizioni ideali [14].

Mentre con la semplice rigenerazione termica si migliorano le prestazioni dell'impianto a causa della diminuzione dell'energia primaria Q_1 introdotta in camera di combustione, col sistema $CRGT$ si agisce sulle prestazioni per mezzo di due effetti: la variazione dell'energia primaria Q_1 introdotta e l'aumento di potenza P prodotta (o l'equivalente aumento di lavoro specifico L) determinato dall'aumento di massa evolvente nel sistema dovuto al fluido ausiliario, qualora si adotti un *reforming* del vapore ($n > 0$).
Indicando con η l'efficienza globale del sistema si otterra':

$$\frac{\eta}{\eta^*} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta Q_1}{Q_1^*}} + \frac{\frac{\Delta P}{P^*}}{1 + \frac{\Delta Q_1}{Q_1^*}} \tag{2.4}$$

avendo indicato con η^*, Q_1^* e P^* le quantita' di riferimento relative all' assenza di recupero termico. Il termine ΔQ_1 e' formato da due contributi:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_{1,AF} - \Delta Q_{1,DR} \tag{2.5}$$

$\Delta Q_{1,AF}$ e' il calore speso in piu' per portare il fluido ausiliario alla temperatura massima del ciclo mentre $\Delta Q_{1,DR}$ rappresenta l'energia termica recuperata dai gas di scarico e reintrodotta nel ciclo. Con la rigenerazione termica o col recupero chimico senza introduzione d'acqua, reaz.2.1, la potenza rimane in pratica inalterata, il termine $\Delta Q_{1,AF}$ e' nullo e l'aumento di efficienza e' dovuto soltanto alla riduzione di energia termica introdotta nel ciclo ($\Delta Q_1 = -\Delta Q_{1,DR} < 0$). Invece, nel caso di iniezione di vapore (*steam reforming*), la variazione di efficienza sara' causata dall'incremento di potenza ΔP e dalla variazione di energia primaria ΔQ_1 essendo in questo caso $\Delta Q_{1,DR} = 0$ e $\Delta Q_{1,AF} > 0$ per la necessita' di portare il vapore iniettato fino alla temperatura massima del ciclo.

Considerando che i termini $\Delta Q_{1,AF}$ e ΔP sono proporzionali alla massa di fluido ausiliario introdotto, ne consegue che a parita' di questa il miglioramento del rendimento sara' tanto maggiore quanto maggiore sara' il calore recuperato direttamente, $\Delta Q_{1,DR}$.

2.2 Analisi delle prestazioni

Nel presente paragrafo si riportano alcuni risultati relativi all'analisi delle prestazioni [8] in impianti per la $CRGT$ determinati utilizzando un codice con struttura modulare studiato per analisi parametriche e di ottimizzazione degli impianti di potenza [15]. Le prestazioni sono state valutate considerando due diverse temperature di ingresso in turbina T_{TI}, e diversi valori del rapporto di compressione β e del rapporto molare n tra il combustibile primario e il vapore. In tutti i casi sono stati assunti rendimenti politropici del compressore e della turbina rispettivamente pari a 0.91 e 0.86, un rendimento organico di 0.95, una perdita di pressione in camera di combustione del 4% ed una perdita di pressione nel reformer del 1.5%. La temperatura di ingresso in turbina T_{TI} e' stata imposta pari a $1100°C$ per simulare turbine a gas di tipo "heavy-duty" di media tecnologia. Si e' assunto invece $T_{TI} = 1250°C$ per rappresentare turbine a gas di derivazione aeronautica di piu' recente tecnologia. Il rapporto di compressione e' stato variato da 10 a 30 sempre con l'intento di includere le diverse classi tecnologiche delle turbine a gas commerciali. Il rapporto molare acqua-metanolo e' stato variato da 0 a 4.

La fig 2.4 riporta la curva caratteristica funzionale del reformer nel piano temperatura-calore all'interno del reformer allo scarico della turbina a gas nel caso $T_{TI} = 1100°C$, $\beta = 12$ e $n = 3$. La miscela acqua-metanolo entra a $25°C$ (punto A), viene pre-riscaldata (curva AB), vaporizzata (BC) e surriscaldata (CD) sino alla temperatura iniziale di *reforming*, assunta in questo caso pari a $250°C$. Il processo di *reforming* catalitico si compone convenzionalmente di due stadi: una parte a temperatura costante (DE) ed una parte a temperatura variabile (EF) fino alla temperatura finale di *reforming* posta uguale a $300°C$ dove si valuta la composizione del combustibile riformato all'equilibrio. Il "matching" tra i gas di scarico e la miscela di *reforming* dipende da T_{TI}, β e n, l'influenza di tali parametri e' stata quindi analizzata.

La fig.2.5 mostra la differenza minima di temperatura nel reformer in funzione di β per valori diversi di T_{TI} ed n.

In tutti i casi considerati ΔT_{MIN} si trova in corrispondenza del punto B ($\Delta T_{B'B}$, vedi fig.2.4)) di vaporizzazione incipiente; per $n = 1$ e $\beta = 10$, comunque $\Delta T_{B'B}$ e' praticamente uguale alla differenza di temperatura $\Delta T_{D'D}$ di inizio *reforming* ($\Delta T_{B'B} \simeq 250°C$ per $T_{TI} = 1100°C$, $\Delta T_{B'B} \simeq 300°C$ per $T_{TI} = 1250°C$).

E' evidente come il maggiore calore necessario per vaporizzare il fluido ausiliario si traduca in un minore (ΔT_{min}) al crescere di n. All'aumentare del rapporto di compressione diminuisce invece la temperatura dei gas di scarico $T_{F'}$ e di conseguenza (ΔT_{min}) a parita' di altre condizioni. A questo proposito si riporta la fig. 2.6 che raffigura le curve caratteristiche dello scambio termico nel reformer nelle condizioni caratterizzate dal massimo (per $n = 1$ e $\beta = 10$) ed il minimo (per $n = 4$ e $\beta = \beta_{MAX}$) dei valori ottenibili di ΔT_{MIN}. Posto pari a $20°C$ il limite per ΔT_{MIN}, dai casi esaminati si evince che, in generale, (fig.2.5) che gli impianti $CRGT$ non possono funzionare per alti rapporti di compressione a n elevati. Nel caso di $T_{TI} = 1100°C$, il valore limite per β e' 24.9 e 18.8 rispettivamente per $n = 3$ and $n = 4$, mentre per $T_{TI} = 1250°C$ si otterranno valori limite per β maggiori: $\beta = 29.6$ e $\beta = 22.3$ rispettivamente per $n = 3$ e $n = 4$.

La fig. 2.7a rappresenta le prestazioni degli impianti $CRGT$ nel piano rendimento-lavoro specifico. Il rapporto di compressione e' stato variato da 10 a 30 (i simboli indicano i diversi β) tenendo conto dei limiti dettati dalla minima differenza di temperatura nel reformer di cui sopra. Nella stessa figura e' riportata anche la curva delle prestazioni dell'impianto convenzionale alimentato con metanolo non riformato (indicata con simboli triangolari) e, per confronto la curva di prestazione dell'impianto convenzionale alimentato a metano (indicato con simboli quadrati). Se si considera ad esempio il caso con $T_{TI} = 1100°C$ e' evidente come col *reforming* ($n = 1$) si ottengano aumenti di rendimento considerevoli (sino ad oltre il 25%). In questo caso infatti una grossa parte di energia termica e' associata al processo endotermico di *reforming*. Aumentando la quantita' di vapore aggiunto l'incremento di efficienza e' meno pronunciato rispetto al caso $n = 1$ perche' aumenta il calore necessario per riscaldare l'acqua in eccesso ($\Delta Q_{1,AF}$). All'aumentare di n aumenta pero' la massa evolvente nel ciclo quindi la potenza dell'impianto (le curve si spostano infatti verso l'alto, fig.2.7a). Per $n = 4$ si ottiene un aumento del lavoro specifico rispetto all'impianto convenzionale dell'ordine del $40 - 50\%$. Il rendimento e l'aumento di potenza ottenibili con $n = 4$ sono paragonabili a quelli ottenibili con i piu' complessi impianti combinati gas-vapore. La figura 2.7c mostra l'incremento di massa evolvente in turbina rispetto al caso $n = 0$, da tale studio emerge che le turbine commerciali non possono funzionare con metanolo riformato ad n elevati ($n = 3 - 4$) in quanto non possono di norma tollerare aumenti di portata massica rispetto alle condizioni di progetto superiori a circa il $6 - 10\%$ pena l'insorgere di problemi nel matching turbina-compressore. Sulla scorta di queste considerazioni l'incremento di potenza ottenibile col *reforming* del metanolo limitato a valori di $n = 2$ sara' all'incirca del 15% rispetto all'impianto convenzionale.

La fig.2.7b rappresenta la temperatura di uscita dal reformer dei gas di scarico (T_{FG}) in funzione del lavoro specifico ottenibile, mentre la fig.2.8 mostra la temperatura dei gas in funzione di ΔT_{MIN} nel reformer. Il valore di T_{FG} e' importante perche' definisce la quantita' di energia termica che puo' essere ulteriormente recuperata, ad esempio per scopi cogenerativi, a valle del reformer. La differenza di temperatura minima nel $reformer$, ΔT_{MIN}, e' invece correlata con la superficie di scambio termico dello scambiatore ed anche con l'energia che si puo' utilizzare a monte del $reformer$. Soprattutto nel caso di bassi β e n ed alta T_{TI} ($T_{TI} = 1250°C$) sara' possibile un ulteriore recupero di energia termica. A bassi rapporti di compressione ed alta T_{TI} la temperatura di uscita dalla turbina e' alta e potrebbe rendere necessario il recupero a monte del reformer per scongiurare il pericolo di auto-ignizione del combustibile di *reforming* e per preservare l'integrita' dei catalizzatori nello scambiatore.

2.3 Conclusioni

L'evoluzione tecnologica degli impianti con turbine a gas per la produzione dell'energia elettrica e' indirizzata verso una maggior flessibilita' nel funzionamento salvaguardando il rendimento globale dell'impianto. Inoltre e' alto l'interesse per impianti con TG di piccola taglia che consentano elevati rendimenti senza gli alti costi capitali e la complessita' degli impianti combinati gas-vapore.

Per quanto riguarda l'alimentazione delle TG da una parte si cercano combustibili alternativi ai combustibili tradizionale dall'altra vi e' l'esigenza di utilizzare i combustibili fossili in maniera "pulita".

Gli impianti "Integrated Coal Gasification and Methanol Synthesis" ($IGMS$) mediante la gassificazione del carbone permettono l'utilizzo del carbone in modo meglio compatibile con l'ambiente e allo stesso tempo consentono una maggiore flessibilita' dell'impianto perche' il gassificatore funziona a regime ed il gas prodotto in eccesso, quando la domanda in energia elettrica e' bassa, viene trasformato in metanolo liquido che puo' essere immagazzinato ed utilizzato nei periodi di alti carichi o altrove.

Il metanolo e' considerato combustibile strategico per la produzione di energia elettrica in quanto puo' essere sintetizzato partendo da combustibili fossili, come descritto piu' sopra, oppure da biomasse attraverso processi consolidati o da rifiuti urbani per mezzo di tecnologie attualmente in fase di sviluppo. L'uso del metanolo, che rivela eccellenti caratteristiche di combustione (bassa temperatura di fiamma, bassa luminosita', alta stabilita') se bruciato direttamente, e' particolarmente attraente nelle turbine a gas se parte dell'energia termica dei gas in uscita dalla turbina e' recuperata attraverso il *reforming* ("Chemically Recuperated Gas Turbine", $CRGT$). E' dimostrato che tale recupero di energia puó essere effettuato a basse temperature anche quando non e' attuabile la convenzionale rigenerazione termica.

Gli impianti $CRGT$ considerata la loro semplicita' possono essere adottati in applicazioni di piccola-media taglia e offrono comunque l'opportunita' di utilizzare il metanolo con elevati rendimenti.

Le possibili prestazioni degli impianti $CRGT$ alimentati con metanolo sono state qui sinteticamente illustrate sia per quanto riguarda le turbine a gas "heavy-duty", sia per le turbine di derivazione aeronautica. I risultati ottenuti mostrano che le prestazioni in termini di rendimento e lavoro specifico ottenibili sono talora confrontabili con quelle dei piu' complessi impianti combinati gas-vapore di media tecnologia. E' stato inoltre analizzato il "matching" termico tra i gas di scarico e la miscela acqua metanolo nel $reformer$, in seguito all'analisi sono stati individuati dei limiti per il rapporto molare acqua-metanolo e per il rapporto di compressione oltre i quali non e' conveniente "spingere" lo scambio termico.

Le considerazioni sopra esposte sono preliminari allo studio affrontato nei capitoli seguenti che riguardera' le caratteristiche della combustione e la previsione delle emissioni in combustori alimentati con combustibili di *reforming* del metanolo o piu' in generale prodotti dalla gassificazione di combustibili fossili.

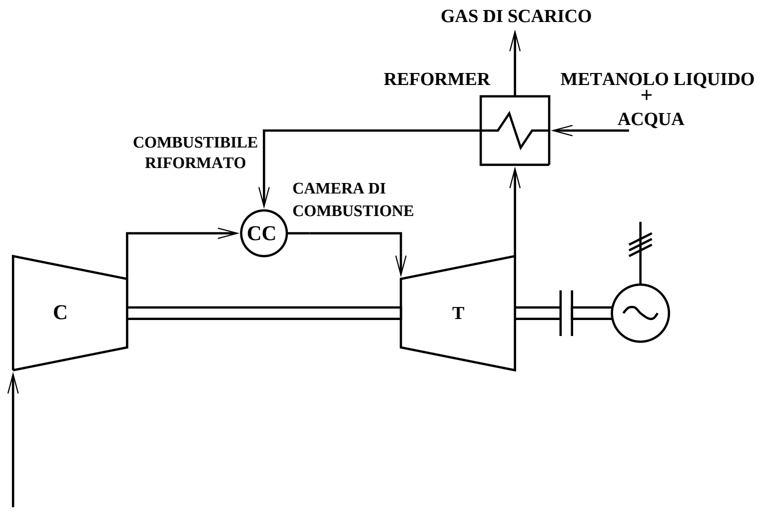

Figura 2.1: Configurazione dell'impianto di turbina a gas con recupero chimico ($CRGT$).

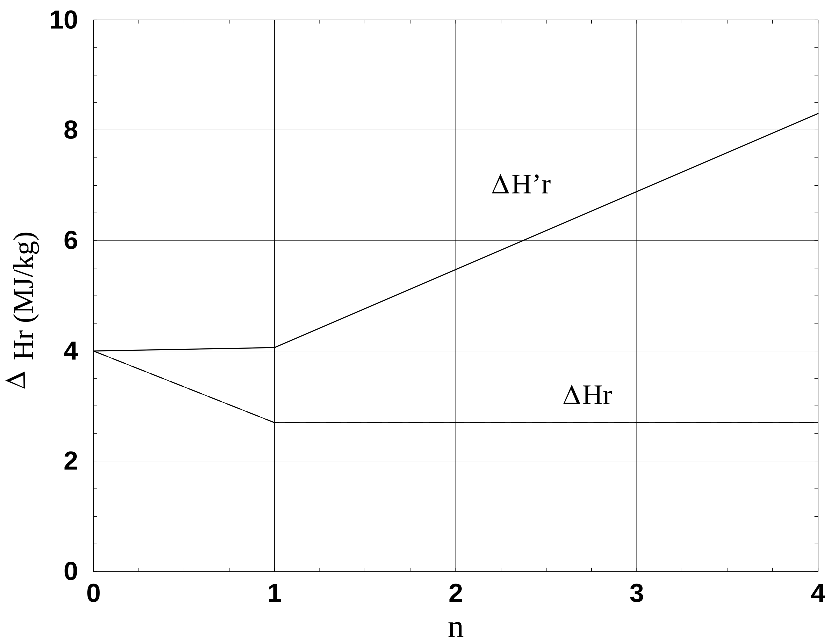

Figura 2.2: Variazione di energia chimica nel reforming del metanolo in funzione del rapporto molare acqua-metanolo,n.

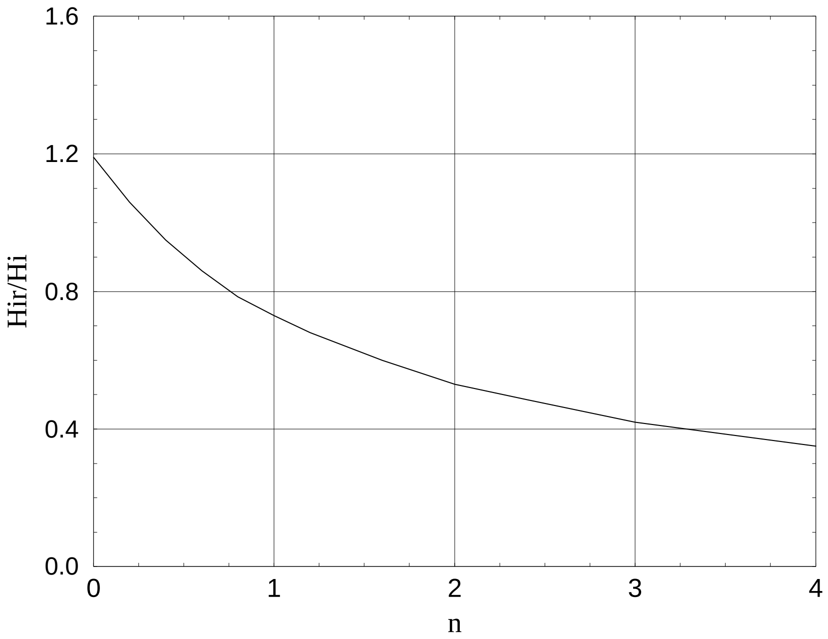

Figura 2.3: Variazione del potere calorifico inferiore nel reforming del metanolo in funzione del rapporto molare acqua-metanolo,n.

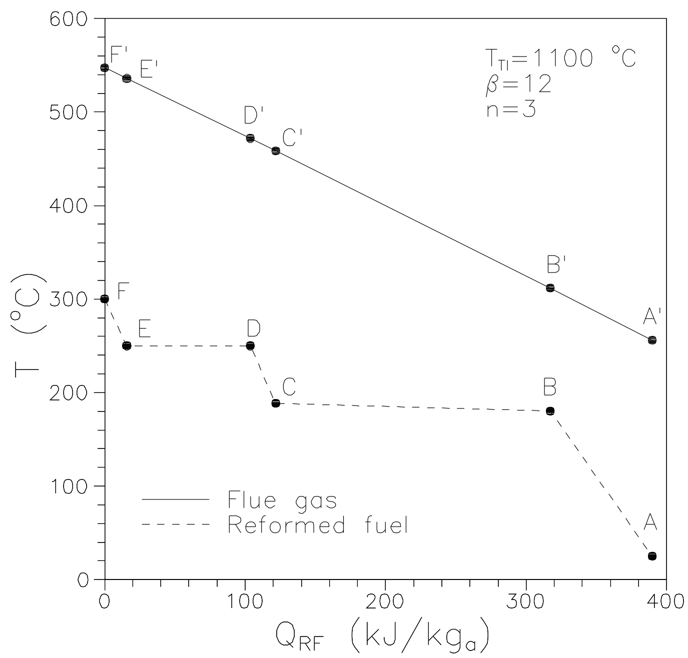

Figura 2.4: Piano temperatura-calore all'uscita della turbina tra il gas di scarico e la miscela acqua metanolo.

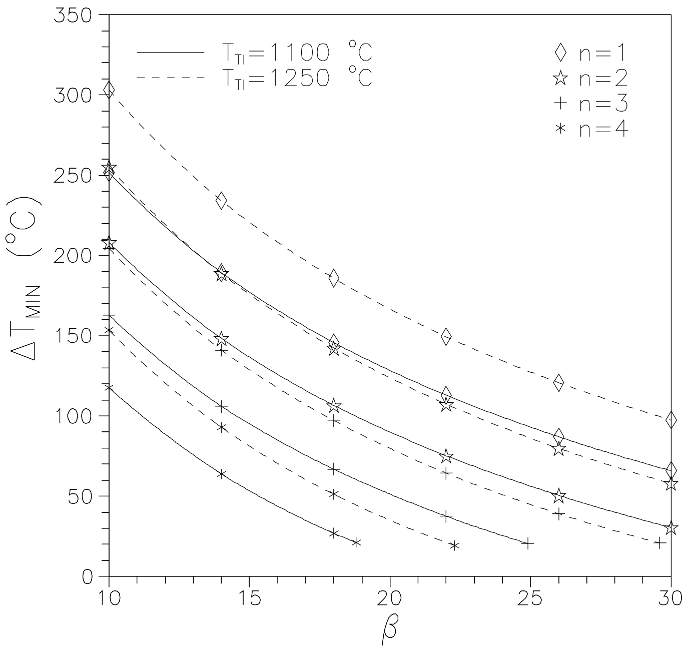

Figura 2.5: Differenza minima di temperatura nel reformer in funzione del rapporto di compressione.

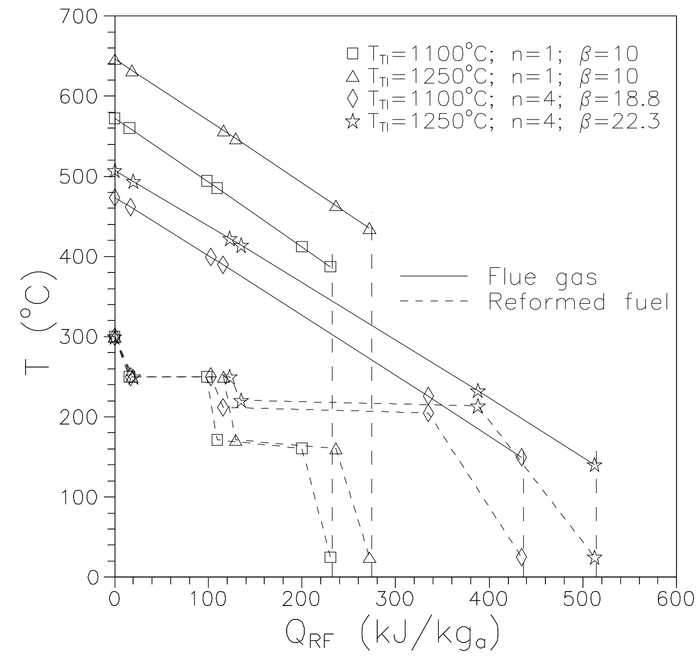

Figura 2.6: Piano temperatura-calore all'uscita della turbina, nel reformer, tra il gas di scarico e la miscela acqua-metanolo per diversi impianti $CRGT$.

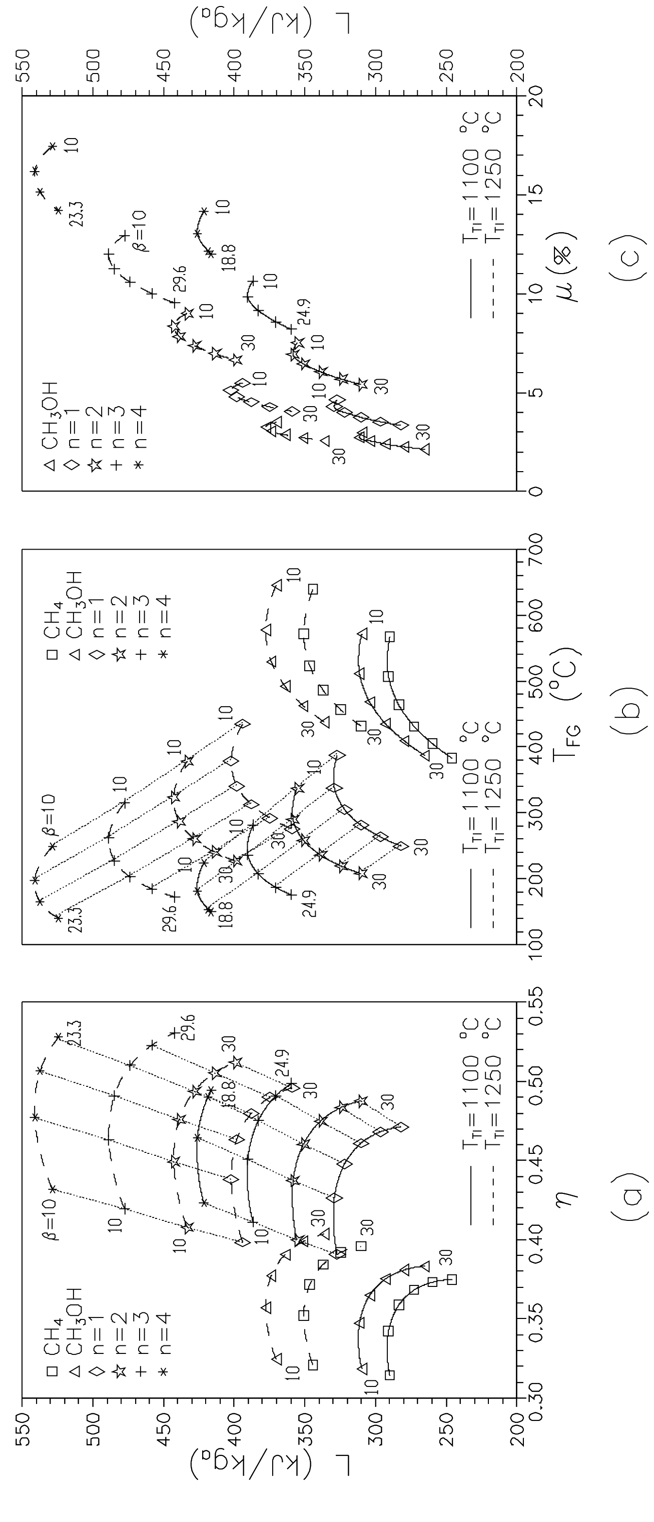

Figura 2.7: Il lavoro specifico degli impianti *CRGT*, in funzione del rendimento globale (a), della temperatura di uscita dal reformer (b) e dell'aumento di massa nella turbina (c).

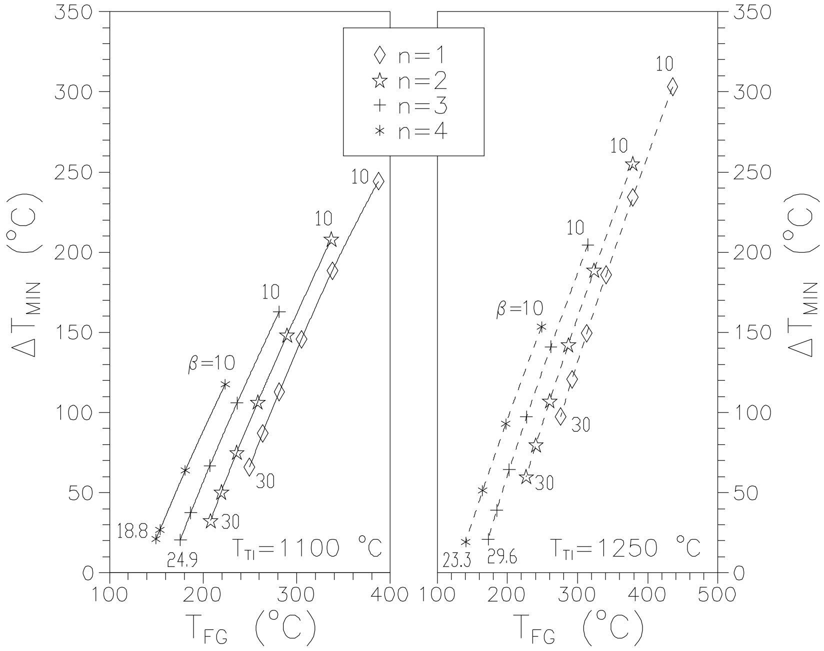

Figura 2.8: Differenza minima di temperatura nel reformer in funzione della temperatura dei gas all'uscita del reformer.

Capitolo 3

Modellistica della combustione turbolenta con metodi *pdf*

Sommario

In questo capitolo saranno riassunte le principali ipotesi, i modelli matematici e le equazioni utilizzate nel presente lavoro per simulare la combustione turbolenta in regime diffusivo. Verra' spiegato come la cinetica chimica sia stata introdotta nelle equazioni per flussi reattivi per mezzo i meccanismi ridotti di reazione ad un passo. Nei par.3.3.2-3.3.4 sono stati esposti i meccanismi di cinetica chimica ridotta impiegati nello studio delle miscele di reforming o piu' in generale delle miscele composte da H_2 e CO, delle miscele metano/aria e delle miscele metanolo/aria. Il modello di combustione che utilizza le *pdf* (proability density function) di forma presunta sara' presentato nel par. 3.4.

I modelli matematici esposti sono implementati nel codice TANIT [23]. Nel par.3.6 lo scrivente riassume quello che e' stato il contributo dato nel corso di questo lavoro allo sviluppo dei modelli di combustione nel codice citato.

3.1 Introduzione

Nello studio dei flussi reattivi il problema fluido meccanico e le reazioni chimiche sono intimamente connessi poiche', ad esempio, la turbolenza influenza la velocita' delle reazioni chimiche mentre il calore rilasciato associato alle reazioni chimiche altera la turbolenza.

I problemi relativi alla modellistica della combustione sono molteplici e richiedono differenti approcci a seconda del caso analizzato.

In questo studio il problema verra' circoscritto considerando la combustione di fluidi monofase (gas) in fiamme non premiscelate. In questo caso il combustibile e l'ossidante che partecipano alla combustione vengono immessi separatamente nella zona della camera di combustione in cui avvengono le reazioni chimiche. La diffusione delle specie chimiche mette a contatto il combustibile e l'ossidante a livello molecolare e fa si' che le reazioni chimiche avvengano nei punti in cui si verificano determinate condizioni termodinamiche.

Nei paragrafi seguenti verranno presentate le equazioni utilizzate per la soluzione di flussi turbolenti reattivi. La derivazione delle equazioni sara' omessa poiche' esiste una ampia bibliografia a riguardo [5, 35, 39].

3.2 Le equazioni per lo studio dei flussi turbolenti reagenti

3.2.1 Equazione di conservazione delle specie chimiche

L'equazione di conservazione della massa per la generica specie chimica j e' data da [35]:

$$\frac{\partial(\rho Y_j)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_j) = \nabla \cdot (\rho \mathcal{D}_j Y_j) + \omega_j \quad j = 1, ..., N_s \tag{3.1}$$

dove Y_j e' la frazione massica della specie j, ρ e' la densita', t il tempo, $\mathcal{D}_j$ e' il coefficiente di diffusione molecolare della j-esima specie nella miscela composta dalle specie rimanenti, ω_j e' il termine di sorgente chimica, N_s il numero di specie chimiche considerate. Nella citata espressione si e' tenuto conto della diffusione molecolare applicando la legge di Fick: il flusso di massa della specie A nella specie B per unita' di superficie $m"_A$ dovuto alla diffusione molecolare per una miscela formata da A e B e' proporzionale al gradiente della concentrazione della specie A moltiplicata il coefficiente di diffusione binario $\mathcal{D}_{\mathcal{AB}}$.

$$m"_A = \rho \mathcal{D}_{\mathcal{AB}} \frac{dY_A}{dx} \tag{3.2}$$

L'espressione del termine di sorgente chimica puo' essere ricavata considerando un generico set di reazioni chimiche nella notazione di Penner:

$$\sum_{j=1}^{N_s} \nu'_{ij} \Gamma_j = \sum_{j=1}^{N_s} \nu''_{ij} \Gamma_j, \quad i = 1, ..., N_r \tag{3.3}$$

dove ν'_{ij} sono i coefficienti stechiometrici della reazione, Γ_j e' la j-esima specie chimica, N_r il numero delle reazioni.
Il termine sorgente $(\omega_j[Kg/(m^3 \cdot s)])$ si puo' esprimere tramite la relazione:

$$\omega_j = W_j \sum_{i=1}^{N_r} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) \dot{\omega}_i \tag{3.4}$$

W_j e' il peso molecolare della j-esima specie chimica e $\dot{\omega}_i$ la velocita' della i-esima reazione la cui espressione in base alla legge di azione di massa e' data da:

$$\dot{\omega}_i = k_{f,i} \prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu'_{ij}} - k_{b,i} \prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu''_{ij}} \tag{3.5}$$

dove c_j e' la concentrazione molare (moli per unita' di volume) della specie j-esima, $k_{f,i}$ e $k_{b,i}$ le costanti di reazione di Arrhenius della reazione in avanti ed indietro,

$$k_{f,i} = A_{f,i} T^{a_{f,i}} exp(-E_{a_{f,i}}/(RT)) \tag{3.6}$$

$$k_{b,i} = A_{b,i} T^{a_{b,i}} exp(-E_{a_{b,i}}/(RT)) \tag{3.7}$$

dove T e' la temperatura, $A_{f,i}T^{a_{f,i}}$ e $A_{b,i}T^{a_{b,i}}$ sono i coefficienti preesponenziali, R e' la costante universale dei gas e $E_{a_{f,i}}$ e $E_{a_{b,i}}$ le energie di attivazione.

3.2.2 Equazione di continuita'

L'equazione di continuita' globale per la miscela che si ottiene sommando le N_s relazioni 3.1 non ha il termine di diffusione ne' il termine di sorgente chimica perche' le reazioni chimiche non producono o distruggono massa.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \tag{3.8}$$

$\mathbf{u}$ e' il vettore velocita'.

3.2.3 Equazione di conservazione della quantita' di moto

L'equazione di conservazione della quantita' di moto, trascurando l'effetto della forza di gravita' puo' essere scritta come [39]:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}\mathbf{u}) = \nabla \cdot \mathbf{T} \tag{3.9}$$

il tensore $\mathbf{T}$ descrive la variazione della quantita' di moto dovuta alle forze di pressione ed alle forze viscose,

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + 2\mu \left[\frac{\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T}{2} - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] \tag{3.10}$$

μ e' la viscosita' del fluido, p la pressione I il tensore unitario.

3.2.4 Equazione di conservazione della energia

L'equazione dell'energia puo' essere espressa in termini di entalpia statica della miscela $h = e + p/\rho$, dove e indica l'energia interna statica,

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = \frac{Dp}{Dt} - (\mathbf{q_c} + \mathbf{q_r} + \mathbf{q_{mol}}) + \mathbf{T} : \nabla \mathbf{u} \tag{3.11}$$

dove:

$\mathbf{q_c} = \nabla \cdot (-k\, \nabla T)$ e' il flusso di calore di conduzione;

$\mathbf{q_r}$ e' il flusso di calore per irraggiamento;

$\mathbf{q_{mol}} = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_s} \rho \mathcal{D}_j \nabla Y_j h_j \right)$ flusso di calore trasportato dalle specie,

$\mathbf{T} : \nabla \mathbf{u}$ e' il lavoro fatto dal tensore degli sforzi, o dissipazione viscosa.

Per le applicazioni studiate, combustione di combustibili gassosi in turbina a gas, si puo' ragionevolmente assumere che:

1. il termine Dp/Dt sia trascurabile in flussi a basso numero di Mach quali quelli presenti nella camere di combustione;

2. l'effetto della radiazione sia trascurabile, questa ipotesi e' accettabile per certi combustibili gassosi di interesse industriale in regime magro o non troppo vicino allo stechiometrico (caso tipico delle camere di combustione delle TG);

3. la produzione di calore per effetto della dissipazione viscosa sia trascurabile rispetto al calore rilasciato dalla combustione;

4. ipotesi di pareti della c.c. adiabatiche e non catalitiche; l'ipotesi di adiabaticita' e' verosimile nelle attuali T.G. in cui i tempi di residenza sono bassi ed il calore perduto attraverso le pareti risulta essere inferiore all'1% del calore di combustione (vedi Appendice A);

5. il coefficiente di diffusione molecolare sia uguale per tutte le specie chimiche $\mathcal{D}_j = \mathcal{D}$;

6. il numero di Lewis sia unitario cioe' $Le = \rho\mathcal{D}/(K/C_p) = 1$ dove $C_p = \sum_{j=1}^{NS} Y_j C_{p,j}$ è il calore specifico globale della miscela, K e' il coefficiente di scambio termico per conduzione della miscela. Questa ipotesi implica che la diffusivita' molecolare sia uguale alla diffusivita' termica.

L'equazione di conservazione dell'entalpia assume allora la forma:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = \nabla \cdot (\rho \mathcal{D} \nabla h) \tag{3.12}$$

3.2.5 L'equazione di stato

L'equazione di stato della miscela e'

$$p = \rho RT \sum_{j=1}^{N_s} \frac{Y_j}{W_j} \tag{3.13}$$

R e' la costante universale dei gas e W_j e' il peso molecolare della specie j presente nella miscela.

3.2.6 La frazione di miscela come scalare conservato

Nel presente lavoro sono state considerate fiamme non premiscelate, in questo caso il combustibile e l'ossidante vengono iniettati separatamente in camera di combustione.

E' possibile introdurre il concetto di scalare conservato. Si definisce scalare conservato ogni proprieta' scalare che e' conservata nel campo fluidodinamico. Per esempio le frazioni massiche degli elementi sono scalari conservati perche' non vengono create ne' distrutte dalle reazioni chimiche, in ogni punto possono essere alterate dal miscelamento. La frazione massica dell'elemento Z_i e' definita come il rapporto tra la massa dell'elemento e la massa totale:

$$Z_i = \sum_{j=1}^{NS} a_{i,j} \frac{W_i^{(e)}}{W_j} Y_j, \qquad i = 1, ...NE \tag{3.14}$$

dove a_{ij} e' il numero di atomi dell'elemento i nella specie j, $W_i^{(e)}$ e' il peso atomico dell'elemento i, NS il numero di specie e NE il numero di elementi presenti nella miscela.

Se si considera un sistema formato da un flusso di combustibile e da uno di ossidante si puo' definire la frazione di miscela f come

$$f = \frac{Z_i - Z_{i,ox}}{Z_{i,f} - Z_{i,ox}} \tag{3.15}$$

$Z_{i,f}$ e' la frazione massica dell'elemento i nel combustibile e $Z_{i,ox}$ e' la frazione massica dell'elemento nell'ossidante. Si puo' dimostrare [62] che, se il coefficiente di diffusivita' e' uguale per tutti gli elementi questa quantita' e' indipendente dalla scelta dell'elemento i usato per la sua definizione. Il vantaggio di questa definizione e' che le frazioni massiche sono univocamente determinate nota la frazione di miscela f ($Y_j = Y_j(f)$) dalle 3.14, 3.15. Inoltre l'equazione di conservazione di f ha termine sorgente nullo.
Riscrivendo la 3.15 come:

$$Z_i = fZ_{i,f} + (1 - f)Z_{i,ox} \tag{3.16}$$

appare chiaro come $fZ_{i,f}$ sia la frazione massica dell'elemento i presente nel combustibile mentre la massa totale di combustibile e':

$$\sum_{i=1}^{NE} fZ_{i,f} = f \sum_{i=1}^{NE} Z_{i,f} = f \cdot 1 = f \tag{3.17}$$

percio' la frazione di miscela f puo' essere vista come il rapporto tra la massa che ha origine dal flusso di combustibile diviso la massa totale della miscela

Nel combustibile $f = 1$ e nell'ossidante $f = 0$. Con il mescolamento f assume i valori compresi tra zero ed uno.
Se si assume che l'energia si diffonde con la stessa velocita' di diffusione delle specie cioe' $Le = \lambda/(\mathcal{D}\rho c_p) = 1$ (λ e' la conduttivita' termica, c_p e' il calore specifico a pressione costante), tenendo conto dell'assunzione di adiabaticita' delle pareti della c.c., il campo di entalpia come quello della temperatura puo' essere descritto da f tramite la relazione

$$f = \frac{Z_i - Z_{i,0x}}{Z_{i,f} - Z_{i,ox}} = \frac{h_i - h_{i,ox}}{h_{i,f} - h_{i,ox}} \tag{3.18}$$

con l'ulteriore ipotesi di equilibrio per le reazioni chimiche tutte le variabili termochimiche (temperatura, concentrazione delle specie e densita') sono univocamente determinate una volta nota la frazione di miscela e la pressione

$$T = T(f); \qquad Y_j = Y_j(f); \qquad \rho = \rho(f) \tag{3.19}$$

Al posto delle equazioni di conservazione dell'entalpia e della massa degli elementi puo' essere quindi considerata l'equazione di conservazione per la frazione di miscela:

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} f) = \nabla \cdot (\rho \mathcal{D} \nabla f) \tag{3.20}$$

3.2.7 Flussi reagenti in regime turbolento

Il moto turbolento si differenzia da quello laminare per le rapide fluttuazioni di velocita' che portano a fluttuazioni della temperatura, della densita' e della composizione. Teoricamente le equazioni di Navier-Stokes per flussi turbolenti potrebbero essere risolte cosi' come quelle per flussi in regime laminare. In pratica cio' e' impossibile perche' l'onere computazionale richiesto e' enorme. Infatti i flussi turbolenti presentano caratteristiche spaziali e temporali distribuite su un ampio spettro. Dalla teoria di Kolmogorov sulla turbolenza si deduce che il rapporto tra la piu' piccola (l_K) e la piu' grande (l) scala (generalmente la dimensione caratteristica del dominio dove evolve il flusso) e' dell'ordine di $Re^{3/4}$ ($l/l_K = Re^{3/4}$).

Se si considera una camera di combustione di lunghezza caratteristica (diametro) $l \sim 0.2m$ e $Re \sim 10^5$, valori tipici in un combustore di derivazione aeronautica, si avra' $l_k \sim 9 \cdot 10^{-5}$ e la griglia computazionale che permette di risolvere anche le scale piu' piccole sara' composta da almeno $0.2/(9 \cdot 10^{-5}) = 5.6 \cdot 10^3$ nodi in una direzione. In un dominio tridimensionale significa avere una griglia composta da circa $1.7 \cdot 10^{11}$ celle. Questo supera le capacita' computazionali di ogni calcolatore esistente.

Per eliminare la necessita' di risolvere le scale piu' fini si risolvono, come noto, le equazioni di conservazione per grandezze medie anziche' istantanee.

Nello studio della combustione turbolenta le equazioni di conservazione descritte in precedenza dovranno percio' essere mediate nel tempo. Ci si riferira' a medie Favre cioe' medie ponderate con la massa, che presentano alcuni vantaggi rispetto alle medie temporali (medie Reynolds). D'ora in avanti la grandezza mediata secondo Favre sara' indicata con una "tilde". La grandezza generica ϕ sara' decomposta in una parte stazionaria $\tilde{\phi}$ ed una fluttuante ϕ'':

$$\phi = \frac{\overline{\rho \phi}}{\bar{\rho}} + \phi'' = \tilde{\phi} + \phi'' \tag{3.21}$$

3.2.8 Equazioni di conservazione mediate

L'operazione di media genera termini del tipo $\bar{\rho}\widetilde{\mathbf{u}''\phi''}$ che devono essere modellati. Di seguito saranno presentate le equazioni mediate nella loro forma finale dopo cioe' che le correlazioni di cui sopra sono state modellate. I procedimenti per l'ottenimento di tali equazioni sono riportate in [5, 39].
L'equazione di continuita' diventa per turbolenza stazionaria:

$$\frac{\partial \overline{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\, \tilde{\mathbf{u}}) = 0 \tag{3.22}$$

$$\tag{3.23}$$

L'equazione della quantita' di moto:

$$\frac{\partial(\overline{\rho}\tilde{\mathbf{u}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\, \tilde{\mathbf{u}}\, \tilde{\mathbf{u}}) = -\nabla \cdot \left(\overline{p} - \frac{2}{3}\overline{\rho}\, k\right)\mathbf{I}$$

$$+\nabla \cdot \left[2(\mu + \mu_t)\left(\frac{\nabla\tilde{\mathbf{u}} + (\nabla\tilde{\mathbf{u}})^T}{2} - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}})\,\mathbf{I}\right)\right] \tag{3.24}$$

dove k e' l'energia cinetica turbolenta, μ_t e' la viscosita' turbolenta.
L'equazione dello scalare f

$$\frac{\partial(\overline{\rho}\tilde{f})}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\, \tilde{\mathbf{u}}\, \tilde{f}) = \nabla \cdot \left[\left(\frac{\mu}{Sc} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\tilde{f}\right] \tag{3.25}$$

Sc e' il numero di Schmidt $Sc = \mu/\rho\mathcal{D}$.

Il trasporto turbolento e' stato qui' modellato utilizzando l'ipotesi di Prandtl-Boussinesq e il modello $k-\epsilon$ per la viscosita' turbolenta. Si dovranno quindi risolvere l'equazione di trasporto per l'energia cinetica turbolenta e l'equazione di trasporto per la velocita' di dissipazione.
L'equazione di conservazione della energia cinetica turbolenta k

$$\frac{\partial(\overline{\rho}\, k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\, \tilde{\mathbf{u}}\, k) - \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\mathrm{Pr}_k}\nabla k\right) = \mu_t\, \mathcal{S}_1 - \frac{2}{3}\mathcal{S}_2\, \overline{\rho}\, k - \overline{\rho}\,\epsilon \tag{3.26}$$

Pr_k e' il numero di Prandtl $\mathrm{Pr}_k = C_p\mu/k$ dove C_p e' il calore specifico della miscela;

$$S_1 = \left[\nabla\tilde{\mathbf{u}} + (\nabla\tilde{\mathbf{u}})^T\right] - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}})^2 \tag{3.27}$$

$$S_2 = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}} \tag{3.28}$$

L'equazione della velocita' di dissipazione ϵ

$$\nabla \cdot (\overline{\rho}\, \tilde{\mathbf{u}}\, \epsilon) - \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_\epsilon} \nabla \epsilon \right) = C_{\epsilon_1} \frac{\epsilon}{k} \left(\mu_t \mathcal{S}_1 - \frac{2}{3} \mathcal{S}_2\, \overline{\rho}\, k \right) - C_{\epsilon_2}\, \overline{\rho}\, \frac{\epsilon^2}{k} \tag{3.29}$$

dove le costanti $C_{\epsilon_1} = 1.44$, $C_{\epsilon_2} = 1.92$ e $Pr_\epsilon = 1.3$

3.3 Meccanismi ridotti di reazione

E' stato detto nel paragrafo precedente che l'operazione di media delle equazioni di conservazione crea delle incognite aggiuntive che vanno risolte individuando una relazione che le leghi alle grandezze note (problema della chiusura). Tale problema e' di ardua soluzione quando si tratta della chiusura del termine sorgente delle specie chimiche. Infatti a causa della forte non linearita' tra la temperatura T e la velocita' di reazione ω_f, $\overline{\omega_f(T)}$ e' in genere molto diverso da $\omega_f(\overline{T})$ Si puo' pensare allora di sostituire la temperatura istantanea T con la somma tra la temperatura media piu' la sua fluttuazione ($T = \bar{T} + T'$) ed espandere in serie di Taylor l'espressione della velocita' di reazione. Se per esempio si considera una reazione bimolecolare del tipo $[A] + [B] \rightleftharpoons [C]$ la sua velocita' di reazione nella forma di Arrhenius e': $\omega_f = exp(T_a/T)[A][B]$, dove T_a indica la temperatura di attivazione.

La velocita' di reazione "media" se si decompone T in $\bar{T}$ e T' sara' allora espressa (sviluppando in serie di Taylor fino al secondo ordine):

$$\overline{\omega_f} = e^{-T_a/\bar{T}} [\bar{A}][\bar{B}] \left[1 + \left(\frac{T_a^2}{\bar{T}^2} - 2\frac{T_a}{\bar{T}} \right) \frac{\overline{T'^2}}{\bar{T}^2} + \frac{T_a}{\bar{T}} \left(\frac{\overline{T'[A]'}}{\overline{T}[\overline{A}]} + \frac{\overline{T'[B]'}}{\overline{T}[\overline{B}]} \right) + \ldots \right] \tag{3.30}$$

dove i puntini indicano i termini di ordine superiore. Considerato che nei problemi di combustione il rapporto $T_a/\bar{T}$ e' elevato non e' possibile approssimare la media del termine sorgente se non si considerano le correlazioni sino al ventesimo ordine! [35]. Se si aggiunge che in combustione si possono avere anche piu' di 60 specie chimiche si comprende come il numero delle correlazioni da modellare diventerebbe proibitivo. E' quindi necessario trovare degli accorgimenti che permettano di ridurre il numero dei parametri chimici indipendenti.

Se si confrontano i tempi caratteristici delle reazioni chimiche con i tempi del trasporto convettivo e diffusivo turbolento nella combustione si nota [38] che generalmente le reazioni veloci a due corpi hanno tempi caratteristici molto inferiori ai fenomeni fisici di trasporto e quindi possono essere considerate istantanee. Le reazioni di ricombinazione dei radicali hanno invece tempi simili a quelli dei fenomeni fisici di trasporto ($10^{-5}s \div 10^{-3}s$) mentre il meccanismo di formazione dell'NO e' di regola piu' lento dei fenomeni di trasporto. E' quindi conveniente assumere l'ipotesi di equilibrio parziale per le reazioni veloci.

Nell'ipotesi di equilibrio parziale per la reazione iesima la velocita' di reazione in avanti e' uguale alla velocita' all'indietro, cio' si esprime analiticamente con $\omega_i = 0$. Dalla relazione 3.5 deriva:

$$\frac{\prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu''_{ij}}}{\prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu'_{ij}}} = \frac{k_{f,i}(T)}{k_{b,i}(T)} = K_{c,i}(T) \tag{3.31}$$

dove $K_{c,i}(T)$ e' la costante di equilibrio termochimico. Se si considerasse l'ipotesi di equilibrio parziale per $N_s - N_e$ reazioni (N_e e' il numero di elementi chimici) sarebbe possibile determinare le concentrazioni delle N_s specie chimiche Y senza risolvere le N_s equazioni di conservazione, utilizzando la 3.31 e la relazione che lega la frazione massica delle specie Z e lo scalare conservato. Assumere l'equilibrio parziale per tutte le reazioni significa dire che i tempi caratteristici della chimica sono molto piu' brevi delle scale temporali dei fenomeni fisici.

Ma assumere l'equilibrio parziale per tutte le reazioni e' poco realistico nei problemi di combustione.

L'idea dei meccanismi ridotti e' quella di assumere l'equilibrio parziale solo per le reazioni veloci tenendo invece conto della cinetica delle reazioni lente. Il contributo delle reazioni lente tende pero' a sbilanciare l'equilibrio parziale stimolando le reazioni veloci. Il contributo di queste reazioni non e' quindi nullo ma sara' legato alla velocita' delle reazioni lente.

Nei paragrafi seguenti sara' illustrato il procedimento analitico che consente di individuare combinazioni lineari delle specie chimiche i cui termini sorgente nelle equazioni di conservazione non e' influenzato dalle reazioni veloci.

3.3.1 L'espressione analitica della velocita' di reazione di un meccanismo ridotto

Esprimiamo il set di reazioni chimiche nella notazione di Penner

$$\sum_{j=1}^{N_s} \nu'_{ij}\,\Gamma_j \rightleftharpoons \sum_{j=1}^{N_s} \nu''_{ij}\,\Gamma_j, \qquad i = 1, 2, ..., N_r \tag{3.32}$$

in forma matriciale

$$[Q] \cdot \{\Gamma\} = 0 \tag{3.33}$$

$[Q] \equiv [N_r \times N_s]$; matrice dei coefficienti stechiometrici del meccanismo dettagliato di reazione: $Q_{ij} = \nu'_{ij} - \nu''_{ij}$

$\{\Gamma\} \equiv \{N_s\}$; vettore delle N_s specie.

Il generico contributo delle reazioni chimiche alla formazione della j-esima specie in $(mole/(m^3 s))$ sara'

$$\omega_j^c = \frac{\dot{\omega}_j}{W_j} = \sum_{j=1}^{N_r} \left(\nu''_{ij} - \nu'_{ij}\right) \dot{\omega}_i \tag{3.34}$$

e, in forma vettoriale,

$$\omega^c = -[Q]^T \cdot \dot{\omega} \tag{3.35}$$

Si definiscono:
Γ_S il vettore delle S specie la cui concentrazione viene determinata dalle S relazioni di equilibrio);

Γ_N il vettore delle N specie restanti;

I_S il vettore che individua le posizioni delle S specie nel vettore Γ delle N_S specie complessive:

$$\Gamma_S(j) = \Gamma\left(I_S(j)\right) j = 1, .., S$$

I_N vettore che individua le N specie:

$$\Gamma_N(j) = \Gamma\left(I_N(j)\right) j = 1, .., N.$$

$I_{r,S}$ vettore che individua S reazioni di equilibrio parziale;

$I_{r,L}$ vettore che individua le L reazioni lente;

$\dot{\omega}_S$ vettore delle velocita' di reazione delle S reazioni veloci;

$\dot{\omega}_L$ vettore delle velocita' di reazione delle L reazioni lente.

In base alle precedenti notazioni il meccanismo dettagliato (3.32) di reazione puo' essere diviso nella parte contenente le reazioni lente ed in quella contenente le veloci separando le specie S da quelle N:

$$\begin{array}{rcll}
\overbrace{\sum_{j=1}^{S} Q(I_{r,S}(i), I_S(j))\, \Gamma_S(j)}^{\text{specie } S} & = & \overbrace{-\sum_{k=1}^{N} Q(I_{r,S}(i), I_N(k))\, \Gamma_N(k)}^{\text{specie } N} & i = 1, .., S \text{ (Reaz. veloci)} \\
\underbrace{\sum_{j=1}^{S} Q(I_{r,L}(i), I_S(j))\, \Gamma_S(j)} & = & \underbrace{-\sum_{k=1}^{N} Q(I_{r,L}(i), I_N(k))\, \Gamma_N(k)} & i = 1, .., L \text{ (Reaz. lente.)}
\end{array}$$

Questa espressione puo' essere scritta in forma matriciale:

$$[A] \cdot \{\Gamma_S\} = [B] \cdot \{\Gamma_N\} \tag{3.36}$$

$$[C] \cdot \{\Gamma_S\} = [D] \cdot \{\Gamma_N\} \tag{3.37}$$

dove le dimensioni delle matrici sono: $[A] : S \times S$, $[B] : S \times N$, $[C] : L \times S$, $[D] : L \times N$.
Si assume:

$$\{c_N^*\} = \{c_N\} + [H] \cdot \{c_S\} \tag{3.38}$$

come combinazione lineare tra le concentrazioni di specie fittizie c_N^* e le concentrazioni delle specie N ed S. La matrice $[H] : N \times S$ deve essere determinata.
Dalle (3.36) e (3.37), in analogia con Eq. (3.35),

$$\omega_N = [B]^T \cdot \{\dot{\omega}_S\} + [D]^T \cdot \{\dot{\omega}_L\} \tag{3.39}$$

$$\omega_S = -[A]^T \cdot \{\dot{\omega}_S\} - [C]^T \cdot \{\dot{\omega}_L\} \tag{3.40}$$

I termini sorgente delle combinazioni lineari (3.38) saranno allora:

$$\{\omega_N^*\} = [B]^T \cdot \{\dot{\omega}_S\} + [D]^T \cdot \{\dot{\omega}_L\} - [H] \cdot \Big([A]^T \cdot \{\dot{\omega}_S\} + [C]^T \cdot \{\dot{\omega}_L\}\Big) \tag{3.41}$$

che puo' essere riscritta come:

$$\{\omega_N^*\} = \Big([B]^T - [H] \cdot [A]^T\Big) \cdot \{\dot{\omega}_S\} + \Big([D]^T - [H] \cdot [C]^T\Big) \cdot \{\dot{\omega}_L\} \tag{3.42}$$

la condizione per cui $\{\omega_N^*\}$ sia indipendente dalle reazioni veloci e':

$$[B]^T - [H] \cdot [A]^T = 0 \tag{3.43}$$

quindi

$$[H] = ([A]^{-1} \cdot [B])^T \tag{3.44}$$

da cui si deduce che condizione necessaria per l'esistenza di specie "fittizie" e' che le reazioni S nelle specie Γ_S siano linearmente indipendenti $\Rightarrow [A^{-1}] \neq 0$. Sostituendo la (3.44) nella (3.42) si otterra'

$$\{\omega_N^*\} = \Big([D]^T - ([A]^{-1} \cdot [B])^T \cdot [C]^T\Big) \cdot \{\dot{\omega}_L\} \tag{3.45}$$

il termine sorgente $\{\dot{\omega}_L\}$ si puo' esprimere in funzione delle variabili combinate tramite le relazioni (3.31) e le (3.38).
Il meccanismo ridotto di reazione e':

$$-\Big([D]-[C]\cdot[H]^T\Big)\cdot\{\Gamma_N^*\}=0 \tag{3.46}$$

La precedente espressione rappresenta le L reazioni "fittizie" tra le Γ_L variabili combinate il cui termine sorgente espresso dalla (3.45) e' indipendente dalle S reazioni assunte in equilibrio. In questo modo il numero di equazioni di trasporto indipendenti e' stato ridotto di S.
Se si divide nella (3.38) ambo i membri per la densita' si ottiene la relazione che lega il numero di moli per unita' di massa della specie fittizia (n_j) con le specie primitive:

$$\{n_N^*\}=\{n_N\}+[H]\cdot\{n_S\} \tag{3.47}$$

L'equazione di conservazione per n_N^* sara' (C3):

$$\frac{\partial(\rho\, n_j^*)}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\,\mathbf{u}\,n_j^*)=\nabla\cdot(\rho\,\mathcal{D}\,\nabla n_j^*)+\omega_j^*, \qquad j=1,...,n \tag{3.48}$$

dove il termine sorgente ω_j^* e' dato dalla (3.45).

3.3.2 Meccanismo ridotto per miscele CO, H_2 in aria

Il modello esposto e' stato adottato [32, 5, 16] per lo studio di fiamme di combustione di miscele $H2/CO$.

Questo meccanismo e' stato applicato in questa sede per miscele combustibili derivate da processi di gassificazione (di combustibili fossili, biomasse, ecc.) e di reforming (idrocarburi leggeri, idrocarburi ossigenati, ecc.). Tali miscele, come si vedra' in seguito, sono formate da diverse specie chimiche ma le specie "reagenti" nel combustibile sono essenzialmente H_2 e CO come spiegato in 2.1.

Il meccanismo che descrive le reazioni di combustione per miscele $H2/CO$ in aria puo' essere approssimato con:

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
H & + & O_2 & & & \rightleftharpoons & OH & + & O & & (R1) \\
O & + & H_2 & & & \rightleftharpoons & OH & + & H & & (R2) \\
H_2 & + & OH & & & \rightleftharpoons & H_2O & + & H & & (R3) \\
CO & + & OH & & & \rightleftharpoons & CO_2 & + & H & & (R4) \\
H & + & OH & + & M & \rightleftharpoons & H_2O & + & M & & (R5) \\
H & + & O & + & M & \rightleftharpoons & OH & + & M & & (R6) \\
O & + & O & + & M & \rightleftharpoons & O_2 & + & M & & (R7) \\
H & + & H & + & M & \rightleftharpoons & H_2 & + & M & & (R8) \\
CO & + & O & + & M & \rightleftharpoons & CO_2 & + & M & & (R9) \\
OH & + & OH & & & \rightleftharpoons & H_2O & + & O & & (R10) \\
N_2 & + & O & & & \rightleftharpoons & NO & + & N & & (R11) \\
O_2 & + & N & & & \rightleftharpoons & NO & + & O & & (R12)
\end{array}
\tag{3.49}
$$

Dove con M si e' indicato il "terzo corpo" necessario per catalizzare le reazioni di ricombinazione.

Le reazioni R11 ed R12 sono state aggiunte nel presente lavoro al meccanismo adottato da Janica [32] per studiare le emissioni di NO. Si noti che si puo' eliminare la razione R10 dal meccanismo in quanto e' combinazione lineare della R2 ed R3 ($R10 = R3 - R2$), tale semplificazione e' possibile in quanto le tre reazioni citate vengono considerate "veloci".
Il meccanismo considerato sara' allora costituito dalle prime 9 reazioni oltre le due che includono l'NO.

Nel presente meccanismo si hanno 11 specie ($N_S = 10$) 4 elementi chimici ($N_e = 4$, cioe' H, O, C, N) e 11 reazioni ($N_R = 11$). Poiche' si vuole ridurre tale schema in modo da dover risolvere solo una equazione di trasporto per le specie chimiche si assumeranno sei reazioni in equilibrio parziale

$$N_{R,eq} = N_S - N_e - 1 = 6 \tag{3.50}$$

Si considerano le prime quattro reazioni e le ultime due in equilibrio parziale.
Studi effettuati [32] in fiamme premiscelate ad elevata temperatura dimostrano che le prime quattro reazioni si possono ritenere in equilibrio parziale per temperature maggiori di $1200K$. La reazione (R4) invece e' piu' lenta e puo' considerarsi in equilibrio solo a temperature piu' elevate (oltre 1500K [60], oltre 1800 K [16]). Questo schema sarebbe quindi da applicare soltanto alle elevate temperature. Il fatto di utilizzarlo per lo studio della combustione per diffusione nelle turbine a gas dove il range di temperatura e' ampio costituisce comunque una approssimazione. Bisognerebbe infatti considerare la cinetica della ossidazione del CO per poter meglio stimare la sua formazione alle basse temperature. Considerare le reazioni (R11) ed (R12) in equilibrio parziale cioe' veloci non e' corretto in quanto sono generalmente piu' lente dei fenomeni di trasporto fisico. Bisogna quindi considerare le velocita' di

reazione della R11 e R12 come in effetti si e' stato fatto nel presente lavoro e sara' illustrato nel cap.3.8. Tali reazioni sono state incluse esclusivamente per determinare l'ossido di azoto al'equilibrio e l'N_2. Queste grandezze verranno utilizzate per il calcolo del termine di produzione dell'NO (cap.3.8).

Seguendo il procedimento esposto nel precedente paragrafo si indicano 6 specie che saranno determinate tramite le relazioni di equilibrio parziale.

$$\{\Gamma_S\}^T = \{O, OH, H, CO, NO, N\} \tag{3.51}$$

quindi

$$\{\Gamma_N\}^T = \{CO_2, O_2, H_2, H_2O, N_2\} \tag{3.52}$$

Il meccanismo dettagliato (3.49) si puo' scrivere come (3.36, 3.37)

$$\begin{array}{llllllllllll}
-1O & -1OH & +1H & +0CO & +0NO & +0N = & +0CO_2 & -1O_2 & +0H_2 & +0H_2O & +0N_2 \\
1O & -1OH & -1H & +0CO & +0NO & +0N = & 0CO_2 & +0O_2 & -1H_2 & +0H_2O & +0N_2 \\
0O & +1OH & -1H & +0CO & +0NO & +0N = & 0CO_2 & +0O_2 & -1H_2 & +1H_2O & +0N_2 \\
0O & +1OH & -1H & +1CO & +0NO & +0N = & 1CO_2 & +0O_2 & +0H_2 & +0H_2O & +0N_2 \\
1O & +0OH & +0H & +0CO & -1NO & -1N = & 0CO_2 & +0O_2 & +0H_2 & +0H_2O & -1N_2 \\
-1O & +0OH & +0H & +0CO & -1NO & +1N = & 0CO_2 & -1O_2 & +0H_2 & +0H_2O & +0N_2
\end{array}$$

da cui si deducono la matrice $[A]$ e $[B]$

$$\begin{array}{llllllllllll}
0O & +1OH & +1H & +0CO & +0NO & +0N = & 0CO_2 & +0O_2 & +0H_2 & +1H_2O & +0N_2 \\
1O & -1OH & +1H & +0CO & +0NO & +0N = & 0CO_2 & +0O_2 & +0H_2 & +0H_2O & +0N_2 \\
2O & +0OH & +0H & +0CO & +0NO & +0N = & 0CO_2 & +1O_2 & +0H_2 & +0H_2O & +0N_2 \\
0O & +0OH & +2H & +0CO & +0NO & +0N = & 0CO_2 & +0O_2 & +1H_2 & +0H_2O & +0N_2 \\
1O & +0OH & +0H & +1CO & +0NO & +0N = & 1CO_2 & +0O_2 & +0H_2 & +0H_2O & +0N_2
\end{array}$$

che individua le matrici $[C]$ e $[D]$
La matrice $[H]$ sara':

$$[H] = \left([A]^{-1}[B]\right)^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

Si ottengono le variabili combinate:

(3.47)

$$
\begin{aligned}
n^*_{CO_2} &= n_{CO_2} + n_{CO} && (3.53)\\
n^*_{O_2} &= n_{O_2} + n_O + \frac{1}{2}n_{OH} + \frac{1}{2}n_H + \frac{1}{2}n_{CO} + \frac{1}{2}n_{NO} + \frac{1}{2}n_N && (3.54)\\
n^*_{H_2} &= n_{H_2} + n_O + \frac{1}{2}n_{OH} + \frac{3}{2}n_H + n_{CO} + n_N && (3.55)\\
n^*_{H_2O} &= n_{H_2O} - n_O - n_H - n_{CO} - n_N && (3.56)\\
n^*_{N_2} &= n_{N_2} + \frac{1}{2}n_{NO} + \frac{1}{2}n_N && (3.57)
\end{aligned}
$$

Il meccanismo ridotto e':

$$2\, H_2^* + O_2^* \rightleftharpoons 2\, H_2O^* \tag{3.58}$$

I termini sorgente delle specie "fittizie" saranno:

$$
\left\{ \begin{array}{c} \omega^*_{CO_2} \\ \omega^*_{O_2} \\ \omega^*_{H_2} \\ \omega^*_{H_2O} \end{array} \right\} = \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -2 & -2 & -2 & -2 & -2 \\ 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \dot\omega_{R5} \\ \dot\omega_{R6} \\ \dot\omega_{R7} \\ \dot\omega_{R8} \\ \dot\omega_{R9} \end{array} \right\}
$$

Considerato che per la (3.50) il numero di variabili combinate necessarie per la determinazione della composizione termochimica e' pari ad uno scegliamo H_2^* come variabile combinata indipendente. L'espressione del termine sorgente di H_2^* risulta quindi:

$$\omega^*_{H_2} = -(2\dot\omega_{R5} + 2\dot\omega_{R6} + 2\dot\omega_{R7} + 2\dot\omega_{R8} + 2\dot\omega_{R9}) \tag{3.59}$$

Allo scopo di normalizzare la variabile combinata scelta e' necessario individuare i valori massimo e minimo che questa puo' assumere. Se si considera l'espressione del meccanismo ridotto di reazione (3.58), considerato che le reazioni in equilibrio parziale non danno contributo alla (3.56) si deduce che il massimo di $n^*_{H_2}$ si ottiene se le reazioni di ricombinazione sono "congelate" cioe' la $R5$, $R6$, $R7$ sono spostate a sinistra. Il massimo risulta pari a quello di miscelamento freddo aria combustibile:

$$(n^*_{H_2})_{max} = f[(n_{H_2})_{inlet} + (n_{CO})_{inlet}] \tag{3.60}$$

Il valore minimo si avra' all'equilibrio e verra' calcolato utilizzando il programma di Gordon e Mc Bride [26] che calcola la composizione delle miscela all'equilibrio mediante la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.

$$(n^*_{H_2})_{min} = (n^*_{H_2})_{eq} \tag{3.61}$$

Si definisce la variabile cinetica di progresso r come:

$$r = \frac{n^* - n^*_{max}}{n^*_{min} - n^*_{max}} = \frac{n^*_{H_2} - (n^*_{H_2})_{fr}}{(n^*_{H_2})_{eq} - (n^*_{H_2})_{fr}} \tag{3.62}$$

$r = 1$ rappresenta lo stato di completo equilibrio, $r = 0$ lo stato in cui le reazioni di ricombinazione dei radicali sono "congelate".
Tutte le variabili termochimiche saranno allora funzione della frazione di miscela e della variabile di progresso

$$T = T(f, r); \qquad Y_j = Y_j(f, r); \qquad \rho = \rho(f, r) \tag{3.63}$$

Una versione modificata del codice Gordon e Mc Bride [5] e' stata utilizzata per tabulare la composizione termochimica, la densita' e la temperatura in funzione delle variabili normalizzate f e r.

Le costanti di Arrhenius impiegate per il calcolo dei termini sorgente delle reazioni di ricombinazione sono stati quelle proposte da Miller e Bowman [44] cioe':

Reaction	$A_{f,i}(cm, mol, s)$	$a_{f,i}$	$E_{a,i}(cal/mol)$	α_i
$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	$1.60 \cdot 10^{22}$	-2.00	0.	$H_2O = 5$
$H + O + M \rightleftharpoons OH + M$	$6.20 \cdot 10^{16}$	-0.60	0.	$H_2O = 5$
$O + O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	$1.89 \cdot 10^{13}$	0.0	$-1788.$	
$H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	$1.00 \cdot 10^{18}$	-1.00	0.	$H_2 = H_2O = CO_2 = 0$
$CO + O + M \rightleftharpoons CO_2 + M$	$6.17 \cdot 10^{14}$	0.0	3000.	

Le velocita' di reazione sono espresse nella forma della (3.6) le unita' di misura sono qui' espresse in cm, mol, cal, Kelvin, secondi.
La velocita' delle reazioni di ricombinazione a tre corpi descritte nella precedente tabella si puo' esprimere secondo la (3.5) come

$$\dot{\omega}_i = k_{f,i} M_i \left(\prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu'_{ij}} - \frac{\prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu''_{ij}}}{K_{c,i}} \right) \tag{3.64}$$

In questa espressione M_i e' il fattore di efficienza del terzo corpo per la reazione i-esima,

$$M_i = \sum_{j=1}^{N_s} \alpha_{j,i} c_j \tag{3.65}$$

dove $\alpha_{j,i}$ e' il fattore di efficienza del terzo corpo per la specie j nella reazione i. Questo e' un fattore correttivo per il fattore pre-esponenziale della (3.6)

$$\alpha_{j,i} = \frac{(A_{f,i})_j}{(A_{f,i})_r} \tag{3.66}$$

dove $(A_{f,i})_r$ e' il valore del fattore preesponenziale per una specie di riferimento r quale terzo corpo.
Le efficienze del terzo corpo (α_i) sono state assunte pari ad uno per tutte le specie escluse quelle indicate in tabella.

Il meccanismo ridotto e' stato adoperato per studiare le miscele di reforming del metanolo considerate nei successivi paragrafi. Tali miscele sono formate da CO, H_2 , $H2O$, CO_2 e CH_3OH, ma si e' dimostrato [10, 11, 12] che per temperature di reforming del metanolo di $250 \div 300°C$ e per rapporti molari acqua/metanolo maggiori di uno il combustibile prodotto presenta solo in tracce (meno dell'1% in volume) CH_3OH che quindi puo' in prima approssimazione essere trascurato. Tali combustibili, essendo formati da CO, H_2 , $H2O$, CO_2 possono essere studiati con la cinetica chimica semplificata per fiamme H_2/CO.

Il combustibile considerato come esempio e' una miscela prodotta dal $reforming$ del metanolo per un rapporto molare acqua-metanolo $n = 1$, ad una pressione di $10bar$ ed una temperatura di $reforming$ pari a $300°C$. La composizione percentuale in volume della miscela combustibile e' la seguente: $69\%H_2$, $19\%CO_2$, $6\%CO$, $6\%H_2O$.

Nelle figure 3.1-3.8 sono riportate le isolinee delle variabili termochimiche in funzione della frazione di miscela e della variabile di progresso r calcolate utilizzando il meccanismo ridotto sopra esposto.

Con riferimento alla fig. 3.1 si rileva che la temperatura massima ($T_{max} = 2242K$) si ottiene per un rapporto di miscela nell'intorno del f stechiometrico ($f_{st} = 0.195$) e all'equilibrio cioe' per $r = 1$. L'estremo superiore del diagramma indica la condizione $r = 1$ per cui anche le reazioni R5-R9 (par.3.3.2) sono in equilibrio mentre per $r = 0$ tali reazioni sono congelate. Cio' non significa che per $r = 0$ tutte le reazioni sono spostate a sinistra ma soltanto quelle assunte come “lente” nel meccanismo considerato, le altre sono in equilibrio. Per $r = 0$ si osserva infatti che la temperatura della miscela e' superiore a quella di "miscelamento freddo" tra combustibile e ossidante a causa delle reazioni “veloci”.

Dove la temperatura e' maggiore minore e' la densita' fig.3.2. L'ossigeno risulta consumato per rapporti di miscela ricchi (fig. 3.3) mentre la frazione massica di idrogeno presenta un andamento opposto perche' diminuisce al diminuire di f (fig. 3.4). La frazione massica di O (fig. 3.6) presenta un picco di superequilibrio per $f \sim f_{st}$ ed $r \sim 0.4$. La corretta previsione del punto di massimo dell' O e' rilevante al fine della determinazione del NO prodotto. Il termine di sorgente di NO (fig. 3.8) ha il massimo invece per $f \sim f_{st}$ ed $r \sim 0.9$ perche' la produzione di NO dipende, oltreche' dalla frazione massica di ossigeno, anche dalla temperatura in maniera esponenziale. Il termine sorgente di r rappresentato nella fig.3.7, e' normalizzato secondo la relazione:

$$w_r = \frac{\omega_r}{n^*_{min} - n^*_{max}} = \frac{\omega_{H_2}}{(n^*_{H_2})_{eq} - (n^*_{H_2})_{fr}} \tag{3.67}$$

3.3.3 Meccanismo ridotto per il metano

La cinetica chimica dell'ossidazione del metano e' complessa e puo' essere schematizzata soltanto considerando un alto numero di reazioni elementari (piu' di 100, vedi cap.7). Pertanto, individuare un numero ristretto di reazioni da cui estrarre un unica velocita' di reazione e' impresa alquanto ardua. E' stato invece adottata la velocita' di reazione ricavata semi-empiricamente da Westbrook e Dryer [63] per la reazione globale:

$$CH_4 + 2 \cdot O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 \cdot H_2O \tag{3.68}$$

la cui velocita' di reazione in avanti e':

$$kf_{CH4} = 6.7 \cdot 10^{12} exp(-48400/RT)[CH_4]^{0.2}[O_2]^{1.3} \tag{3.69}$$

Dove kf_{CH4} e' espresso in $mol/(m^3 s)$, l'energia di attivazione in $cal/mole$ e la temperatura in gradi Kelvin.

Per poter predire la formazione dell'ossido di azoto bisogna includere nel meccanismo la reazioni R11 e R12 del meccanismo 3.49. Tali reazioni anche in questo caso verranno considerate all'equilbrio per i motivi esposti nel precedente paragrafo (per calcolare la formazione di NO occorre conoscere la concentrazione di N_2, O, inoltre si deve valutare la concentrazione NO all'equilibrio, come verra' spiegato nel cap. 3.8). Per gli stessi motivi occorre includere la reazione di equilibrio tra O e O_2.

Se si vuole prevedere la concentrazione di ossido di carbonio durante la combustione si deve aggiungere un'ulteriore reazione che includa il CO. E' stata considerata la relazione di equilibrio tra CO e CO_2.

Il meccanismo che descrive le reazioni di combustione per il metano in aria e' stato quindi approssimato con:

$$\begin{array}{ccccccccc}
CH_4 & + & 2 \cdot O_2 & \rightleftharpoons & CO_2 & + & 2 \cdot H_2O & & (R1) \\
O & + & O & \rightleftharpoons & O_2 & & & & (R2) \\
CO & + & O & \rightleftharpoons & CO_2 & & & & (R3) \\
N_2 & + & O & \rightleftharpoons & NO & + & N & & (R4) \\
O_2 & + & N & \rightleftharpoons & NO & + & O & & (R5)
\end{array} \tag{3.70}$$

La reazione R1 e' considerata "lenta" mentre la altre sono supposte in equilibrio parziale. Si applica quindi il procedimento descritto al par.3.3.1. Nel citato meccanismo sono presenti 9 specie chimiche ($Ns = 9$), 5 reazioni ($NR = 5$) e 4 elementi chimici ($Ne = 4$). Per ridurre ad uno i parametri dipendenti dalla cinetica chimica sara' allora necessario imporre l'equilibrio parziale per 4 reazioni:

$$N_{R,eq} = N_S - N_e - 1 = 4 \tag{3.71}$$

Assunte le ultime 4 reazioni (3.70) in equilibrio parziale si indicano le 4 specie che saranno determinate tramite le relazioni di equilibrio:

$$\{\Gamma_S\}^T = \{O, NO, N, CO\} \tag{3.72}$$

Il vettore delle specie restanti sara':

$$\{\Gamma_N\}^T = \{CH_4, O_2, CO_2, H_2O, N_2\} \tag{3.73}$$

Seguendo il procedimento descritto nei paragrafi precedenti, esprimendo le relazioni in equilibrio parziale nella forma 3.36 si determinano le matrici[A] e [B]:

$$[A] = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[B] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

La reazione R1 espressa nella forma 3.37 individua la matrici [C] e [D]:

$$[C] = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]$$

$$[D] = [-1 \quad -2 \quad 1 \quad 2 \quad 0]$$

La matrice $[H]$ sara':

$$[H] = \left([A]^{-1}[B]\right)^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

Da cui si ricavano le variabili combinate:

$$\begin{aligned} n^*_{CH_4} &= n_{CH_4} && (3.74) \\ n^*_{O_2} &= n_{O_2} + \frac{1}{2}n_O + \frac{1}{2}n_{NO} - \frac{1}{2}n_{CO} && (3.75) \\ n^*_{CO_2} &= n_{CO_2} + n_{CO} && (3.76) \\ n^*_{H_2O} &= n_{H_2O} && (3.77) \\ n^*_{N_2} &= n_{N_2} + \frac{1}{2}n_{NO} + \frac{1}{2}n_N && (3.78) \end{aligned}$$

il meccanismo di reazione ridotto sara':

$$CH_4^* + 2 \cdot O_2^* \rightleftharpoons CO_2^* + 2 \cdot H_2O^* \tag{3.79}$$

Considerando come variabile combinata la $n^*_{CH_4}$, la velocita' di reazione del meccanismo sara':

$$\omega^*_{CH_4} = -\omega_{R1} = -kf_{CH4} \tag{3.80}$$

Tale velocita' e' appunto la velocita' di reazione globale 3.69 con il segno cambiato in quanto la kf_{CH4} e' la velocita' in "avanti" della reazione; il progresso della reazione in avanti (o a destra) implica un consumo del metano.

Si definisce la variabile cinetica di progresso normalizzata r come:

$$r = \frac{n^* - n^*_{max}}{n^*_{min} - n^*_{max}} = \frac{n^*_{CH_4} - (n^*_{CH_4})_{fr}}{(n^*_{CH_4})_{eq} - (n^*_{CH_4})_{fr}} \tag{3.81}$$

$r = 1$ rappresenta lo stato di completo equilibrio, $r = 0$ lo stato in cui la reazione R1 e' completamente spostata a sinistra e quindi la condizione di miscelamento freddo metano/aria.

Analogamente a quanto gia' descritto nel precedente paragrafo e' stata calcolata la relazione che esprime le variabili termochimiche (temperatura, concentrazioni delle specie chimiche, densita' e termine sorgente di r e dell'ossido di azoto) in funzione della frazione di miscela e della variabile di progresso. Tutte le variabili termochimiche saranno allora funzione della frazione di miscela e della variabile di progresso eq.3.81.

Nel corso di questo lavoro vera' simulata la combustione di una fiamma di diffusione turbolenta di metano in aria per due diversi livelli di pressione: $p = 10bar$ e $p = 30bar$. A titolo di esempio si riportano i diagrammi di alcune variabili termochimiche nel piano$f - r$ relativi la miscela metano/aria alla pressione di 10 bar, ottenuti utilizzando il meccanismo ridotto poc'anzi definito. La temperatura in ingresso dell'aria e' di 586 K mentre quella del metano e' di 506K. Tali temperature sono state calcolate supponendo che il gas sia stato compresso da condizioni "normali" di temperatura e pressione a $10bar$ con un rendimento di compressione politropica del 90%. In fig. 3.9 e' rappresentata la temperatura nel piano $f - r$, la temperatura massima e' di $2449K$ ed e' situata in corrispondenza del rapporto di miscela stechiometrico e di $r = 1$ (reazione R1 spostata a destra cioe' equilibrio termochimico). Nelle fig.3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16 sono mostrate rispettivamente: la densita', la frazione massica del metano, la frazione massica dell'ossigeno molecolare, la frazione massica dell'ossido di carbonio, la frazione massica dell'ossigeno monoatomico, il termine sorgente della variabile di progresso normalizzato come nella rel.3.67 ed il termine di produzione dell'ossido di azoto.

E' importante sottolineare che, il meccanismo di cinetica chimica ridotto adottato e' un meccanismo "globale" per cui r puo' essere considerato come il progresso delle reazioni di combustione; la situazione $r = 0$ corrisponde allo stato in cui le reazioni sono "congelate" ovvero la condizione iniziale di combustibile e ossidante che si mescolano senza reagire, mentre $r = 1$ e' lo stato di reazioni completamente sviluppate e equilibrio termochimico. Il meccanismo 3.70 non considera le reazioni di ricombinazione dei radicali come il meccanismo 3.49 scelto per simulare le reazioni di combustione delle miscele H_2/CO. Pertanto, nella figura che rappresenta la frazione massica di O non e' presente l'effetto di superequilibrio dei radicali discusso nel paragrafo precedente e, il massimo nella concentrazione di O (v.fig. 3.14) e' situato, in questo caso, all'equilibrio ($r = 1$). Di conseguenza, anche il valore massimo del termine sorgente di NO (v.fig.3.16) e' calcolato all'equilibrio.

3.3.4 Meccanismo ridotto per il metanolo

La cinetica chimica dell'ossidazione del metanolo e' complessa pertanto possono ripetersi le considerazioni esposte nel paragrafo precedenti e quando si e' proposto un meccanismo ridotto per le miscele metano/aria. Anche in questo caso e' stato adottata la velocita' di reazione globale ricavata semi-empiricamente da Westbrook e Dryer [63]:

$$CH_3OH + \frac{3}{2} \cdot O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 \cdot H_2O \tag{3.82}$$

la cui velocita' di reazione in avanti e':

$$kf_{CH_3OH} = 3.2 \cdot 10^{12} exp(-15106/RT)[CH_3OH]^{0.25}[O_2]^{1.5} \tag{3.83}$$

Dove kf_{CH_3OH} e' espresso in $mol/(m^3 s)$, l'energia di attivazione in $cal/mole$ e la temperatura in Kelvin.

Si e' operato come nel caso precedente (v. par.3.3.3) e percio' si potrebbero ripetere gli stessi ragionamenti e passaggi illustrati nel paragrafo succitato, per brevita' verranno presentate solamente le conclusioni.

Il meccanismo che descrive le reazioni di combustione per il metanolo in aria e' stato quindi approssimato con:

$$\begin{array}{ccccccccc}
CH_3OH & + & O_2 & \rightleftharpoons & CO_2 & + & 2 \cdot H_2O & & (R1) \\
O & + & O & \rightleftharpoons & O_2 & & & & (R2) \\
CO & + & O & \rightleftharpoons & CO_2 & & & & (R3) \\
N_2 & + & O & \rightleftharpoons & NO & + & N & & (R4) \\
O_2 & + & N & \rightleftharpoons & NO & + & O & & (R5)
\end{array} \tag{3.84}$$

La reazione R1 e' considerata "lenta" mentre la altre sono supposte in equilibrio parziale.

Considerando come variabile combinata la $n^*_{CH_3OH} = n_{CH_3OH}$, la velocita' di reazione del meccanismo sara':

$$\omega^*_{CH_3OH} = -\omega_{R1} = -kf_{CH_3OH} \tag{3.85}$$

Si definisce la variabile cinetica di progresso normalizzata r come:

$$r = \frac{n^* - n^*_{max}}{n^*_{min} - n^*_{max}} = \frac{n^*_{CH_3OH} - (n^*_{CH_3OH})_{fr}}{(n^*_{CH_3OH})_{eq} - (n^*_{CH_3OH})_{fr}} \tag{3.86}$$

$r = 1$ rappresenta lo stato di completo equilibrio, $r = 0$ lo stato in cui la reazione R1 e' completamente spostata a sinistra e quindi la condizione di miscelamento freddo metanolo/aria.

Nel corso di questo lavoro vera' simulata la combustione di una fiamma di diffusione turbolenta di metanolo in aria per due diversi livelli di pressione: $p = 10bar$ e $p = 30bar$. Di seguito si riportano i diagrammi di alcune variabili termochimiche nel piano $f - r$ relativi alla combustione del metanolo alla pressione di 10 bar, ottenuti utilizzando il meccanismo ridotto poc'anzi definito. La temperatura in ingresso dell'aria e' di 586 K mentre quella del metanolo e' di 459K. Tali temperature sono state calcolate supponendo che l'aria ed il metanolo (in fase gassosa) siano stati compressi a partire da condizioni "normali" di temperatura e pressione sino a $10bar$ ed ipotizzando un rendimento di compressione politropica del 90%. Nelle figure 3.17-3.24 sono rappresentate la temperatura, le frazioni massiche di alcune specie chimiche, la densita' ed i termini sorgente della variabile di progresso normalizzata come espresso dalla relazione 3.67 ed il termine di produzione dell'ossido di azoto nel piano $f - r$. La temperatura massima calcolata per la miscela aria/metanolo alla pressione di $10bar$ e' pari a $2437K$.

3.3.5 Equazione di conservazione per la variabile di progresso r normalizzata

Per tener conto della cinetica chimica secondo il meccanismo ridotto ad un passo bisognera' risolvere l'equazione mediata di conservazione per la variabile di progresso r. L'espressione finale sara' [39]:

$$\frac{\partial \overline{\rho}\,\tilde{r}}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\tilde{r}) = \nabla \cdot \left[\left(\frac{\mu_t}{Sc_t} + \overline{\rho}\,\mathcal{D} \right) \nabla \tilde{r} \right] + \tilde{r}\,\overline{\chi_2} \left(\overline{\rho}\,\frac{\epsilon}{k}\,\widetilde{f"^2} \right) + \overline{w_r} \tag{3.87}$$

La presenza del termine $\widetilde{f"^2}$ nella eq.(3.87) ed il metodo *pdf* che sara' illustrato di seguito rende necessario la soluzione di equazioni di trasporto per $\widetilde{f"^2}$ e $\widetilde{r"^2}$.

3.3.6 Equazione di conservazione per la varianza di r normalizzata, $\widetilde{r"^2}$

$$\frac{\partial \overline{\rho}\widetilde{r"^2}}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\tilde{\mathbf{u}}\widetilde{r"^2}) = \nabla \cdot \left[\left(\frac{\mu}{Sc} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla \widetilde{r"^2} \right] - \overline{\rho}\frac{\epsilon}{k}\widetilde{r"^2}(1 - \widetilde{f"^2}\overline{\chi}_2) + \\ +2\frac{\mu_t}{Sc_t}|\nabla \tilde{r}|^2 + 2\overline{w_r r''} \tag{3.88}$$

dove

$$\chi_2(f) = \frac{1}{W}\frac{d^2W}{df^2};\; W(f) = (n^*)_{eq}(f) - (n^*)_{fr}(f)$$

$$\rho\,\mathcal{D} = \frac{\mu}{Sc} \tag{3.89}$$

3.3.7 Equazione di conservazione per la varianza di f, $\widetilde{f"^2}$

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \overline{\rho}\widetilde{f"^2}}{\partial t} + \nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\widetilde{f''^2}) = \\
&\quad \frac{\partial \overline{\rho}\widetilde{f''^2}}{\partial t}\nabla\cdot\left[\left(\frac{\mu}{Sc}+\frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\widetilde{f''^2}\right] - 2.\,\overline{\rho}\,\frac{\epsilon}{k}\,\widetilde{f''^2} + 2\frac{\mu_t}{Sc_t}|\nabla\tilde{f}|^2
\end{aligned} \tag{3.90}$$

Per risolvere tale sistema di equazioni e' necessario trovare una espressione (modello) per le seguenti medie:

$$\overline{w_r} = \overline{w_r(f,r)}\,[\text{Eq. } (3.87)] \tag{3.91}$$

$$\overline{w_r r''} = \overline{w_r(r-\tilde{r})(f,r)}\,[\text{Eq. } (3.88)] \tag{3.92}$$

$$\overline{\chi_2} = \overline{\chi_2(f,r)}\,[\text{Eq. } (3.88)] \tag{3.93}$$

3.4 Il Metodo della *pdf* Presunta

3.4.1 Introduzione

Nel paragrafo 3.3 si e' discusso su come sia possibile ridurre il numero dei parametri termochimici indipendenti mediante i meccanismi ridotti di reazione. Il numero di correlazioni generate dalla media temporale rimane comunque elevato.

Il metodo della *pdf* (*probability density function*) e' uno dei modelli maggiormente adoperati per studiare flussi turbolenti reattivi [49]. Il vantaggio del metodo *pdf* e' quello di ridurre problemi fortemente non-lineari (come quelli relativi a flussi reattivi) a problemi lineari.

Il modello della *pdf* presunta assume una certa forma per la funzione densita' di probabilita' che sara' determinata una volta noti i momenti del primo e del secondo ordine degli scalari termochimici indipendenti (media e varianza di f ed r). La forma della funzione densita' di probabilita' e' scelta in modo da approssimare la forma rilevata sperimentalmente.

Se si assume l'indipendenza statistica tra f ed r la *pdf* risulta indipendente dalla correlazione mista del secondo ordine $\widetilde{f''r''}$ che non deve essere modellata. Risulta infine che, la media di una generica quantita' termochimica calcolata con la *pdf* presunta e' indipendente dai momenti misti [5].

3.4.2 La Funzione Densita' di Probabilita'

La funzione densita' di probabilita' $P(f)$ di uno scalare f, indica, nel caso di turbolenza stazionaria, la frazione di tempo in cui la variabile che fluttua f assume un valore tra f ed $f + \Delta f$. La funzione $P(f)$ e' tale che l'area sottostante la curva nell'intervallo Δf e' pari alla frazione di tempo T in cui f assume i valori compresi nell'intervallo Δf (fig. 3.25). Quindi:

$$P(f)\Delta f = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \sum \tau_i \tag{3.94}$$

dove τ_i sono gli intervalli di tempo.
La *pdf* ha le seguenti proprieta':

$$P(f) \geq 0$$

$$\int_a^b P(f)df = F(b) - F(a) = P(f < b) - P(f < a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(f)df = 1$$

La media o momento del primo ordine di una generica variabile $\phi[f(x, y, z)] = \phi[f(\mathbf{x})]$ dipendente da f sara' data da:

$$\overline{\phi}(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(f) P(f;\mathbf{x}) df \tag{3.95}$$

Considerando che la f e' una variabile normalizzata gli estremi di integrazione saranno 0 ed 1, quindi,

$$\overline{\phi}(\mathbf{x}) = \int_{0}^{1} \phi(f) P(f;\mathbf{x}) df \tag{3.96}$$

La varianza o momento del secondo ordine sara':

$$var(\phi)(\mathbf{x}) = \int_{0}^{1} \phi^2(f) P(f;\mathbf{x}) df \tag{3.97}$$

Se invece $\phi[f(\mathbf{x}), r(\mathbf{x})]$ e' funzione delle variabili f ed r si introduce una funzione densita' di probabilita' combinata *joint pdf* per cui la media Reynolds della variabile ϕ e':

$$\overline{\phi}(\mathbf{x}) = \int_{0}^{1}\int_{0}^{1} \phi(f,r) P(f,r,\mathbf{x}) df dr \tag{3.98}$$

La media Favre di $\phi(f,r)$ sara' pari a:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{x}) = \int_{0}^{1}\int_{0}^{1} \phi(f,r) \tilde{P}(f,r,\mathbf{x}) df dr \tag{3.99}$$

dove

$$\tilde{P}(f,r,\mathbf{x}) = \frac{\rho(f,r)\, P(f,r,\mathbf{x})}{\overline{\rho}} \tag{3.100}$$

Se si utilizza la relazione (3.100) per esprimere la media Reynolds di ϕ si ottiene:

$$\overline{\phi} = \overline{\rho} \int_{0}^{1}\int_{0}^{1} \phi(f,r) \frac{\tilde{P}(f,r)}{\rho(f,r)} df dr \tag{3.101}$$

La funzione $P(f)$ assunta e' la $\beta function$ la cui espressione matematica e' per la variabile f (si puo' fare lo stesso per r):

$$\tilde{P}^{\beta}_{f}(p) = \frac{f^{a-1}\,(1-f)^{b-1}}{\int_0^1 f^{a-1}\,(1-f)^{b-1} df} \tag{3.102}$$

dove gli esponenti a e b sono legati alla media ed alla varianza di f tramite le relazioni:

$$a = \frac{\tilde{f}^2\,(1-\tilde{f})}{\widetilde{f"^2}} - \tilde{f} \tag{3.103}$$

$$b = \frac{\tilde{f}\,(1-\tilde{f})^2}{\widetilde{f"^2}} - (1-\tilde{f}) \tag{3.104}$$

Questo significa che la funzione di probabilita' e' nota una volta conosciute la media e la varianza di f ed r.
Se si assume l'indipendenza statistica tra f ed r la funzione di densita' di probabilita' combinata potra' essere assunta pari a:

$$\tilde{P}(f,r) = \tilde{P}_f(f)\,\tilde{P}_r(r) \tag{3.105}$$

Si e' assunto la $\beta function$ come funzione densita' di probabilita' per r quindi:

$$\tilde{P}(f,r) = \tilde{P}_f^{\beta}(f;\tilde{f},\widetilde{f"^2})\,\tilde{P}_r^{\beta}(r;\tilde{r},\widetilde{r"^2}) \tag{3.106}$$

Quindi, utilizzando la relazione Eq. (3.101), i termini (3.91,3.92,3.93) assumono l'espressione:

$$\overline{w_r} = \overline{\rho}\int_0^1\int_0^1 w_r(f,r)\frac{\tilde{P}_f^{\beta}(f;\tilde{f},\widetilde{f"^2})\tilde{P}_r^{\beta}(r;\tilde{r},\widetilde{r"^2})}{\rho(f,r)}df\,dr \tag{3.107}$$

$$\begin{aligned}\overline{w_r(r-\tilde{r})} &= \overline{w_r\,r} - \overline{w_r}\,\tilde{r} = \\ &= \overline{\rho}\int_0^1\int_0^1 w_r(f,r)\,r\,\frac{\tilde{P}_f^{\beta}(f;\tilde{f},\widetilde{f"^2})\tilde{P}_r^{\beta}(r;\tilde{r},\widetilde{r"^2})}{\rho(f,r)}df\,dr - \overline{w_r}\,\tilde{r}\end{aligned} \tag{3.108}$$

$$\overline{\chi_2} = \overline{\rho}\int_0^1 \chi_2(f)\frac{\tilde{\mathcal{P}}_f^{\beta}(f;\tilde{f},\widetilde{f"^2})}{\rho(f,r)}df \tag{3.109}$$

3.5 Il sistema finale delle equazioni di trasporto

Si riassume il sistema di equazioni di trasporto descritte nei paragrafi precedenti che integrato permette di risolvere il problema di un flusso turbolento reattivo.
L'equazione di continuita'

$$\frac{\partial\overline{\rho}}{\partial t} + \nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}) = 0 \tag{3.110}$$

(3.111)

L'equazione della quantita' di moto:

$$\frac{\partial\overline{\rho}\tilde{\mathbf{u}}}{\partial t}+\nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\tilde{\mathbf{u}})=-\nabla\cdot\left(\overline{p}-\frac{2}{3}\overline{\rho}\,k\right)\mathbf{I}$$
$$+\nabla\cdot\left[2(\mu+\mu_t)\left(\frac{\nabla\tilde{\mathbf{u}}+(\nabla\tilde{\mathbf{u}})^T}{2}-\frac{1}{3}(\nabla\cdot\tilde{\mathbf{u}})\,\mathbf{I}\right)\right] \tag{3.112}$$

L'equazione dello scalare f

$$\frac{\partial\overline{\rho}\tilde{f}}{\partial t}+\nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\tilde{f})=\nabla\cdot\left[\left(\frac{\mu}{Sc}+\frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\tilde{f}\right] \tag{3.113}$$
$$\tag{3.114}$$

L'equazione di conservazione della variabile di progresso r

$$\frac{\partial\overline{\rho}\,\tilde{r}}{\partial t}+\nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\tilde{r})=\nabla\cdot\left[\left(\frac{\mu_t}{Sc_t}+\overline{\rho}\,\mathcal{D}\right)\nabla\tilde{r}\right]+\tilde{r}\,\overline{\chi_2}\left(\overline{\rho}\,\frac{\epsilon}{k}\,\widetilde{f"^2}\right)+\overline{w_r} \tag{3.115}$$

L'equazione di conservazione di $\widetilde{r''^2}$

$$\frac{\partial\overline{\rho}\widetilde{r"^2}}{\partial t}+\nabla\cdot(\overline{\rho}\tilde{\mathbf{u}}\widetilde{r"^2})=\nabla\cdot\left[\left(\frac{\mu}{Sc}+\frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\widetilde{r"^2}\right]-2\overline{\rho}\frac{\epsilon}{k}\widetilde{r"^2}(1-\widetilde{f"^2}\overline{\chi}_2)+$$
$$+2\frac{\mu_t}{Sc_t}|\nabla\tilde{r}|^2+2\overline{w_r r''} \tag{3.116}$$

L'equazione di conservazione di $\widetilde{f"^2}$

$$\frac{\partial\overline{\rho}\widetilde{f"^2}}{\partial t}+\nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\widetilde{f''^2})=$$
$$\frac{\partial\overline{\rho}\widetilde{f''^2}}{\partial t}\nabla\cdot\left[\left(\frac{\mu}{Sc}+\frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\widetilde{f''^2}\right]-2.\,\overline{\rho}\,\frac{\epsilon}{k}\,\widetilde{f''^2}+2\frac{\mu_t}{Sc_t}|\nabla\tilde{f}|^2 \tag{3.117}$$

L'equazione di conservazione della energia cinetica turbolenta k

$$\frac{\partial\overline{\rho}\,k}{\partial t}+\nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,k)-\nabla\cdot\left(\frac{\mu_t}{\mathrm{Pr}_k}\nabla k\right)=\mu_t\,\mathcal{S}_1-\frac{2}{3}\mathcal{S}_2\,\overline{\rho}\,k-\overline{\rho}\,\epsilon \tag{3.118}$$

L'equazione della velocita' di dissipazione ϵ

$$\nabla\cdot(\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\epsilon)-\nabla\cdot\left(\frac{\mu_t}{Pr_\epsilon}\nabla\epsilon\right)=C_{\epsilon_1}\,\frac{\epsilon}{k}\,\left(\mu_t\mathcal{S}_1-\frac{2}{3}\mathcal{S}_2\,\overline{\rho}\,k\right)-C_{\epsilon_2}\,\overline{\rho}\,\frac{\epsilon^2}{k} \tag{3.119}$$

3.6 Il codice TANIT

Quanto sopra e' stato implementato nel programma di calcolo TANIT sviluppato dal CRS4 e dal CISE nell'ambito del progetto "ESPRIT 8835 TANIT" finanziato dalla Comunita' Europea. Tale progetto prevedeva la realizzazione di un codice parallelo che simulasse la combustione in turbina a gas. E' possibile studiare flussi interni 3D con griglie "body -fitted" strutturate e multiblocco.

Il modello di turbolenza adottato e' il modello $k - \varepsilon$ (vedi par.3.2.8).

Il codice simula la combustione premiscelata e non premiscelata. La combustione premiscelata e' modellata secondo il *Turbulent Flame Closure (TFC) model*. Le fiamme non-premiscelate sono simulate mediante modello PDF presunta a due scalari (par.3.4).

Il *Fractional Step Method* e' implementato per calcolare un campo di velocita' ottenuto dall'equazione del momento. La velocita' e' quindi corretta usando il campo di pressione ottenuto risolvendo l'equazione di Poisson e di continuita'. Infine vengono integrate le equazioni per gli scalari.

Lo schema di discretizzazione spaziale ai volumi finiti puo' essere *upwind* del primo ordine o QUICK del secondo ordine.

Il codice e' stato validato su diversi casi sperimentali ed i sui risultati sono stati ritenuti sufficientemente accurati [41], (v. anche cap.5, cap.6).

Nel corso di questo lavoro e' stato sviluppato il pre-processor ADAPT [52] che permette di creare una tabella adattiva di variabili termochimiche per il modello di combustione mediante *pdf* a due scalari; in aggiunta, e' stato implementato nel codice TANIT l'algoritmo di lettura di tali tabelle durante l'integrazione delle equazioni di trasporto per la soluzione del campo termofluidodinamico. E' stato inoltre dato un importante contributo nello sviluppo del post-processor CHEMFLD [40] che calcola le medie della temperatura e delle specie chimiche e le emissioni di NO.

Tali fondamentali contributi per lo studio della combustione mediante il codice TANIT verranno illustrati in dettaglio nei capitoli seguenti.

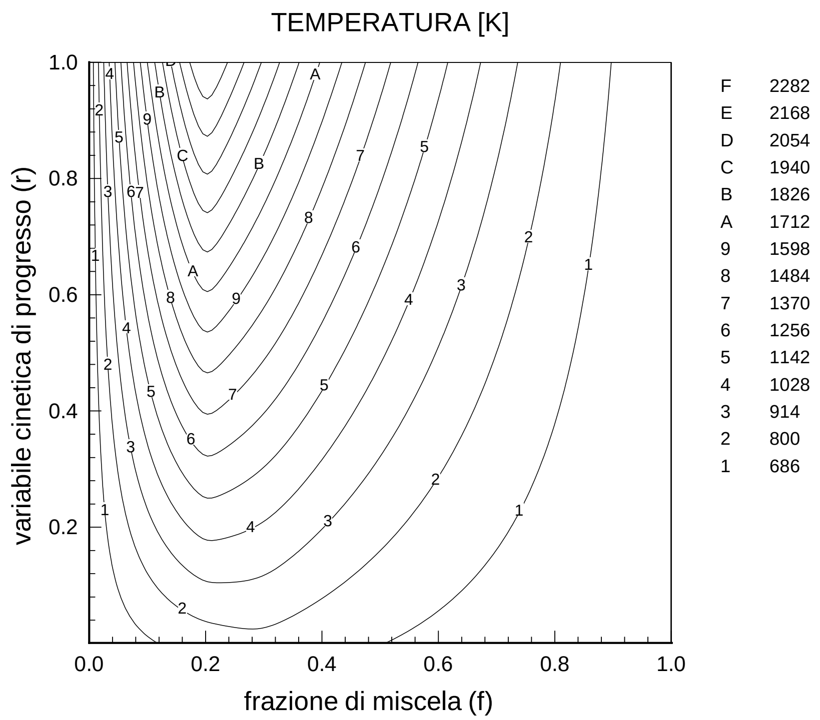

Figura 3.1: Isolinee della temperatura per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

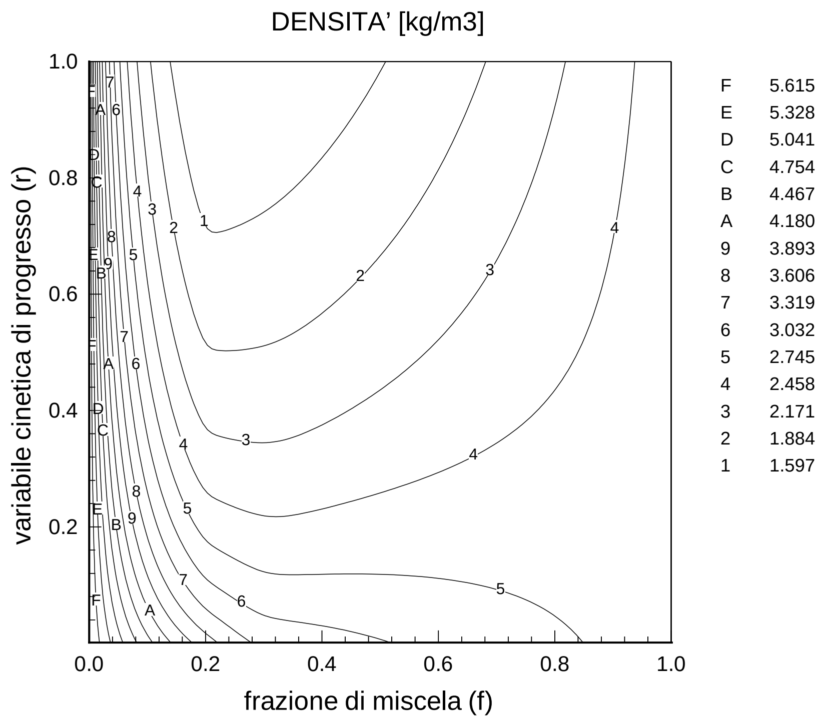

Figura 3.2: Isolinee della densita' per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

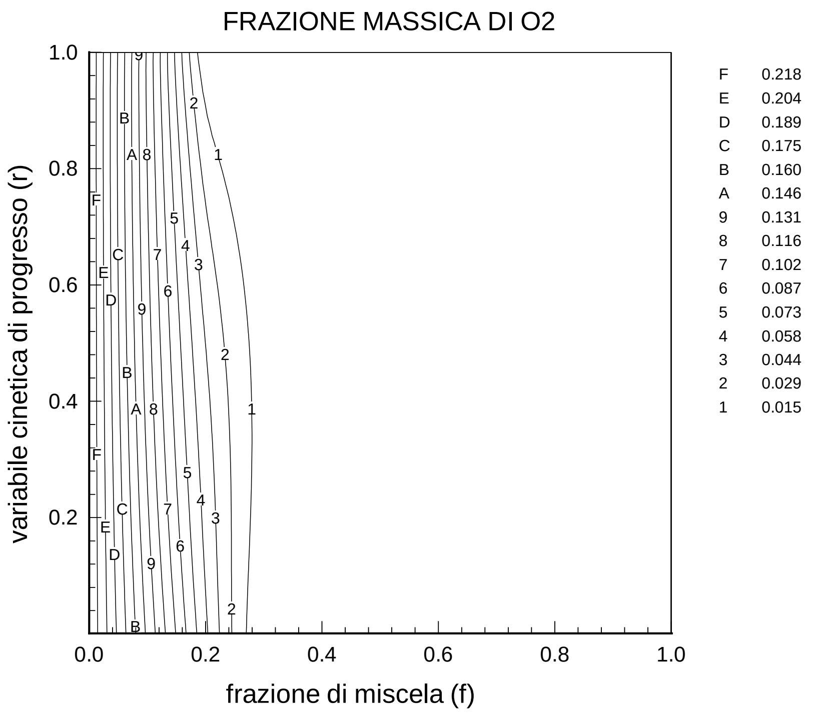

Figura 3.3: Isolinee della frazione massica di O_2 per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

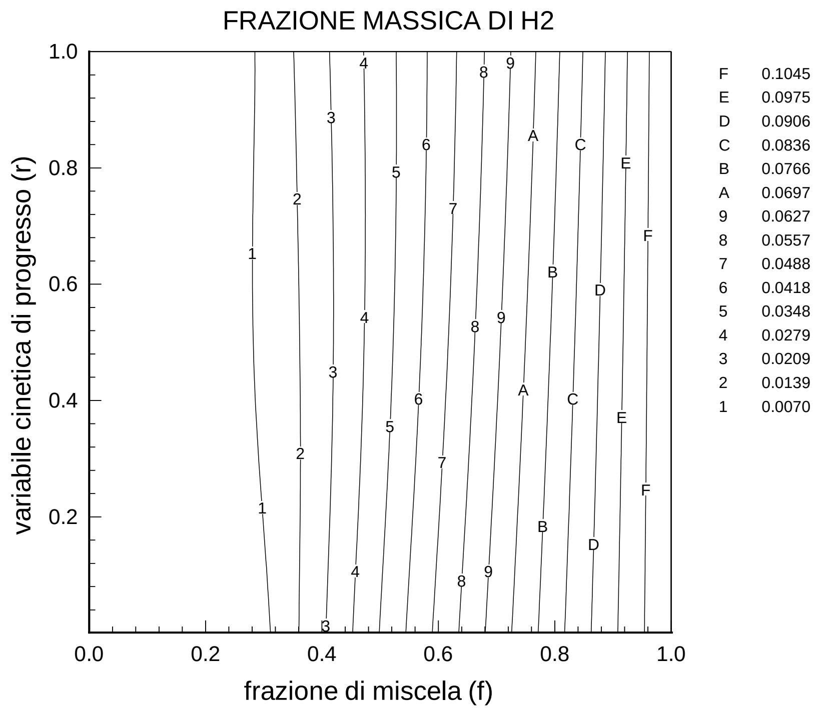

Figura 3.4: Isolinee della frazione massica di H_2 per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

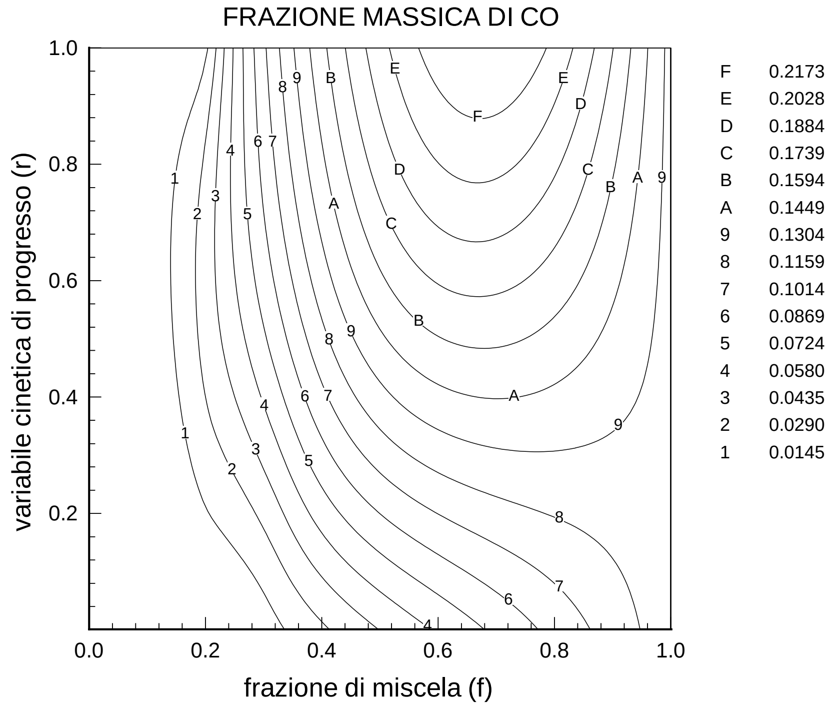

Figura 3.5: Isolinee della frazione massica di CO per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

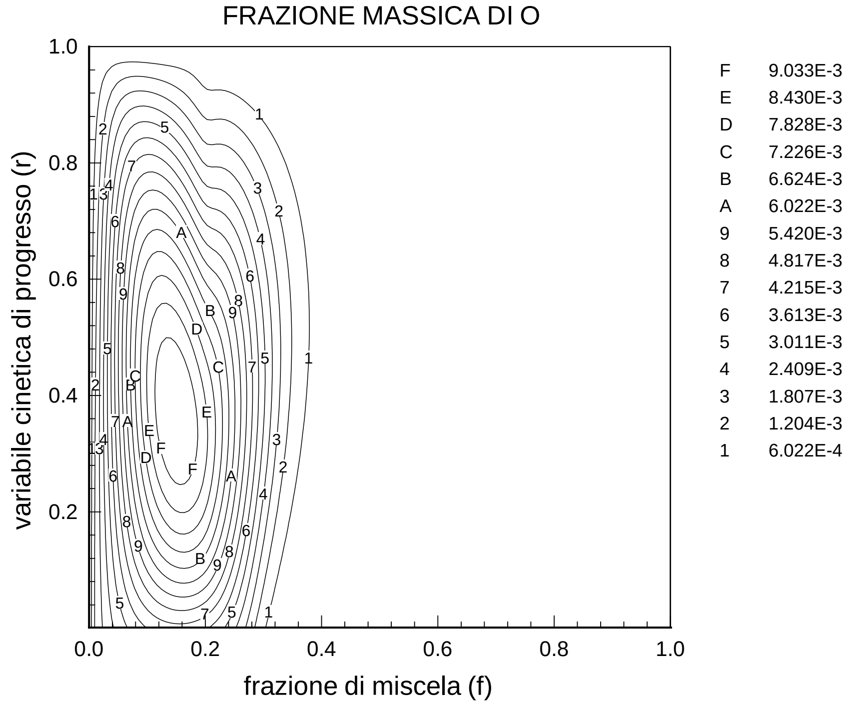

Figura 3.6: Isolinee della frazione massica di O per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

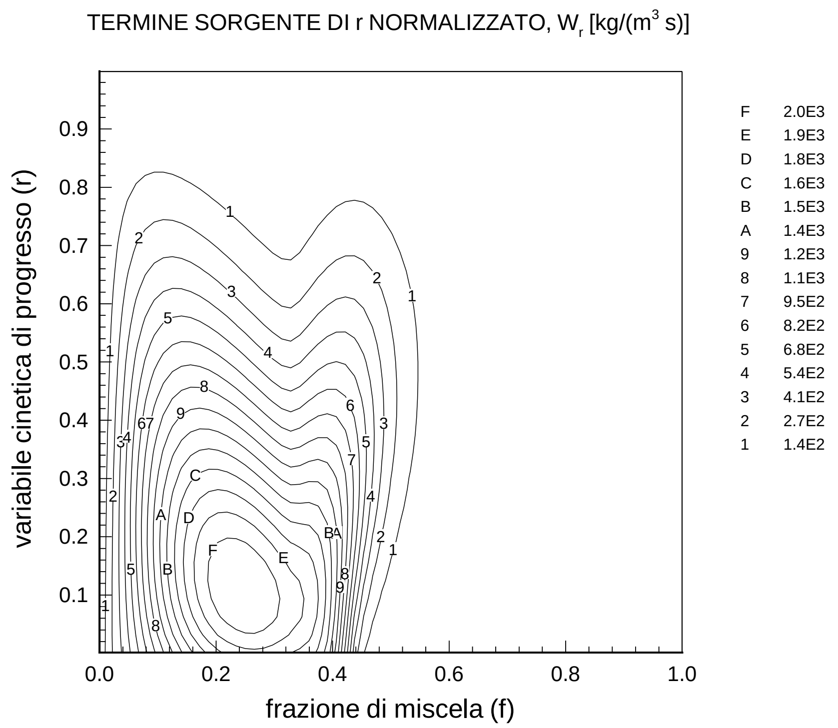

Figura 3.7: Isolinee del termine sorgente di r per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

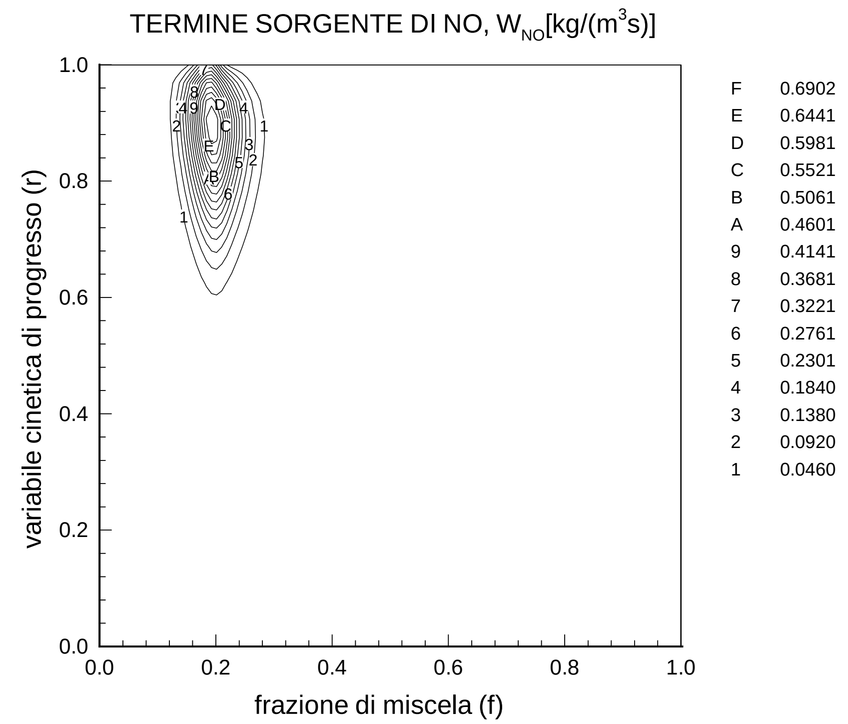

Figura 3.8: Isolinee del termine sorgente chimica di NO per una miscela di reforming del metanolo ($n = 1, p = 10bar, T_{ref} = 573K$).

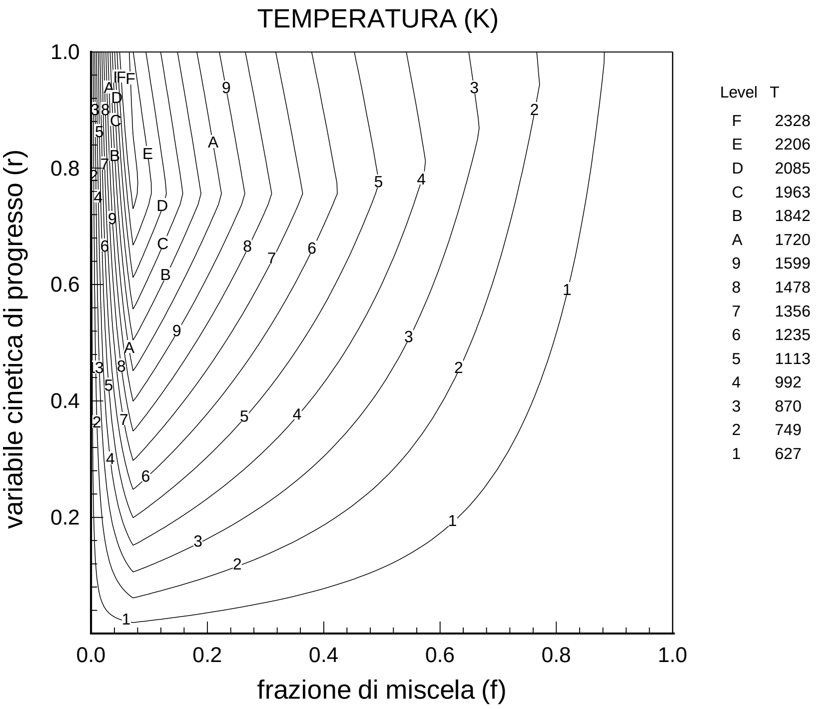

Figura 3.9: Isolinee della temperatura per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

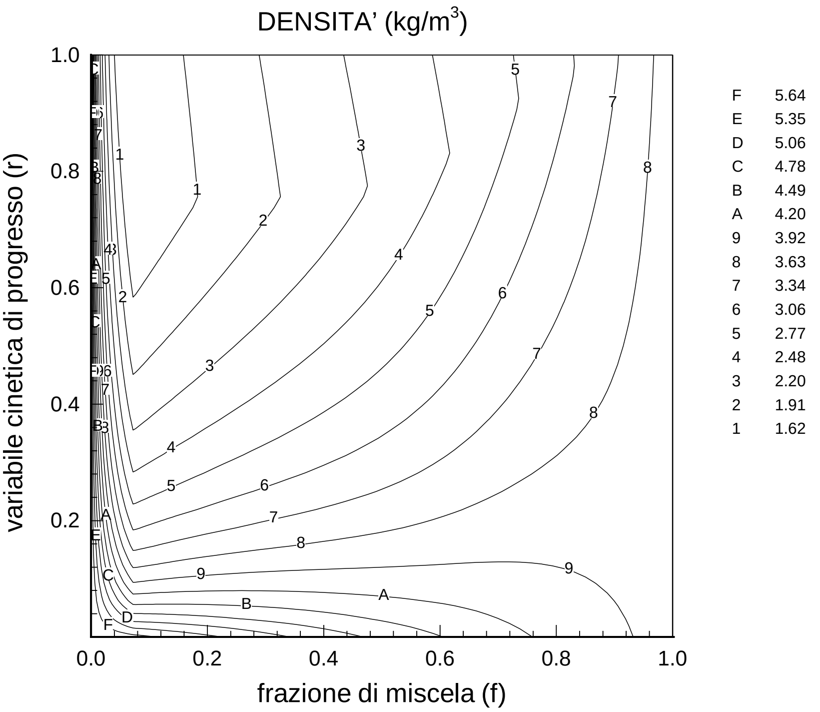

Figura 3.10: Isolinee della densita' per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

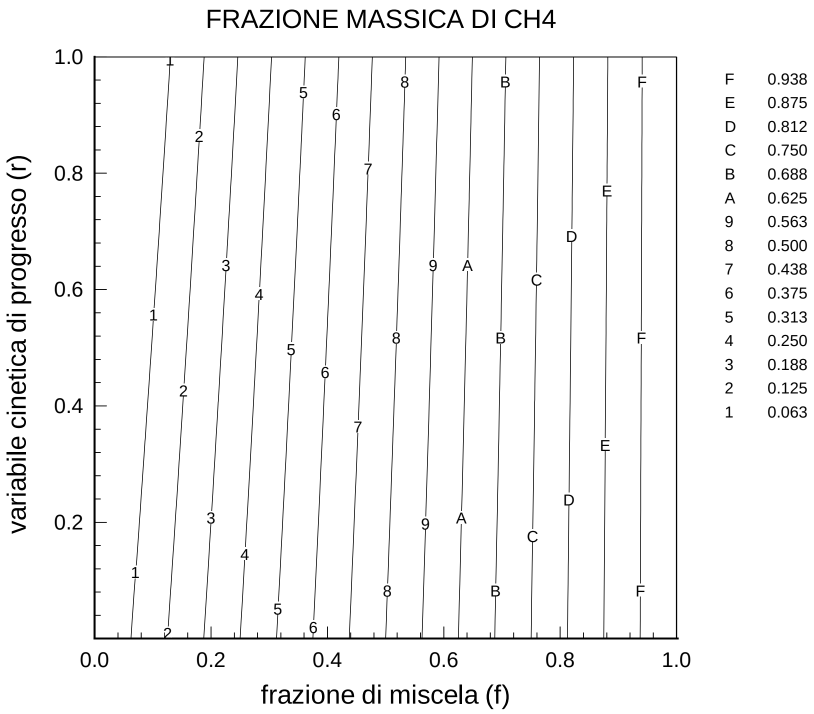

Figura 3.11: Isolinee della frazione massica di metano per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

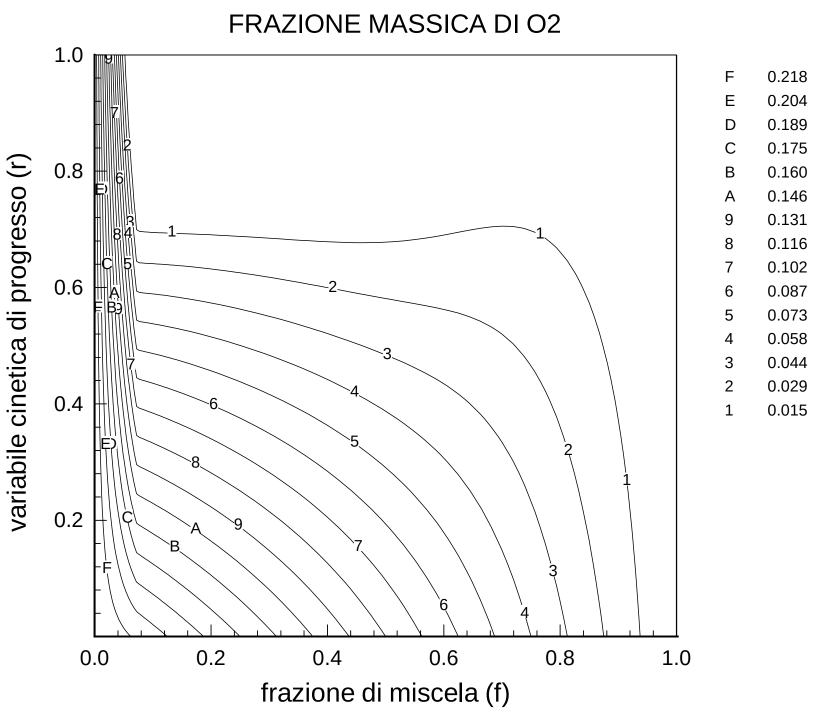

Figura 3.12: Isolinee della frazione massica di O_2 per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

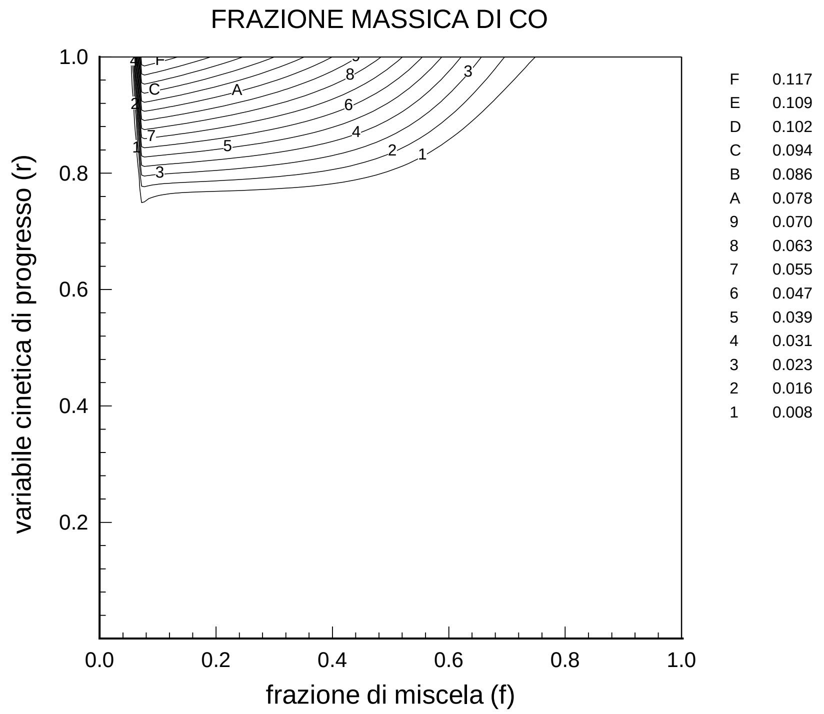

Figura 3.13: Isolinee della frazione massica di CO per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

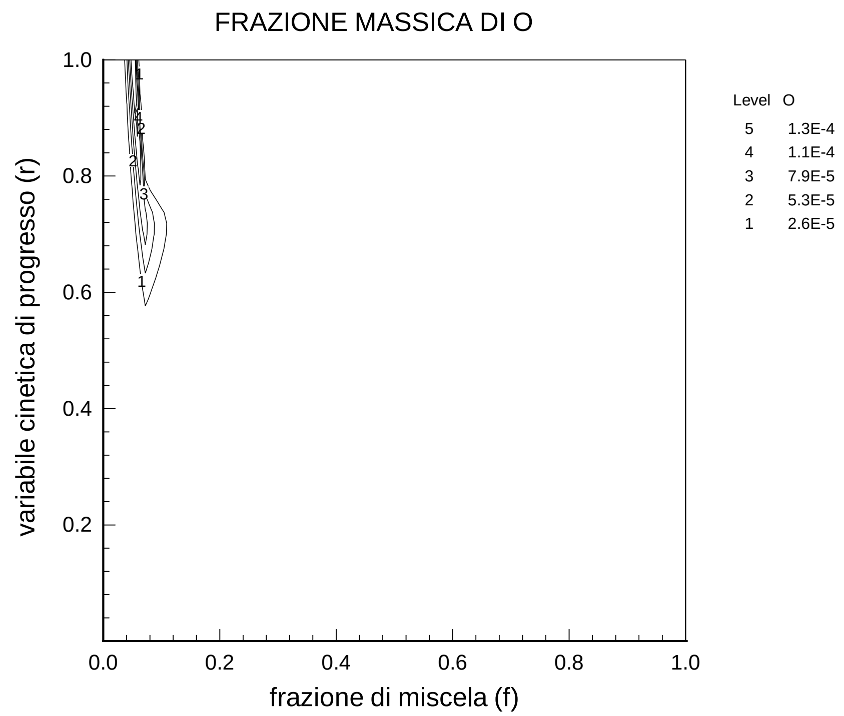

Figura 3.14: Isolinee della frazione massica di O per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

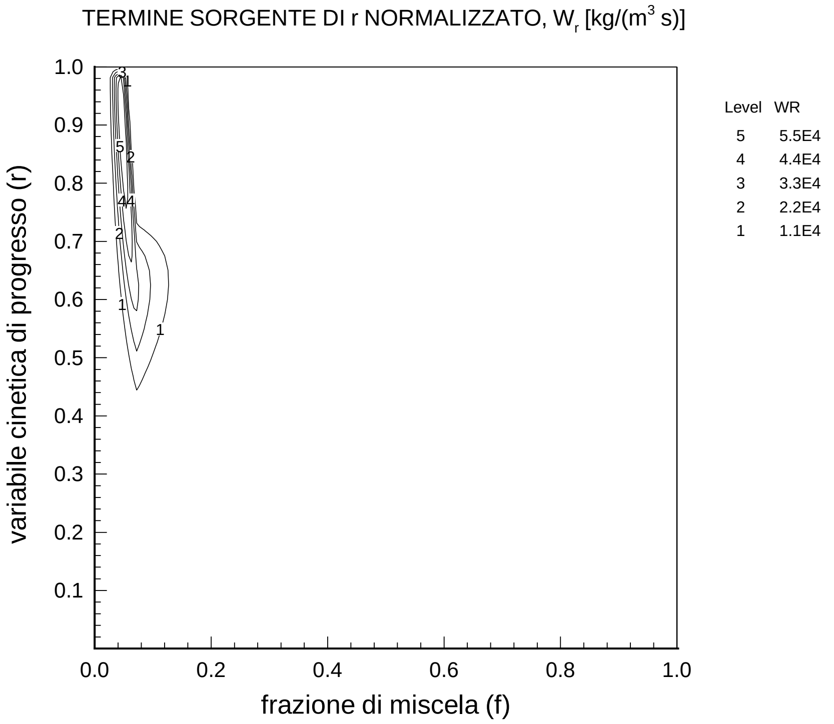

Figura 3.15: Isolinee del termine sorgente di r per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

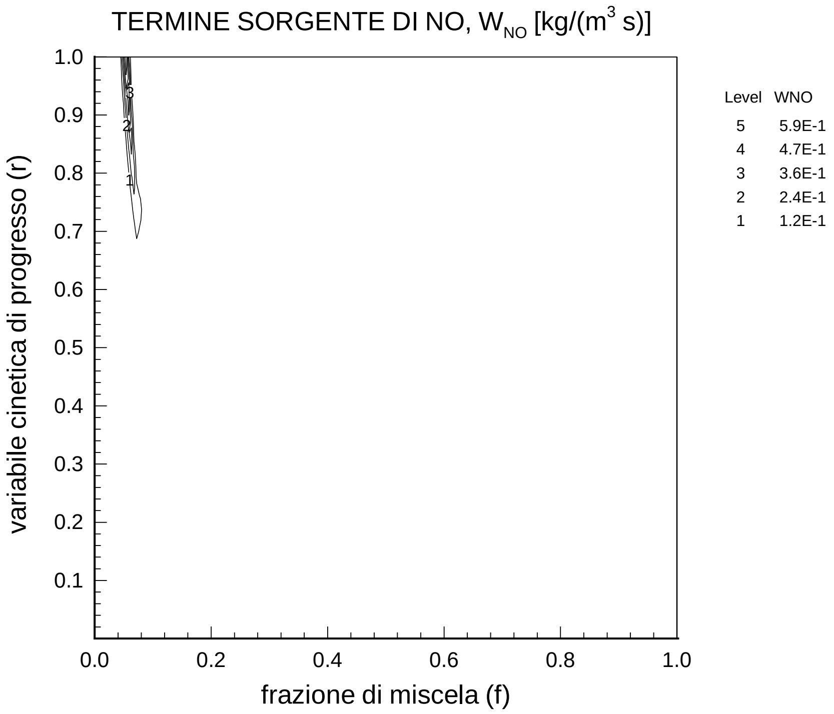

Figura 3.16: Isolinee del termine sorgente chimica di NO per una miscela metano/aria alla pressione di 10 bar.

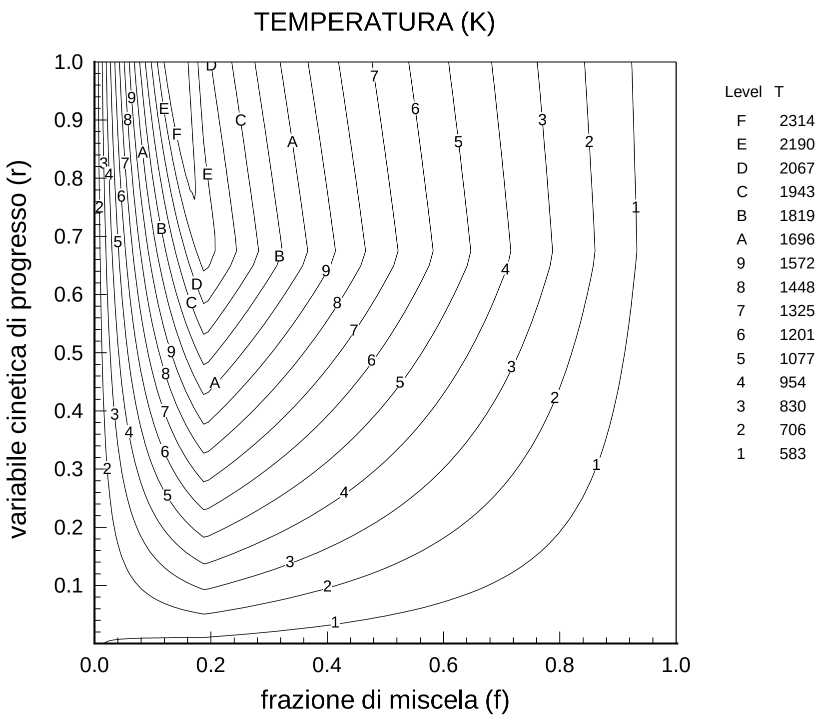

Figura 3.17: Isolinee della temperatura per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

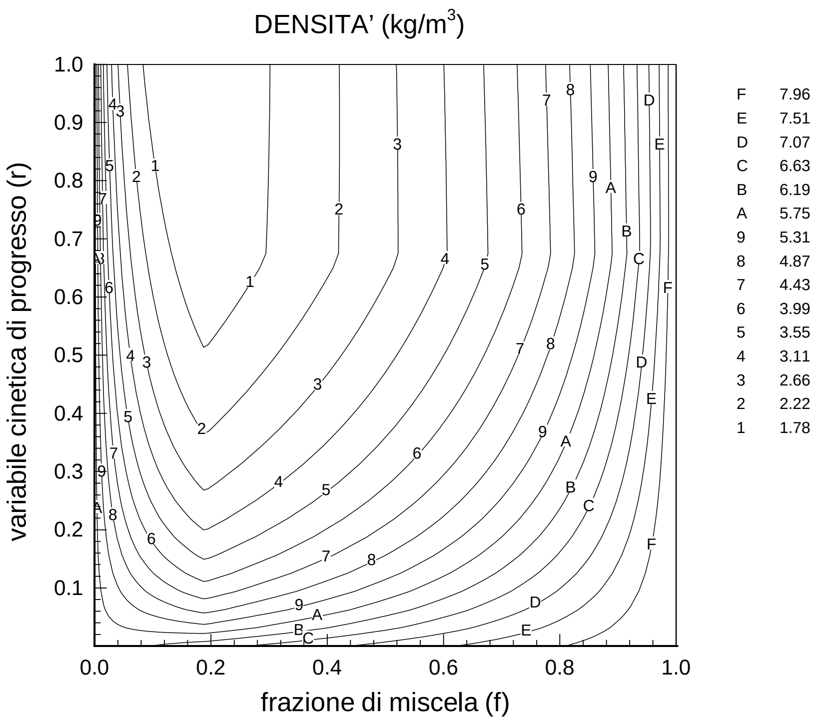

Figura 3.18: Isolinee della densita' per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

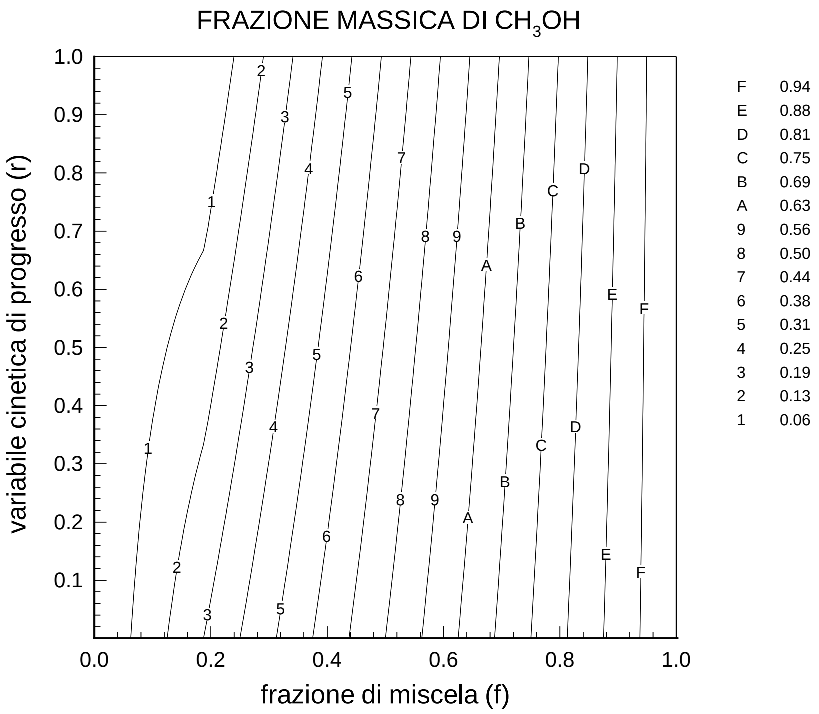

Figura 3.19: Isolinee della frazione massica di metanolo per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

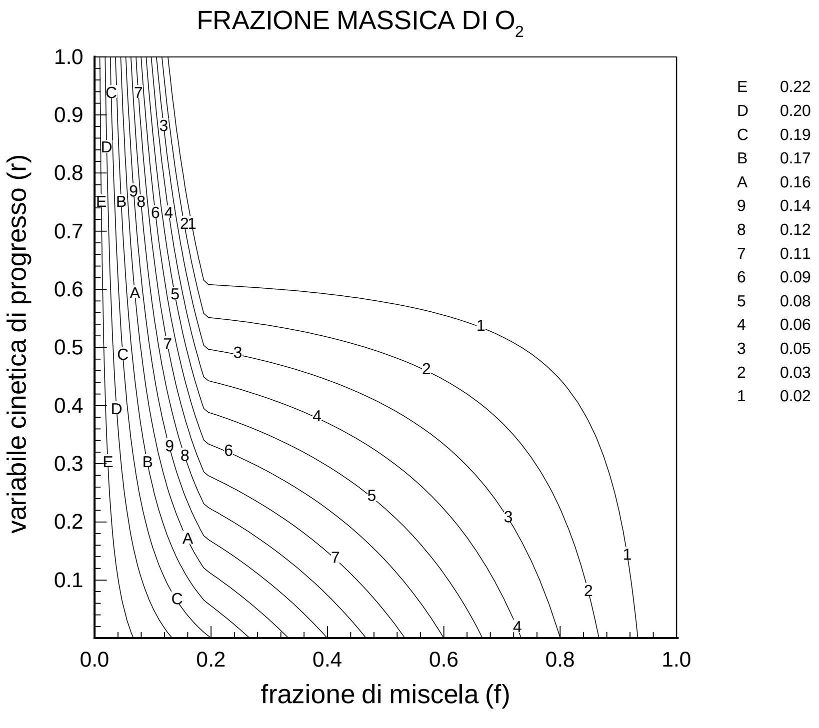

Figura 3.20: Isolinee della frazione massica di O_2 per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

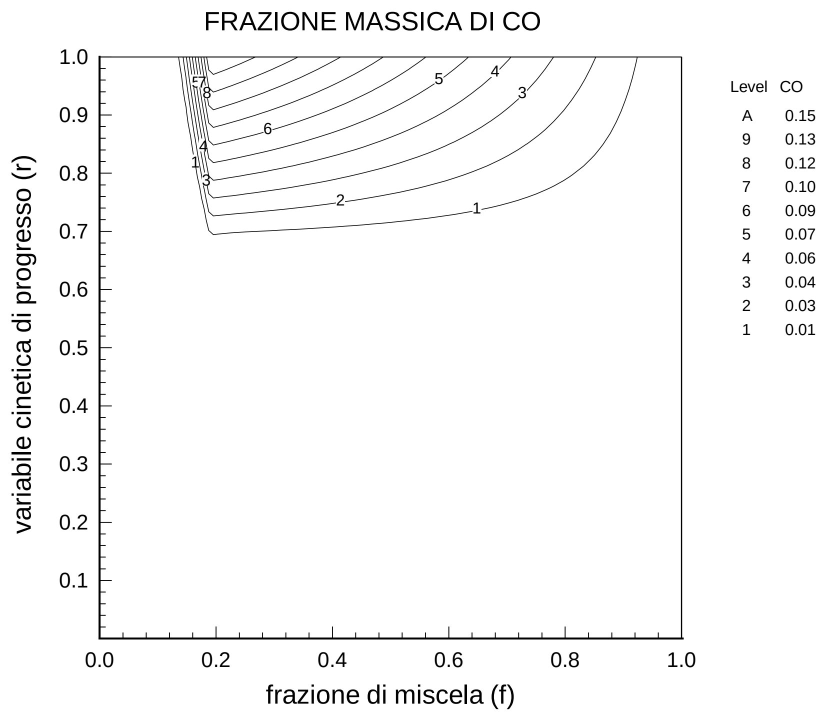

Figura 3.21: Isolinee della frazione massica di CO per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

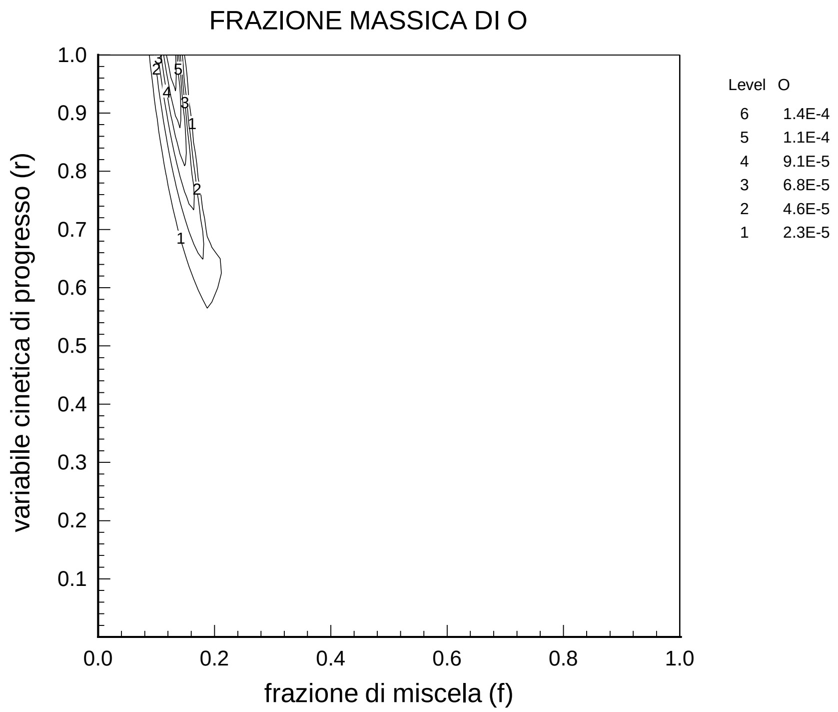

Figura 3.22: Isolinee della frazione massica di O per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

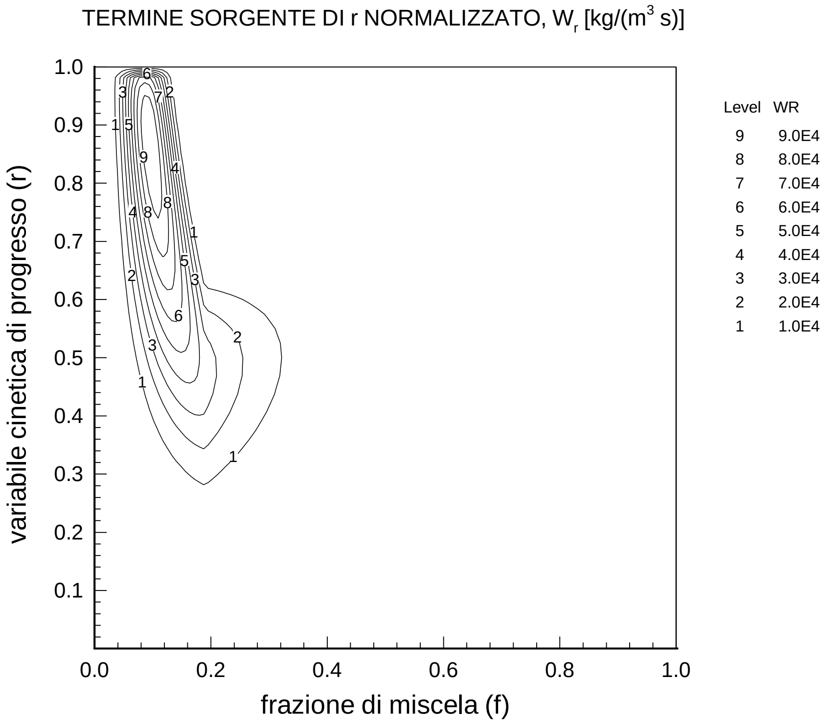

Figura 3.23: Isolinee del termine sorgente di r per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

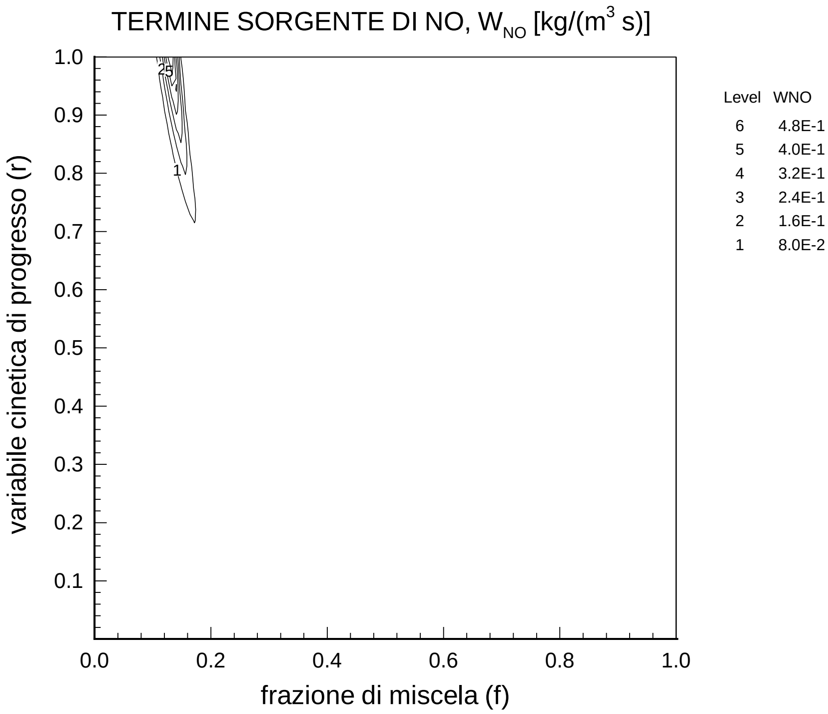

Figura 3.24: Isolinee del termine sorgente chimica di NO per una miscela metanolo/aria alla pressione di 10 bar.

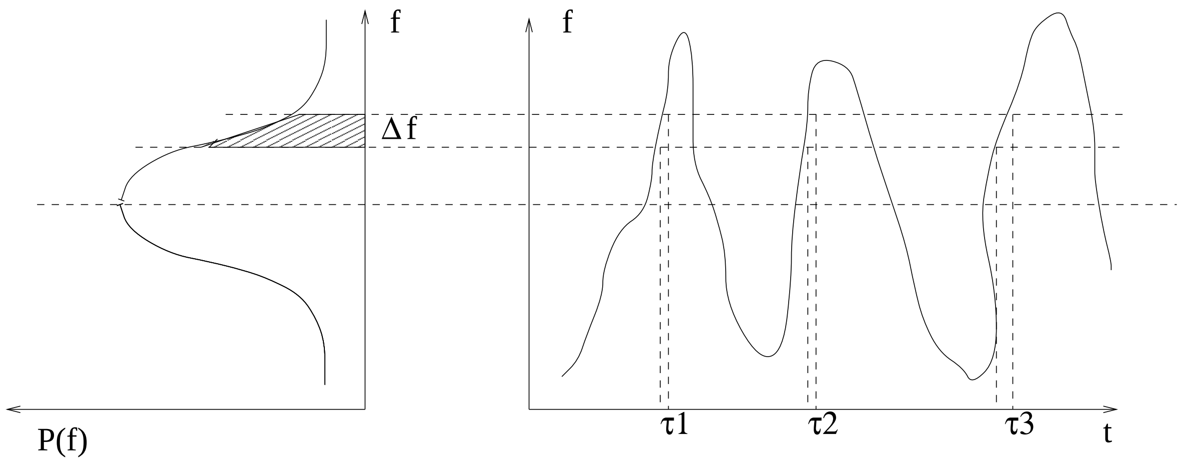

Figura 3.25: Funzione densita' di Probabilita'.

Capitolo 4

Tabulazioni adattive di scalari termochimici

Sommario

In questo capitolo verra' esposto l'algoritmo numerico implementato nel corso di questo lavoro nel pre-processor ADAPT [52] per la tabulazione adattiva di scalari termochimici. Mediante tale procedimento le medie della densita' e di altre grandezze termochimiche vengono memorizzate in una tabella prima della soluzione del campo termofluidodinamico. Il codice TANIT, ad ogni time-step e per ogni cella del dominio estrarra' dalle tabelle i valori delle grandezze indispensabili per la soluzione delle equazioni di trasporto. L'algoritmo di lettura e interpolazione delle tabelle adattive implementato durante il presente lavoro verra' trattato nel par.4.3. L'utilizzo di tabelle consente di sostituire il calcolo di un integrale doppio con una interpolazione un notevole risparmio dal punto di vista computazionale (4.1, 4.4). Inoltre, l'adozione di tabelle non strutturate adattive che cioe' si infittiscono automaticamente dove le funzioni tabulate presentano i gradienti maggiori permette di ridurre drasticamente la memoria richiesta per conservare le tabelle stesse (par.4.5). Nel paragrafo 4.5 verra' descritta, e se ne valutera' la accuratezza, la tabella adattiva costruita per simulare la combustione di una miscela di idrogeno, ossido di carbonio e azoto in aria (v. cap.5).

4.1 Introduzione

Si e' visto che la soluzione del campo termofluidodinamico di un flusso reattivo turbolento risolvendo tutte le equazioni delle specie chimiche e' in pratica impossibile per via dell'enorme onere computazionale richiesto; quindi si sono fatte alcune semplificazioni:

- per mezzo dei meccanismi ridotti di reazione si e' diminuito ad uno il termine che dipende dalla cinetica chimica (3.3);

- con il metodo della *pdf* presunta si e' tenuto conto dell'interazione cinetica chimica/turbolenza riducendo il numero di correlazioni da modellare.

Malgrado queste semplificazioni la risoluzione delle equazioni per flussi reattivi turbolenti mediante metodo *pdf* con due scalari termochimici indipendenti rimane molto onerosa dal punto di vista computazionale poiche', come si e' visto (3.4.2) ogni grandezza termochimica media (densita', frazione massica delle specie, termine sorgente di r etc.) sara' data da:

$$\overline{\phi} = \int_0^1 \int_0^1 \frac{P_f^{\beta}(f; \tilde{f}, \widetilde{f''^2}) \cdot P_r^{\beta}(r; \tilde{r}, \widetilde{r''^2})}{\rho(f,r)} \cdot \phi(f,r) df dr \qquad (4.1)$$

Sebbene il termine $\phi(f,r)$ venga tabellato in funzione di f ed r come presentato nelle figure 3.1-3.8, **il calcolo dell'integrale doppio dovra' essere fatto tramite quadrature numeriche, per ogni nodo della griglia computazionale e ad ogni iterazione**. Tutto questo almeno per la densita', il termine sorgente di r (w_r), il termine $\overline{w_r r}$ e $\overline{\chi_2}$, quantita' necessarie durante l'integrazione delle equazioni di trasporto 3.5.

Percio' il tempo di CPU richiesto sara' enorme!

Le variabili ϕ possono pero' essere integrate su un numero di stati compresi nel dominio di esistenza termochimico ed il risultato sara' conservato in una "look-up table" prima della soluzione del campo fluidodinamico.

In pratica nel caso di *pdf* con due variabili termochimiche indipendenti significa tabulare le proprieta' dipendenti (densita', termine sorgente.. etc.) in funzione di quattro parametri, $\tilde{f}$, $\widetilde{f"^2}$, $\tilde{r}$, $\tilde{r"^2}$.
In questo modo ogni volta che durante l'integrazione delle equazioni di trasporto e' richiesta una di queste proprieta' termochimiche la si estrarra' dalla tabella mediante interpolazione multilineare. Cosi' l'integrazione 4.1 sara' sostituita da una interpolazione con un notevole risparmio dal punto di vista computazionale. Nel corso di questo lavoro e' stato calcolato che il tempo medio necessario per eseguire l'integrale doppio 4.1 e' circa quattro ordini di grandezza maggiore del tempo impiegato per interpolare la tabella adattiva.

Il requisito principale della tabella dovra' essere l'accuratezza insieme con la minima richiesta di memoria possibile.

Le proprieta' da tabulare presentano un'andamento non uniforme con forti gradienti in parti dello spazio $\tilde{f}$, $\widetilde{f"^2}$, $\tilde{r}$, $\tilde{r"^2}$ diverso da funzione a funzione. Per esempio se si considerano i profili tabulati in Fig. 3.1 - 3.8 nel piano f, r, $\widetilde{f"^2}$=0, $\tilde{r"^2} = 0$ si osserva che il termine sorgente di r presenta forti variazioni per $f \leq 0.5$ ed $r \leq 0.3$ mentre il termine sorgente di NO presenta il picco in corrispondenza di $r \geq 0.7$. E' necessario quindi avere una tabella sufficientemente fitta in zone differenti del dominio per interpolare con accuratezza le proprieta' tabulate, inoltre non sempre e' possibile conoscere a priori le funzioni da tabellare. I profili presentati nel piano f, r sono stati tabulati su una griglia $120X60$ (fig. 3.1 - 3.8), il che significa che per ottenere la stessa accuratezza nel dominio a quattro dimensioni si dovrebbe adoperare una tabella con $120X60X60X60 \sim 26$ milioni di celle in cui verranno registrati $nX26 \cdot 10^6$ valori delle n quantita' tabulate. Un tale utilizzo di memoria e' indesiderato nei calcoli con le presenti "workstation", inoltre utilizzando tale discretizzazione ampie zone del dominio sarebbero "iper-risolte" con grande spreco di memoria.

Il problema si risolve facendo ricorso a tabelle adattive che si infittiscono solo dove necessario unendo l'accuratezza con il minimo impiego di memoria.

In questo lavoro e' stato sviluppato ed implementato (codice $ADAPT$ [52]) un algoritmo per la costruzione e l'interpolazione di tabelle adattive non strutturate per la tabulazione di variabili termochimiche in funzione dei quattro parametri indipendenti $\tilde{f}$, $\widetilde{f"^2}$, $\tilde{r}$, $\widetilde{r"^2}$ nel metodo della *pdf* presunta. Tale lavoro e' basato sull'idea di Maas e Pope [38] sviluppata e applicata nel caso di tre parametri indipendenti da Biagioli [5].

4.2 Descrizione dell'algoritmo di tabulazione

L'algoritmo qui' presentato e' stato descritto in [5] [48] [38] [46]. I passi principali per la generazione della griglia non strutturata per la tabulazione di $nfun$ proprieta' termochimiche funzioni di 4 parametri indipendenti sono i seguenti:

1) il dominio di tabulazione viene trasformato in un ipercubo normalizzando i parametri indipendenti $\widetilde{f"^2}$ e $\widetilde{r"^2}$ (f ed r sono gia' grandezze normalizzate); la normalizzazione di $\widetilde{f"^2}$ e $\widetilde{r"^2}$ e' stata ottenuta dividendo il valore della variabile da normalizzare con il suo valore massimo:

$$\widetilde{f"^2}_{norm} = \frac{\widetilde{f"^2}}{f \cdot (1-f)} \tag{4.2}$$

$$\widetilde{r"^2}_{norm} = \frac{\widetilde{r"^2}}{r \cdot (1-r)} \tag{4.3}$$

2) il dominio viene discretizzato con una griglia strutturata "coarse", se ad esempio si sceglie di dividere in quattro parti ciascuna delle quattro direzioni il dominio verra' suddiviso in 256 celle "coarse". Viene inoltre stabilita per ogni direzione "coarse" la griglia piu' fine possibile. Questa viene ottenuta dividendo ogni intervallo in un

numero (2^{nexp}) di intervalli equispaziati;

3) ogni cella "coarse" viene controllata per verificare che il valore esatto di ciascuna proprieta' in un numero dato di punti interni non differisca dal valore interpolato di una quantita' prefissata, in caso contrario il test viene effettuato per la cella successiva;

4) Se l'errore e' maggiore di quello stabilito la cella viene suddivisa in due celle "child" nella direzione ortogonale a quella in cui le funzioni da interpolare hanno la massima curvatura, ed il test viene ripetuto per le due "child" fino a quando l'errore e' inferiore a quello prefissato o quando e' stato raggiunto il numero di divisioni massimo, dopo di che' si esamina la cella coarse successiva come descritto al punto 3.

4.2.1 Struttura della griglia e delle celle

Ogni cella ha un numero di vertici (nodi) pari a $2^n dim = 2^4 = 16$ e $2\,X\,ndim = 8$ facce. I vertici della cella vengono ordinati secondo una notazione binaria come rappresentato in figura 4.1 in un caso tridimensionale. Ogni nodo della cella ic e' individuato da un vettore $v(nd, ic)$ dove nd identifica il vertice della cella,

$$nd = 1 + \sum_{n=1}^{ndim} l_n 2^{(n-1)} \tag{4.4}$$

dove l_n sono le coordinate binarie del nodo considerato.

La figura 4 mostra inoltre la numerazione dei vertici della cella (tra parentesi) secondo questa regola. Ad ogni cella viene assegnato un intero $k(ic)$ che indica la direzione normale alla quale la cella e' divisa, se $k(ic) = 0$ la cella non e' divisa. Le due celle create dalla divisione di un'altra vengono chiamate "children" dell'originale "parent". La cella child che ha l'origine in comune con la parent viene indicata come *lower* mentre l'altra *upper*. La cella parent viene individuata dall'intero $pip(ic)$, la cella "lower" con il numero $pic(ic)$ mentre la "upper" e' $pic(ic) + 1$. La posizione e le dimensioni della cella sono contenute nel vettore che individua l'origine della cella $x_0(n, ic)$ e in $dx_0(n, ic)$ che esprime la dimensione in numero di intervalli fini, n e' la direzione considerata.

4.2.2 Criterio di divisione

E' stato detto che il criterio di divisione si basa sull'analisi dell'errore di interpolazione nella cella. Per ogni proprieta' tabulata e' fissato l'errore massimo ammesso, l'errore di interpolazione e' calcolato nel centro cella ed in altri punti generati in maniera casuale. Se la cella deve essere divisa un altro test stabilisce la direzione di divisione. Si calcola la curvatura media ($curv$) delle funzioni tabellate ϕ nelle n direzioni:

$$curv(n) = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} \frac{(\phi_+(i) + \phi_-(i))/2 - \phi_{ex}(i)}{\epsilon(i) \cdot valm(i)} \tag{4.5}$$

dove N_f e' il numero di funzioni da tabulare ϕ_+ e ϕ_- sono i valori della proprieta' calcolati su facce opposte mentre ϕ_{ex} nel punto centrale, ϵ l'errore ammesso per la i-esima proprieta', $valm$ e' il valore medio della proprieta' termochimica. Tale valore viene calcolato nel piano $\widetilde{f''^2} = 0$ e $\widetilde{r''^2} = 0$ ovvero viene estratto dalla tabella strutturata di $\phi(f, r)$ descritte nel paragrafo 3.3. La cella viene quindi divisa nella direzione ortogonale alla direzione di massima curvatura.

Quando l'errore di interpolazione e' minore di ϵ o si e' raggiunto il livello piu' fine di decomposizione i valori esatti delle proprieta' vengono tabulati nei nodi.

4.3 Interpolazione dalla tabella adattiva

Una volta costruita la tabella questa viene letta durante l'integrazione delle equazioni di trasporto per estrarre i valori richiesti.

Supponiamo si voglia estrarre la densita', dati i valori dei quattro parametri indipendenti calcolati mediante le equazioni di trasporto. Il primo passo e' l'individuazione nella discretizzazione strutturata coarse della cella che contiene il punto determinato dai quattro parametri indipendenti. La cella viene esaminata per vedere se e' divisa o no, in caso affermativo si cerca quale child contiene il punto cercato e se questa e' divisa si continua sino a che una cella senza child e' individuata. Il valore della densita' cercato e' determinato mediante interpolazione multilineare dei valori della densita' ai nodi.

4.3.1 Interpolazione multilineare

Data una funzione $F(x_1, x_2, ..., x_n)$ di n parametri il suo valore interpolato linearmente in un punto interno ad un iperparallelepipedo appartenente ad un iperspazio di dimensione n si ottiene effettuando la somma dei valori esatti sui vertici del parallelepipedo ponderati con i volumi opposti a questi vertici. Per il caso di una funzione bidimensionale si ha (fig. 4.2) :

$$\begin{aligned} F(x_1^*, x_2^*) = \frac{1}{V}[&F(x_1, x_2)V_1 + F(x_1 + \Delta x_1, x_2)V_2 + \\ &+F(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2)V_3 + F(x_1, x_2 + \Delta x_2)V_4 \end{aligned} \tag{4.6}$$

dove $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

4.4 Richiesta di memoria

Nei paragrafi precedenti si 'e visto come prima dell'interpolazione bisogna operare la ricerca per individuare la cella piu' piccola che contiene il punto rappresentato dalla quaterna di valori $\tilde{f}$, $\widetilde{f"^2}$, $\tilde{r}$, $\tilde{r"^2}$ in cui si vogliono ottenere le proprieta' termochimiche. Questo richiede un numero di informazioni maggiori che nel caso di tabella strutturata. Infatti, per ogni cella, si dovranno registrare i valori dell'origine ($x_0(n, ic)$) della cella e della sua dimensione ($dx_0(n, ic)$), il puntatore dei vertici ($v(ic, 2^4)$), il puntatore delle celle figlie ($pic(ic)$) e l'indice che indica se ed in quale direzione la cella e' divisa ($k(ic)$), l'indice delle $ntco$ celle coarse ($ind_co(icoa)$); inoltre, saranno tabulate le $nfun$ proprieta' in ciascuno degli ntn nodi nel vettore $q(ntn, nfun)$.
In definitiva la tabella adattiva avra' una richiesta di memoria pari a:

$ic \cdot (2 + 2 \cdot 4 + 2^4) + ntco$ interi

e

$nfun \cdot ntn$ reali.

Chiaramente nella tabella strutturata non ci sara' bisogno di registrare tutti gli interi descritti in precedenza ma il numero di reali sara' tanto maggiore quanto piu' saranno i nodi ntn presenti.

Il vantaggio della discretizzazione adattiva cresce quindi al crescere delle funzioni da tabulare. La ricerca di un punto nella tabella adattiva richiedera' un tempo maggiore per trovare la cella rispetto alla discretizzazione strutturata. Sono stati condotti studi [46] su tabelle in due dimensioni che indicano che la ricerca nella griglia non strutturata richiede circa il doppio del tempo rispetto alla strutturata. Pero' il numero delle operazioni per la ricerca aumenta proporzionalmente alla dimensione della tabella mentre il lavoro di interpolazione raddoppia con l'aumentare delle dimensioni. Cosi' ci si aspetta che al crescere delle dimensioni della tabella la differenza tra il tempo impiegato per la tabella adattiva rispetto alla strutturata decresca. Studi su tabella 3D mostrano che il tempo speso in piu' e' circa il 35%, confermando questa osservazione. Nel caso esaminato la tabella e' 4D quindi si prevede che il tempo di ricerca non sia di molto superiore rispetto alla ricerca su una tabella strutturata. Quindi si puo', a ragione, affermare che nel caso di tabella 4D con 4 proprieta' tabulate (come sara' qui considerato), a parita' di accuratezza della quantita' tabellata, il tempo impiegato per estrarre dalla tabella adattiva la proprieta' richiesta sia al massimo uguale al tempo di ricerca ed interpolazione della tabella strutturata. In certi casi (come nel codice TANIT) vista la difficolta' di costruire una tabella strutturata sufficientemente accurate per piu' variabili, pena la crescita spaventosa delle quantita' da memorizzare, si preferisce adottare una tabella distinta per ciascuna variabile. Il tempo di ricerca del nodo in tali tabelle deve percio' essere moltiplicato per 4 (se, come visto, ci si limita a tabulare le 4 proprieta' indispensabili per la soluzione delle equazioni di trasporto del flusso reattivo). Infatti per ogni iterazione, in ogni nodo di griglia e' individuato un punto nello spazio f, r, $\widetilde{f"^2}$ e $\widetilde{r"^2}$, in questo stesso punto devono essere letti i valori delle variabili tabulate. Nel caso sopra esposto la ricerca del punto dovra' essere ripetuta per ciascuna variabile termochimica considerando che ogni proprieta' e' contenuta in una diversa tabella. Poiche' invece la tabella adattiva contiene in ogni nodo il valore delle 4 variabili si puo' dedurre come il tempo di ricerca ed interpolazione totale per le quattro grandezze sia considerevolmente inferiore rispetto allo stesso tempo impiegato nella lettura di 4 tabelle strutturate.

4.5 Tabella adattiva per una miscela H_2, CO, N_2 in aria

La tabella adattiva dovra' essere costruita ogni qualvolta si studia un particolare combustibile ad una fissata pressione e temperature in ingresso in camera di combustione. Nel corso di questo lavoro si sono studiati diversi casi di combustione considerando miscele combustibili diverse per composizione oppure lo stesso combustibile operante in cc a varie pressioni o con temperatura in ingresso differente, per ognuno di questi casi e' stata costruita una tabella adattiva. A titolo di esempio si riportano i risultati ottenuti nella costruzione della tabella per lo studio della miscela formata da $32.3\% H_2$, $27.5\% CO$ e $40.2\% N_2$; tale miscela sara' utilizzata per la validazione del meccanismo ridotto descritto in nel par.3.3.2 con i dati sperimentali di Correa e Gulati [17].

La discretizzazione coarse e' di 4 celle uguali per ciascuna direzione (vedi fig.4.3) per un totale di 256. Sono state tabulate le sole quattro proprieta' termochimiche indispensabili per l'integrazione delle equazioni di trasporto cioe' la densita' media $\overline{\rho}$, il termine sorgente della variabile di progresso $\overline{w_r}$, $\overline{w_r \cdot r}$ ed il termine $\overline{\chi_2}$. La discretizzazione piu' fitta ammessa e' di 65 nodi nella direzione dello scalare conservato, 17 nodi lungo l'asse della varianza di f e di r e 21 nodi lungo la direzione r. L'errore percentuale massimo assunto rispetto al valore medio (differenza tra il valore massimo e minimo) della proprieta' tabulata e' del 1% per $\overline{\rho}$, $\overline{w_r}$ e $\overline{w_r \cdot r}$ e del 2% per $\overline{\chi_2}$. La temperatura iniziale dell'aria e del combustibile ($f = 0$ e $f = 1$) e' pari a $300K$ e la pressione e' quella atmosferica.

La tabella adattiva costruita risulta costituita da :

256 celle coarse;

40.726 celle;

50.494 nodi;

la tabella occupa circa 5.7$Mbytes$ di memoria con i numeri reali in doppia precisione;

saranno memorizzati 201.976 reali e 1.059.132 interi;

nella tabella strutturata invece dovranno essere memorizzati 1.577.940 numeri reali, ci saranno 327.680 celle e 394.485 nodi, un numero circa sei volte maggiore rispetto alla tabella adattiva;

il tempo impiegato per costruire la tabella e' stato circa 20 ore su IBM risc 6000/560.

Si puo' cercare di ridurre il tempo di calcolo riducendo il dominio di integrazione. Nella soluzione dell'integrale doppio eq.4.1 l'intervallo di integrazione da f o r spazza il campo compreso tra zero ed uno. Si possono invece adottare degli accorgimenti che consentono di "restringere" l'intervallo di integrazione in funzione dei valori medi e delle varianze di f ed r. Questa tema non e' stato sviluppato nel presente lavoro ma potra' essere motivo di future evoluzioni del codice ADAPT.

Bisogna inoltre considerare che la tabella non deve essere generata per ogni 'run' di CFD ma soltanto se si considera un meccanismo di reazione diverso o se si cambia la miscela o le temperature dell'aria o del combustibile in ingresso oppure la pressione in camera di combustione. Questo significa che una volta fissato il combustibile e le condizioni di pressione e temperatura in ingresso nel combustore si potra' utilizzare la stessa tabella per studiare differenti geometrie del combustore, velocita' in ingresso, rapporti aria/combustibile ecc. In pratica si impieghera' "molto" tempo per costruire la tabella adattiva ma poi con la stessa tabella potranno essere simulati numerosi casi differenti. Cio' e' particolarmente conveniente negli studi di ottimizzazione della combustione e nei calcoli di verifica e di progetto in cui si variano parametri quali il rapporto massico aria/combustibile, le portate di aria o si modifica al geometria della camera di combustione per determinare, ad esempio, quale sia la configurazione migliore in termini di rendimento della combustione e delle emissioni di inquinanti.

E' stato effettuato un test di accuratezza della tabella adattiva generata mediante il confronto dei risultati ottenuti con l'interpolazione da tale tabella con quelli "esatti" calcolati su una griglia fine quanto la piu' fitta discretizzazione possibile con la tabella adattiva sul piano f, r. Definiamo quindi, in questo caso, come valori esatti quelli della tabella con 65 nodi nella direzione di f e 33 nodi nella direzione di r e 17 nodi nella direzione della varianza di f ed altrettanti in quella di r. La *mesh* nel piano f,r, $\widetilde{f''^2} = 0$, $\widetilde{r''^2} = 0$ e' rappresentata in figura 4.4. Sul piano considerato le celle nella tabella adattiva sono 738 contro le 1280 della tabella strutturata. Nelle figure seguenti (4.5-4.8) sono presentati i confronti tra i profili delle quantita' estratte dalla tabella non strutturata (linea tratteggiata) con quelle esatte (linea continua).

Sono stati eseguiti dei test nel piano f, r con discretizzazioni piu' fini di quella precedentemente considerata "esatta" senza rilevare apprezzabili variazioni tra le funzioni che dovranno essere tabulate rispetto ai valori estratti dalla tabella "esatta".

Si nota come in tutti i casi l'accuratezza ottenuta con l'interpolazione della tabella adattiva sia soddisfacente: infatti l'errore e' sempre inferiore all 3% rispetto al valore esatto (fig. 4.8). Eseguiamo lo stesso test di accuratezza considerando piani del dominio di composizione differenti. Se si considera il piano $\widetilde{f''^2}$, $\widetilde{r''^2}$, con $\tilde{f} = 0.32$ ed $\tilde{r} = 1$ cioe' miscela stechiometrica all'equilibrio, la $mesh$ adattiva avra' 72 celle contro le 256 della esatta. L'errore massimo che si commette con l'interpolazione adattiva e' di circa il 2% per la densita' (fig. 4.9) e del 10% per χ_2 (fig. 4.10) considerando che nella limitata zona in cui si registra questo errore il valore assoluto di χ_2 e' di circa 8 volte inferiore del valore massimo si comprende come anche in questo caso l'errore commesso sia trascurabile. Le isolinee della densita' (fig. 4.13) e del termine sorgente della variabile cinetica di progresso $\overline{w_r}$ (fig. 4.14) sul piano dell'iperspazio 4D $\tilde{f}$,$\widetilde{f''^2}$, $\tilde{r} = 0$ $\widetilde{r''^2} = 0$, dimostrano che si e' ottenuta una elevata accuratezza dell'interpolazione adattiva (errore massimo dell'1%) con solo 260 celle contro le 1024 celle della tabella strutturata (fig. 4.11, 4.12). Anche nel piano $\widetilde{f''^2} = 0$, $\tilde{f} = 0.2$, (per tale valore miscela, con eccesso d'aria rispetto alla condizione stechiometrica, si e' visto che il termine sorgente di r presenta variazioni apprezzabili) si registra un ottima accuratezza sia se si considera il termine sorgente della variabile di progresso (fig. 4.15), sia se si esamina il termine $\overline{w_r \cdot r}$ (fig. 4.16). I risultati ottenuti con la tabella adattiva in termini di accuratezza e impiego di memoria confermano le considerazioni precedentemente avanzate nel par.4.4.

4.6 Conclusioni

Si e' sviluppato un algoritmo di tabulazione e interpolazione adattiva che consente di ottenere e leggere "look-up tables" di proprieta' termochimiche funzione dei quattro variabili indipendenti: la frazione di miscela, la variabile cinetica di progresso normalizzata, e le loro varianze normalizzate. L'impiego di tali tabelle nell'integrazione delle equazioni per la risoluzione di un flusso reattivo consente di ottenere un enorme risparmio di tempo rispetto all'esecuzione di medie mediante integrazione della $\beta - function$ ad ogni passo di calcolo. Infatti, il tempo per eseguire l'integrale e' di circa quattro ordini di grandezza maggiore rispetto al tempo di lettura nella tabella. Inoltre permette di avere $files$ ridotti rispetto al caso di tabelle strutturate non adattive con un evidente risparmio di memoria e senza apprezzabile perdita di accuratezza.

Resta elevato il tempo impiegato per costruire la tabella ma questo potra' essere ridotto ottimizzando l'algoritmo di integrazione oppure ovviamente accettando una peggiore approssimazione nei risultati. La medesima tabella potra' pero' essere utilizzata per il medesimo combustibile anche per molti casi diversi (diverse camere di combustione, diverse velocita', diversi rapporti aria/combustibile ecc.), se non si variano le condizioni di temperatura e pressione in ingresso nella camera di combustione.

Nel prossimo capitolo verra' illustrata una simulazione combustione con l'utilizzo di tabelle adattive.

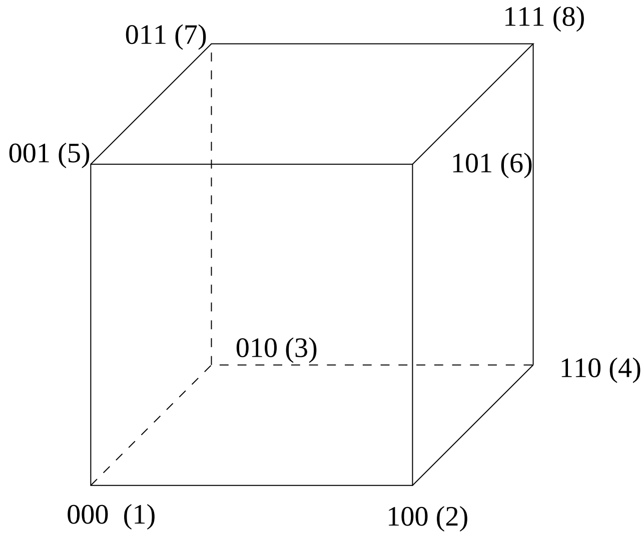

Figura 4.1: Numerazione vertici della cella.

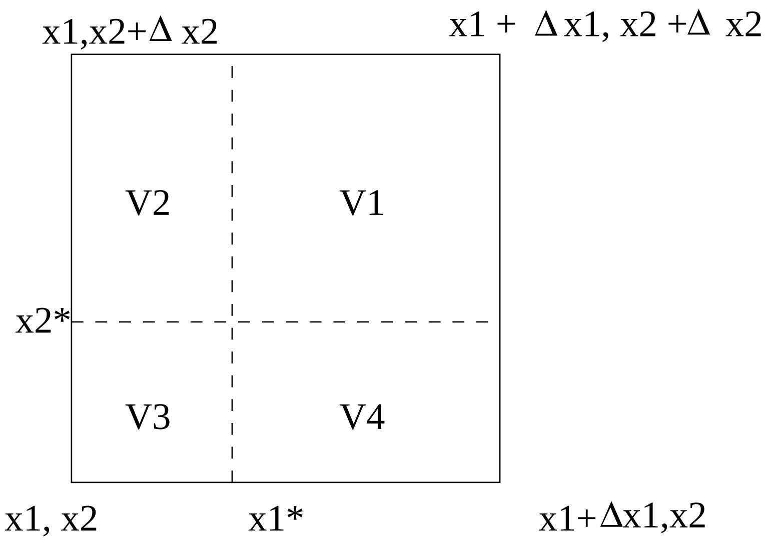

Figura 4.2: Interpolazione multilineare.

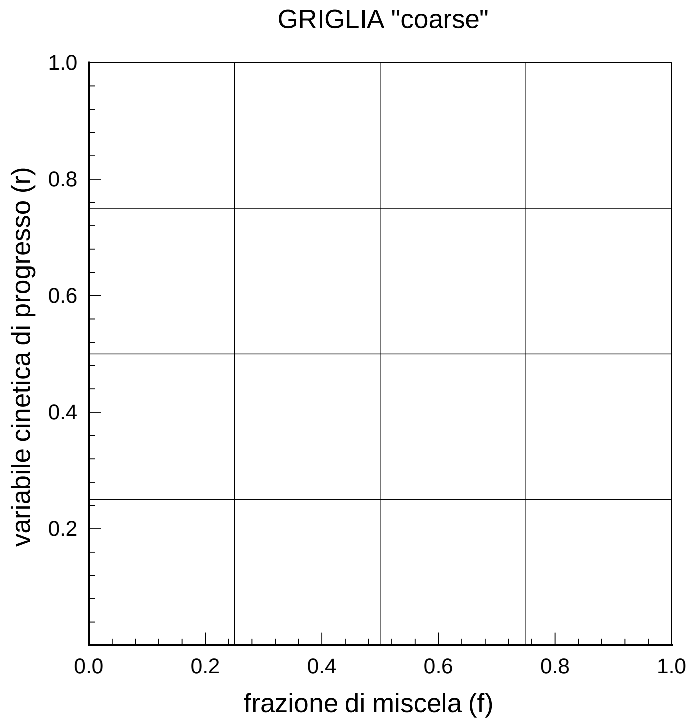

Figura 4.3: Griglia nella discretizzazione *coarse* per mesh adattiva per miscela H_2, CO, N_2 e aria.

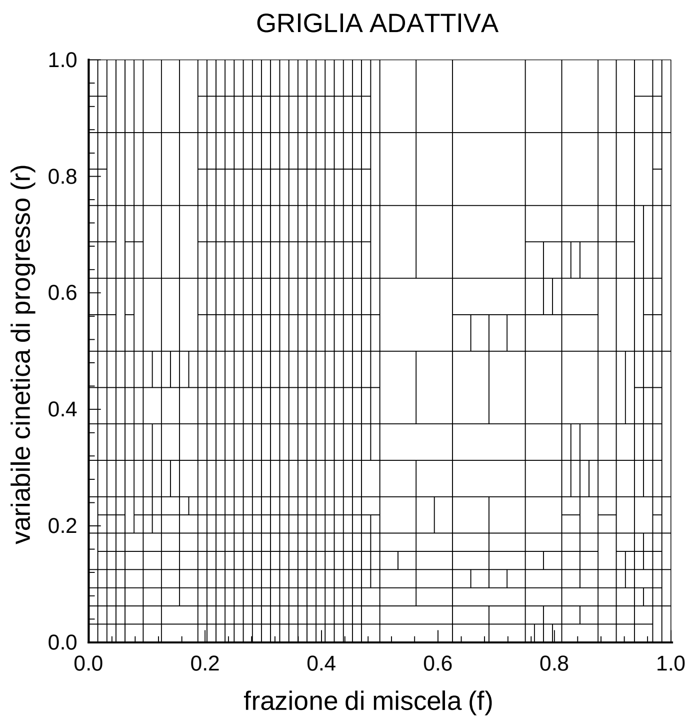

Figura 4.4: Griglia adattiva per miscela H_2, CO, N_2 e aria.

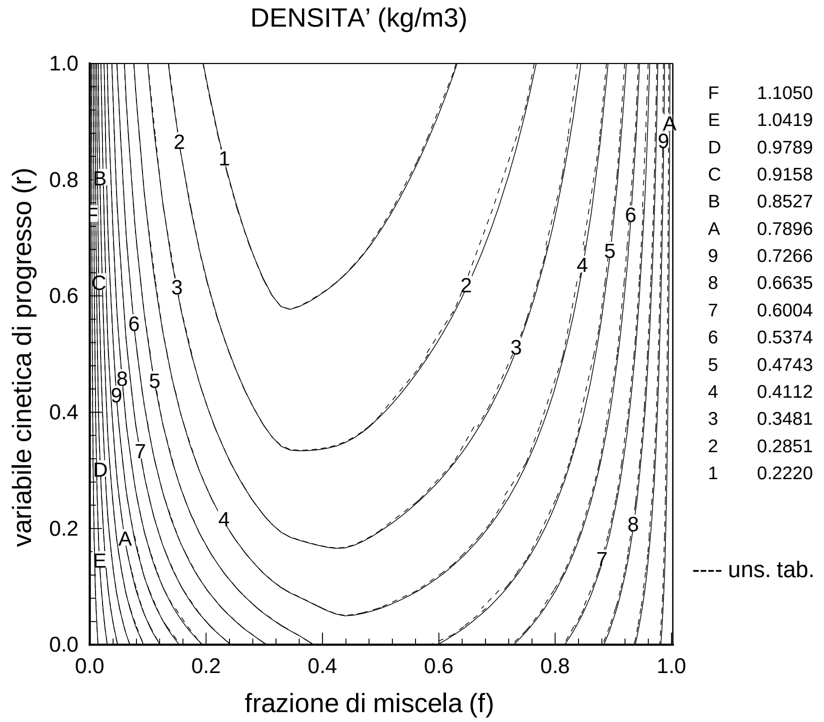

Figura 4.5: Confronto dei profili di densita' con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\widetilde{f''^2} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$.

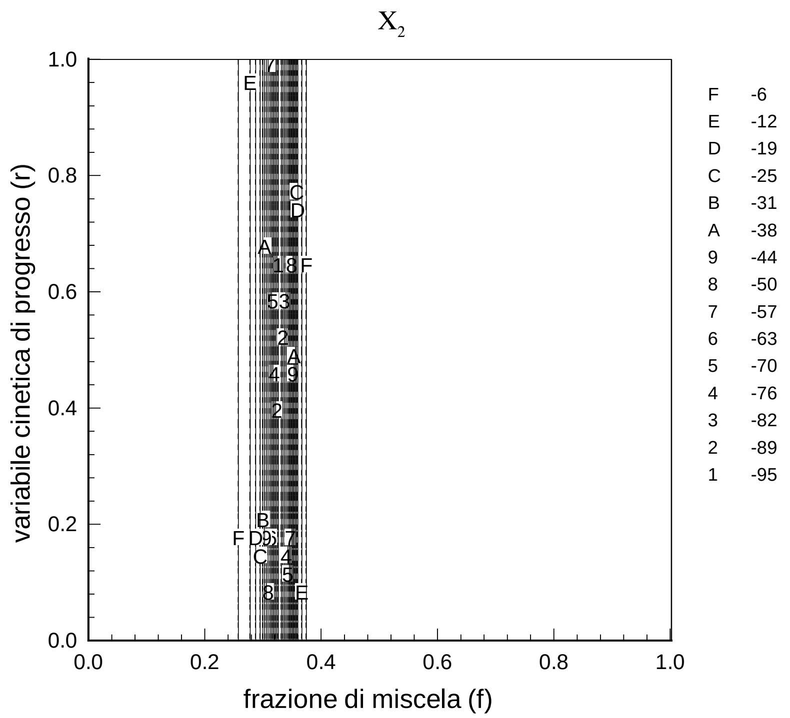

Figura 4.6: Confronto dei profili di $\overline{\chi_2}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\widetilde{f''^2} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$.

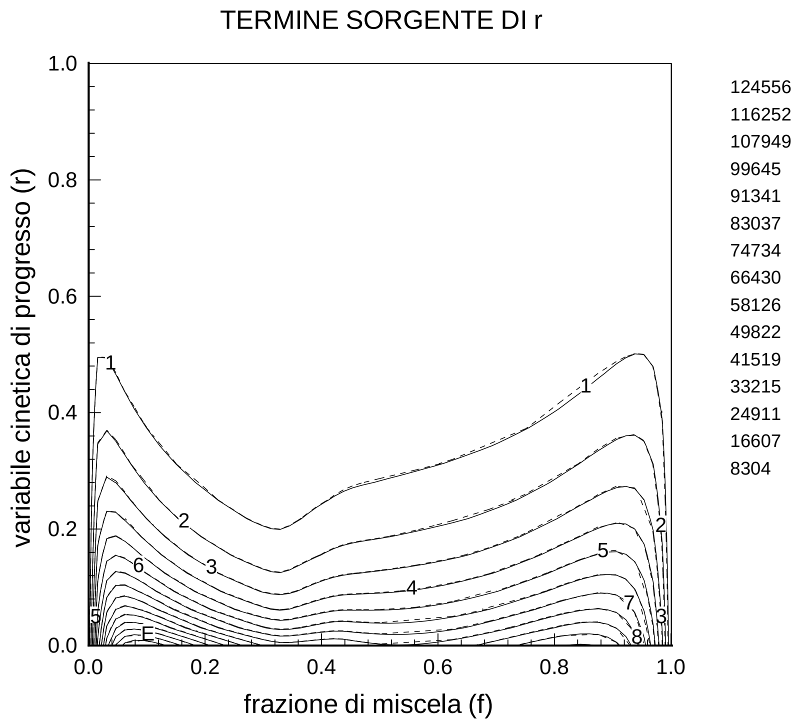

Figura 4.7: Confronto dei profili di $\overline{w_r}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\widetilde{f''^2} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$.

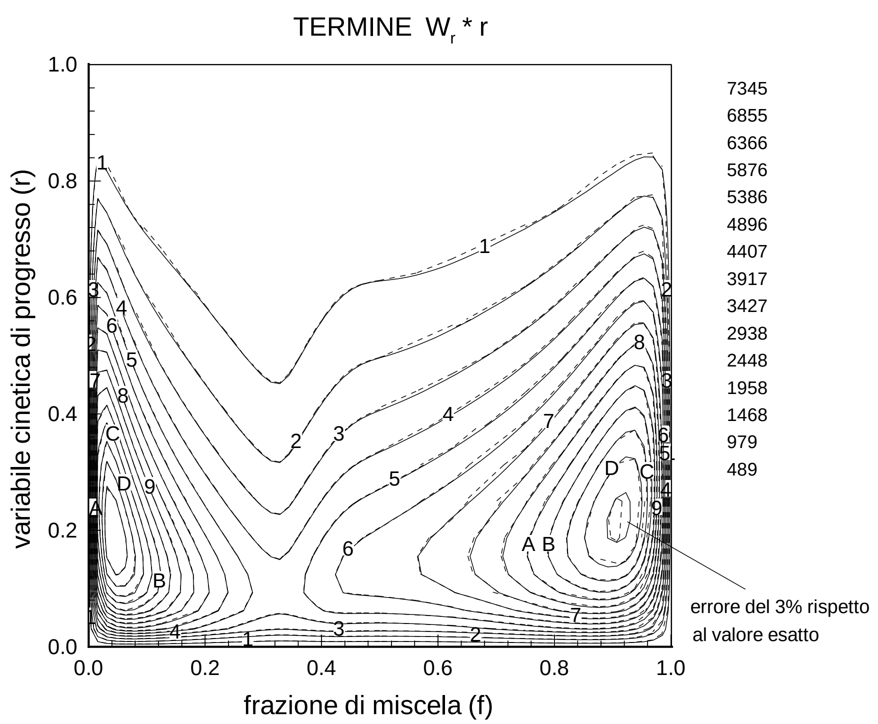

Figura 4.8: Confronto dei profili di $\overline{w_r \cdot r}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\widetilde{f''^2} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$.

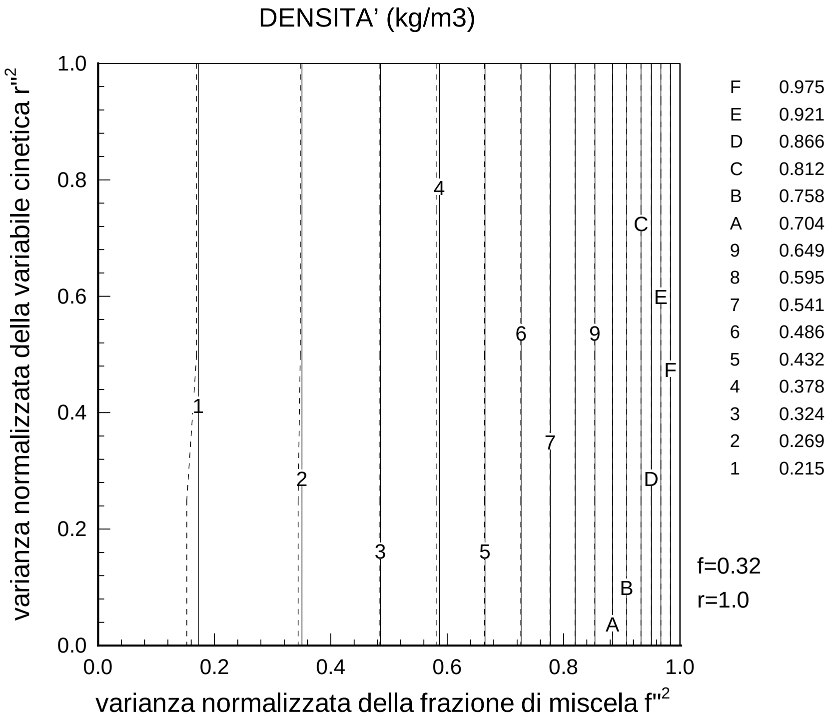

Figura 4.9: Confronto dei profili di densita' con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\tilde{f} = 0.32, \tilde{r} = 1.0$.

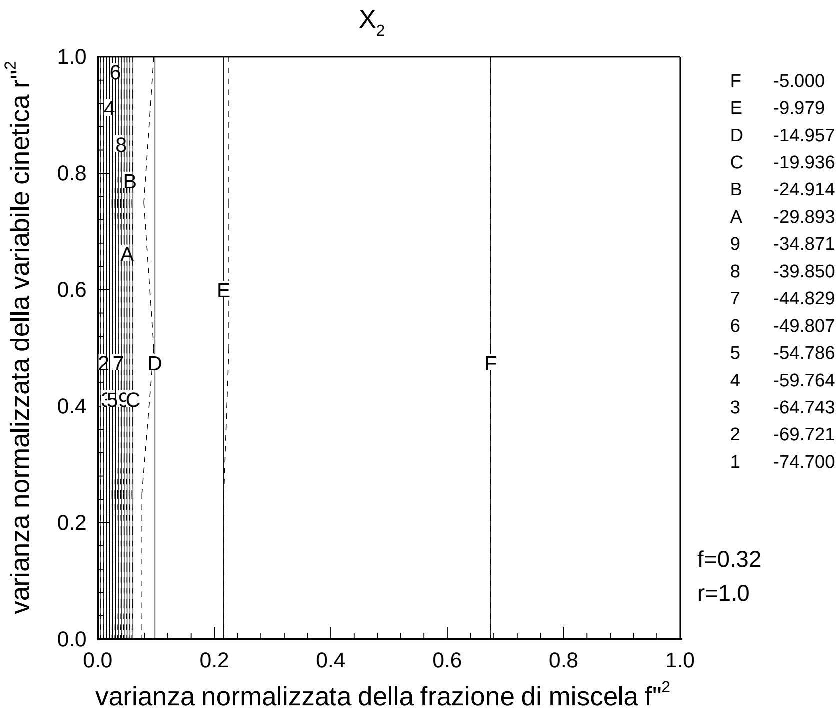

Figura 4.10: Confronto dei profili di $\overline{\chi_2}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria . Isolinee per $\tilde{f} = 0.32, \tilde{r} = 1.0$.

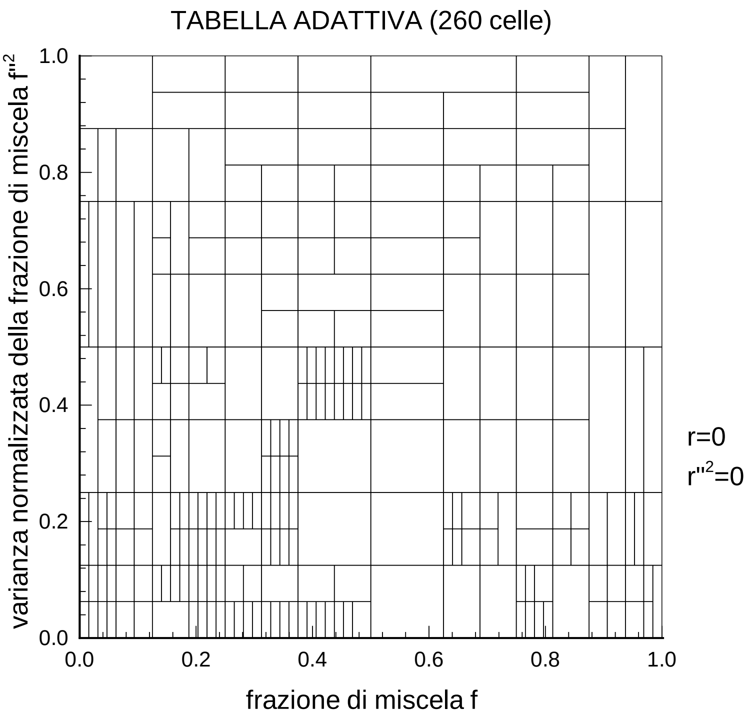

Figura 4.11: Griglia adattiva per miscela H_2, CO, N_2 e aria; ($\tilde{r} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$).

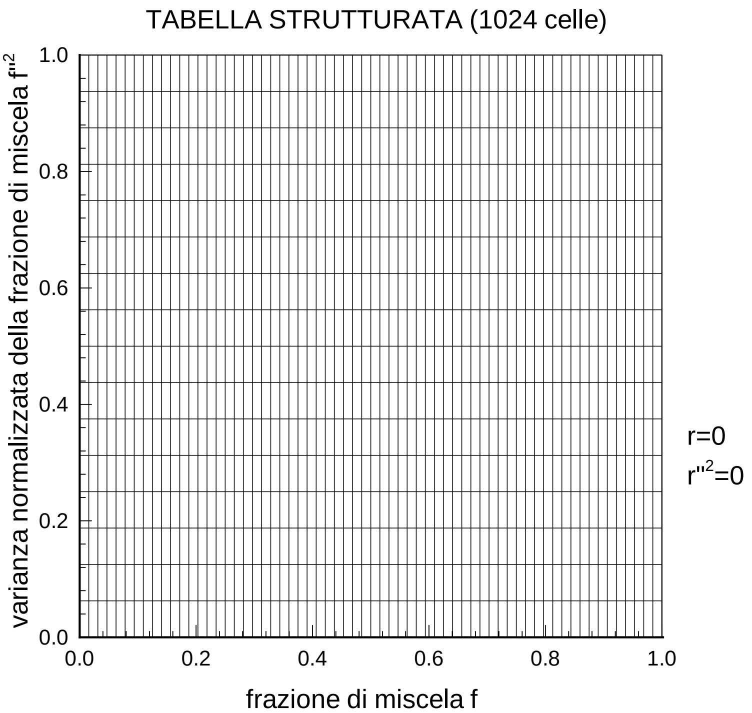

Figura 4.12: Griglia strutturata per miscela H_2, CO, N_2 e aria; ($\tilde{r} = 0$, $\widetilde{r''^2} = 0$).

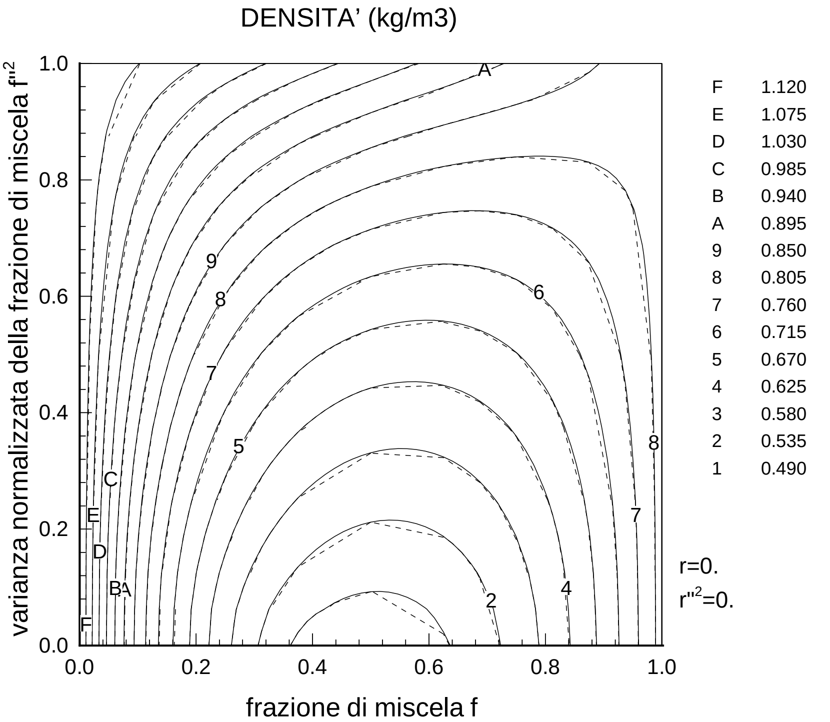

Figura 4.13: Confronto dei profili di $\overline{\rho}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\tilde{r} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$.

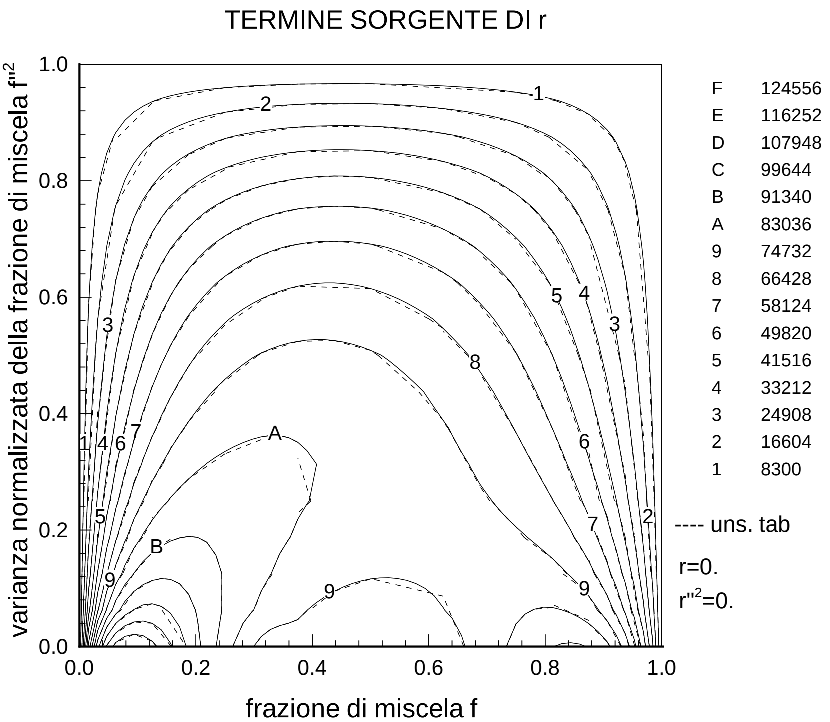

Figura 4.14: Confronto dei profili di $\overline{w_r}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\tilde{r} = 0, \widetilde{r''^2} = 0$.

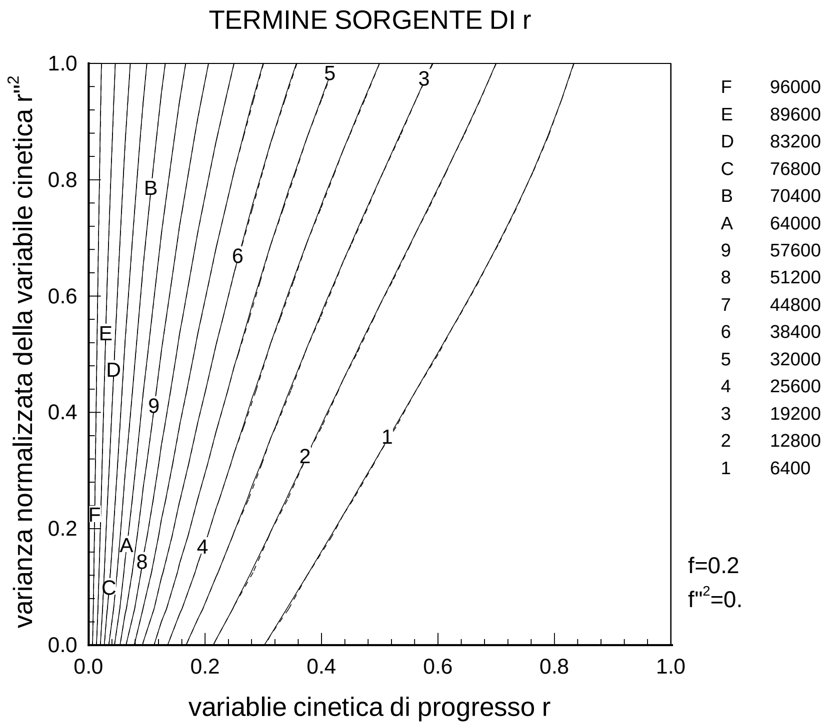

Figura 4.15: Confronto dei profili di $\overline{w_r}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\tilde{f} = 0.2$, $\widetilde{f''^2} = 0$.

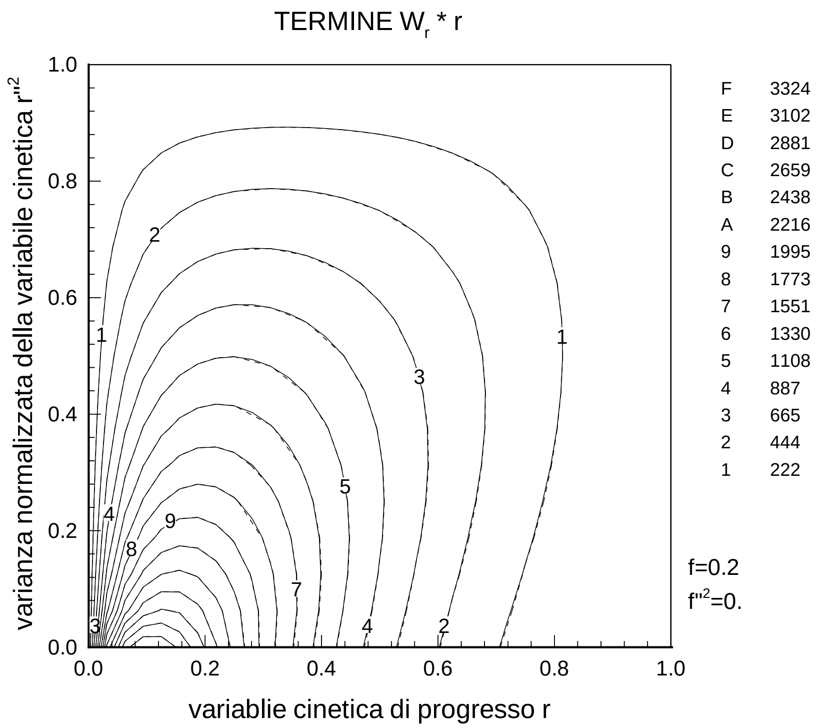

Figura 4.16: Confronto dei profili di $\overline{w_r \cdot r}$ con griglia adattiva e valori "esatti" per miscela H_2, CO, N_2 e aria. Isolinee per $\tilde{f} = 0.2$, $\widetilde{f''^2} = 0$.

Capitolo 5

Validazione con dati sperimentali di una fiamma di H_2,CO e N_2 con ricircolo

Sommario

In questo capitolo il modello di combustione adattato sara' validato mediante il confronto tra risultati della simulazione numerica e i dati sperimentali su una fiamma turbolenta di *syngas*[17]. La soluzione ottenuta con il modello di combustione con due scalari sara' inoltre confrontata con quella prodotta dalla simulazione condotta utilizzando il modello di combustione in equilibrio termochimico. Nel combustore sperimentale il combustibile viene iniettato centralmente e vi e' un corpo stabilizzatore interposto tra il combustibile ed il getto d'aria introdotto coassialmente (v. fig. 5.1). La zona di ricircolo che si forma a valle del corpo stabilizzatore crea una condizione tipica nelle turbine a gas e pertanto, il presente studio costituisce un valido "esame" per il modello numerico utilizzato in vista di un suo utilizzo per la simulazione della combustione in combustori industriali.

5.1 Introduzione

E' stata simulata una fiamma non premiscelata di H_2,CO, N_2 in aria. I risultati delle simulazioni numeriche sono stati confrontati con i dati sperimentali di Correa e Gulati [17, 18].

Lo scopo di questo confronto e' quello di validare il modello matematico, provare la validita' del meccanismo ridotto (par. 3.3) e l'utilizzo delle tabelle adattive presentate nel capitolo precedente (4).

E' stato scelto un caso test di un bruciatore in cui tra il getto di combustibile (iniettato in direzione assiale) e l'aria introdotta con un getto coassiale vi e' un corpo stabilizzatore interposto (v. fig. 5.1) .

Il vantaggio di una simile configurazione e' che il corpo stabilizzatore (bluff body) crea una zona di ricircolo del flusso che stabilizza la fiamma. Questo elimina il bisogno di una fiamma pilota che nei flussi coassiali turbolenti e per miscela magra impedisce lo spegnimento della fiamma. La presenza di una fiamma pilota interferisce nel processo di combustione e rende piu' problematica la simulazione. Tale combustore da' la possibilita' di studiare l'effetto dell'interazione cinetica chimica/turbolenza in flussi ad alta turbolenza tipici delle turbine a gas. Inoltre si crea una zona con elevati fenomeni dissipativi a valle dell'ingresso del combustibile che e' poco influenzata dalle variazioni delle condizioni al contorno del getto. Nelle fiamme ottenute con un getto di combustibile circondato dall'ossidante la zona con velocita' di dissipazione maggiore e' alle estremita' dell'iniettore, una regione fortemente sensibile ad eventuali variazioni delle condizioni in ingresso. Il maggiore svantaggio di una siffatta geometria e' che il modello $k - \epsilon$, in quanto assume l'isotropicita' della turbolenza, e' poco affidabile per lo studio di flussi con ricircoli.

5.2 La configurazione sperimentale

Lo schema del bruciatore utilizzato per gli esperimenti e' riportato in figura 5.1. L'ingresso del combustibile ha un diametro di 3.18 mm, il "bluff body" e' assialsimmetrico con diametro esterno di 38.1 mm.

La miscela combustibile ha una composizione percentuale in volume di: $32.3\% H_2$, $27.5\% CO$ e $40.2\% N_2$, la temperatura in ingresso per l'aria e il combustibile e' di 300 K alla pressione di 101 kPa.

La velocita' media in ingresso per il combustibile e' di 80 m/s e di 6.5 m/s per l'aria.

Sono state misurate in due sezioni normali all'asse le concentrazioni di N_2, CO_2, CO, H_2, H_2O e la temperatura media del gas. I valori della frazione di miscela media $\tilde{f}$ e della varianza normalizzata $\sqrt{\widetilde{f''^2}}/\tilde{f}$ sono stati ricavati dalle concentrazioni delle specie principali. Sono stati inoltre rilevati i valori della frazione di miscela lungo l'asse. Le condizioni al contorno del caso test vengono riassunte in tabella 5.1.

5.3 La griglia computazionale e le condizioni al contorno

Il corpo del bruciatore e' a sezione quadrata di lato pari a 15 cm. Poiche' il diametro dello stabilizzatore di fiamma e' circa 4 volte inferiore rispetto alla dimensione

composizione del combustibile	27.5 % CO, 32.3 % H_2, 40.2 % N_2
velocita' del combustibile all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
pressione	101000 Pa
temperatura del combustibile all'ingresso	300 K
temperatura dell'aria all'ingresso	300 K

Tabella 5.1: *Condizioni della prova sperimentale.*

trasversale del combustore e la fiamma e' confinata nella zona centrale del combustore l'influenza delle pareti sulla fiamma e' molto bassa. Pertanto e' stato possibile modellare il combustore a sezione quadrata con un condotto a sezione circolare con diametro di 15 cm. Questo ha permesso la simulazione su un dominio assialsimmetrico.

Allo scopo di valutare l'indipendenza del codice dalla griglia sono state usate due griglie computazionali non uniformi: una *coarse* (37 X 37 X 2) ed una *fine* (73 X 73 X 2) riportate rispettivamente in figura 5.3, e in figura 5.4 su un piano assiale. Le griglie sono settori circolari con angolo di 5.73 gradi (fig.5.2).

Le velocita' dell'aria e del combustibile in ingresso sono state assunte uniformi e pari alla velocita' media rilevata.

L'energia cinetica turbolenta in ingresso per il combustibile e per l'aria e' stata imposta pari allo 0.5% del quadrato della velocita' mentre la dissipazione di $\tilde{k}$ e' stata dedotta dall'espressione [57]:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{Ck^{3/2}}{C_l L} \tag{5.1}$$

dove $C = 0.09$, $C_l = 0.03$ ed L e' la larghezza dell'ingresso assunta come lunghezza caratteristica. Le precedenti simulazioni [17] hanno mostrato come in questo caso i risultati non vengano influenzati in maniera sostanziale dalla variazione delle condizioni al contorno per k ed ϵ. La frazione di miscela stechiometrica e' $f_{st} = 0.323$ e la temperatura adiabatica massima di equilibrio e' 2167 K calcolata per $f = 0.327$.

Sono state utilizzate le condizioni di periodicita' per i piani laterali mentre le condizioni di simmetria sono state applicate sull'asse e sulla parete opposta all'asse (come detto in precedenza la parete non ha influenza sostanziale sulla fiamma). La combustione e' stata studiata mediante il modello che usa *pdf* presunta con due scalari. Le condizioni al contorno in ingresso vengono riassunte in tabella 5.2.

	Combustibile	Aria
Temperatura $[K]$	300	300
Velocita' $[m/s]$	80	6.5
k $[m^2/s^2]$	19	0.13
ε $[m^2/s^3]$	$1.5 \cdot 10^5$	1.9

Tabella 5.2: *Condizioni al contorno per il caso test.*

Le concentrazioni medie delle specie chimiche e la temperatura media sono state ottenute nella fase di post-processor mediante il codice CHEMFLD[40] che verra' descritto nel paragrafo 6.3.

5.4 Analisi dei risultati e confronto con i dati sperimentali

La figura 5.5 mostra le linee di flusso ed il vettore velocita': si osserva come la zona di ricircolo si estenda nella direzione del flusso dal corpo stabilizzatore sino ad una distanza di 0.027 m (x/d $\sim$ 8) dall'ingresso.

La frazione di miscela calcolata lungo l'asse (fig. 5.6) e' inferiore a quella sperimentale nella parte con (x/d $>$ 20) (e' noto che il modello di turbolenza $k-\epsilon$ tende a sovrastimare l'angolo di apertura del getto). Nella stessa figura e' indicata la frazione di miscela determinata utilizzando le tabelle strutturate anziche' quelle adattive. La differenza tra le due curve e' piccola e puo' essere in parte imputata al fatto che nelle tabelle strutturate adoperate la variabile χ_2 e' mediata alla "Favre" mentre mentre nelle adattive e' registrata la media "Reynolds" della stessa variabile. Dal punto di vista teorico, utilizzare in questo caso, la media Favre anziche' la media Reynolds costituisce una approssimazione che era presente nelle tabelle strutturate implementate nel codice TANIT e che e' stata eliminata nelle tabelle adattive. Lo stesso confronto tra i risultati della simulazione numerica ottenuti con le due tabelle e' presentato in fig. 5.7; anche in questo caso vi e' accordo tra i profili calcolati ed e' visibile l'effetto del modello di turbolenza che sovrastima la velocita' di apertura del getto. Il confronto della frazione di miscela calcolata con quelle misurata in una sezione normale all'asse a distanza x/d=20 e' mostrato in fig. 5.8.

La varianza normalizzata della frazione di miscela e' in accordo con i dati sperimentali ad eccezione della zona immediatamente a valle del ricircolo (x/d $>$ 20) in cui e' sovrastimata (fig. 5.9). La varianza di f rappresenta la fluttuazione della frazione di miscela percio' e' intimamente legata al modello di turbolenza. Migliore accordo della fluttuazione di f calcolata con i dati sperimentali e' stato ottenuto da Louis [33] supponendo il valore 1.6 per la costante $C_{\epsilon 1}$ nella equazione di trasporto per ϵ (eq.3.29) anziche' il valore convenzionalmente adottato pari a 1.44 (1.44 e' il valore implementato nel codice TANIT).

Il profilo radiale della varianza normalizzata di f nella posizione x/d=10 e' in discreto accordo con le misurazioni (fig. 5.10).

La temperatura predetta con il modello con pdf presunta a due scalari, cioe' tenendo conto della ricombinazione dei radicali (v. par.3.3) e' in miglior accordo con le misurazione rispetto allo stesso modello all'equilibrio. Infatti, lo studio all'equilibrio porta ad una sovrastima della temperatura massima di circa 250 K (fig.5.11) rispetto a quella sperimentale. Nella zona ad $0.004 < r < 0.0008$ la temperatura predetta e' superiore alla temperatura sperimentale principalmente a causa della sovrastima della frazione di miscela (v.fig.5.10). Le stesse considerazioni possono essere ripetute esaminando i risultati del confronto nella sezione piu' a valle ($x/d = 20$). La temperatura predetta con il modello in completo equilibrio termochimico e' piu' alta di quella misurata con un errore di circa 220 K sulla T_{max}. E' intuibile come una corretta previsione della temperatura in camera di combustione sia di fondamentale importanza nello studio delle emissioni di NO_x che dipendono in maniera esponenziale dalla temperatura (vedi cap. seguente).

La concentrazione di CO nella sezione x/d=10 (fig.5.13) e' ben stimata dalla simulazione numerica: sull'asse dove la miscela e' ricca, si ottiene una concentrazione di ossido di carbonio maggiore di quella sperimentale, ed e' infatti noto che i modelli all'equilibrio sovrastimano il CO nella "zona ricca" della fiamma. La concentrazione di H_2 nella sezione x/d=10 (fig. 5.15) e' correttamente predetta. Piu' a valle (x/d=20), come si evince dalle figure 5.14,5.16, le concentrazioni di CO ed H_2 sono sottostimate sull'asse, principalmente a causa di una sottostima della frazione di miscela (v. fig. 5.8).

5.5 Conclusioni

Il modello numerico di combustione implementato nel codice TANIT e' stato validato mediante il confronto con le misurazione effettuate su una fiamma di *syngas* con ricircolo tale da riprodurre le condizioni presenti nelle turbine a gas. L'indipendenza della soluzione numerica dalla griglia computazionale e' stata verificata mediante un confronto tra una simulazione su griglia "coarse" ed una su griglia "fine". Il risultato di questo confronto e' stato positivo. E' stato altresi' validato il sistema di lettura e utilizzo delle tabelle adattive non strutturate. Il modello numerico produce risultati in buon accordo con i dati sperimentali. Il modello di cinetica chimica ridotta a due scalari, la frazione di miscela f ed r, che tiene conto della ricombinazione dei radicali e' in migliore accordo con le misurazioni rispetto al modello in completo equilibrio termochimico.

L'utilizzo delle tabelle adattive non strutturate di scalari termochimici permette di ottenere la stessa accuratezza nei risultati delle tabelle strutturate con risparmio di memoria computazionale, oppure maggiore accuratezza a parita' di memoria. In aggiunta permette di diminuire il tempo di CPU di lettura ed interpolazione dei dati dalla tabella adattiva rispetto alla strutturata (vedi par.4.4) Inoltre, nella costruzione della tabella non strutturata non e' necessario conoscere a priori la forma delle funzioni da tabulare in quanto la tabella si infittisce automaticamente dove le quantita' studiate presentano le variazioni piu' accentuate (v. cap.4).

Il modello numerico sara' validato ulteriormente nel capitolo successivo includendo lo studio delle emissioni di NO_x su una fiamma di H_2, CO ed N_2 in aria dove l'aria e' iniettata coassialmente rispetto al getto di combustibile.

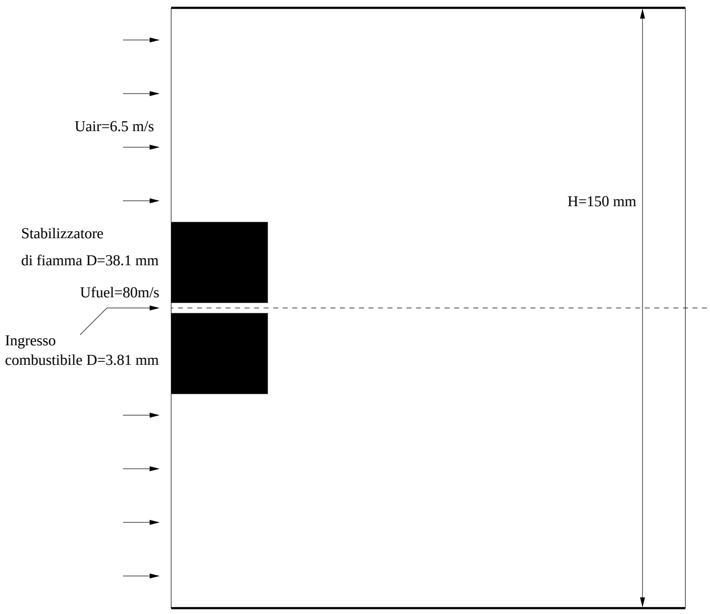

Figura 5.1: Schema del bruciatore.

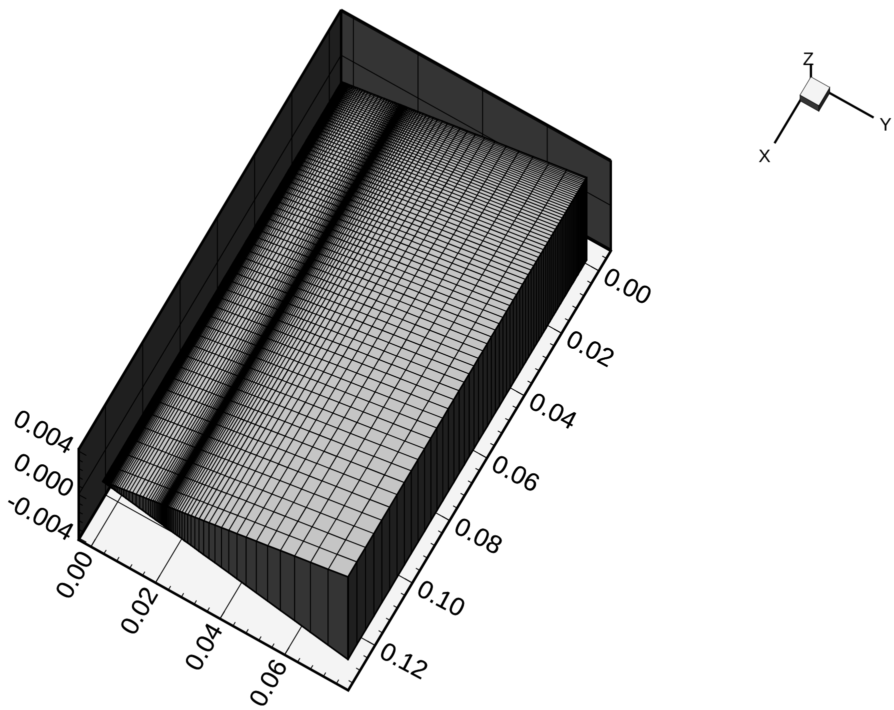

Figura 5.2: Griglia computazionale 3D (settore circolare), per simulazione assialsimmetrica (in direzione z vi e' solamente una cella).

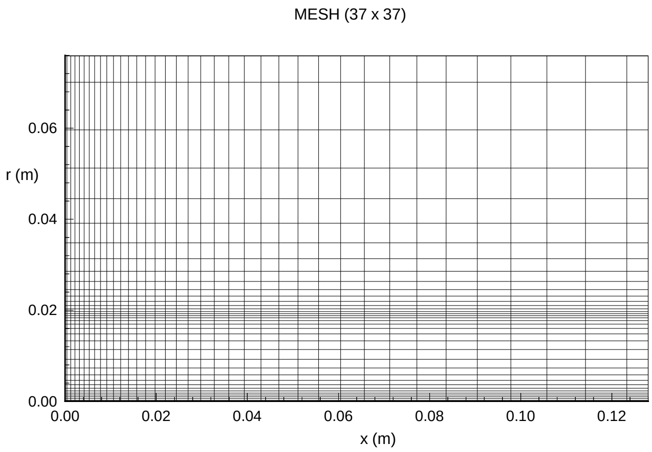

Figura 5.3: Griglia computazionale (coarse) per simulazione assialsimmetrica.

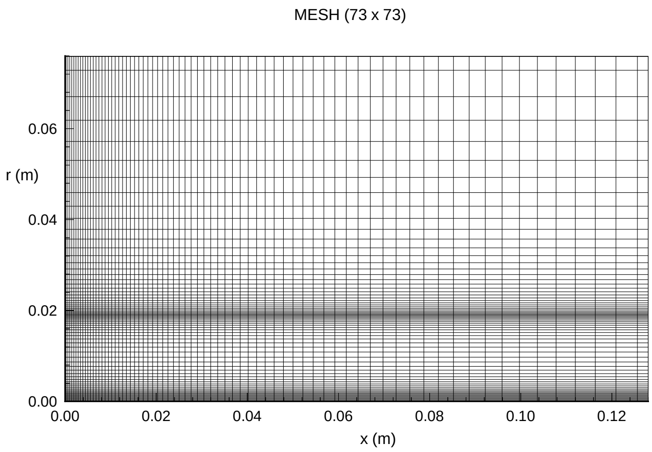

Figura 5.4: Griglia computazionale (fine) per simulazione assialsimmetrica.

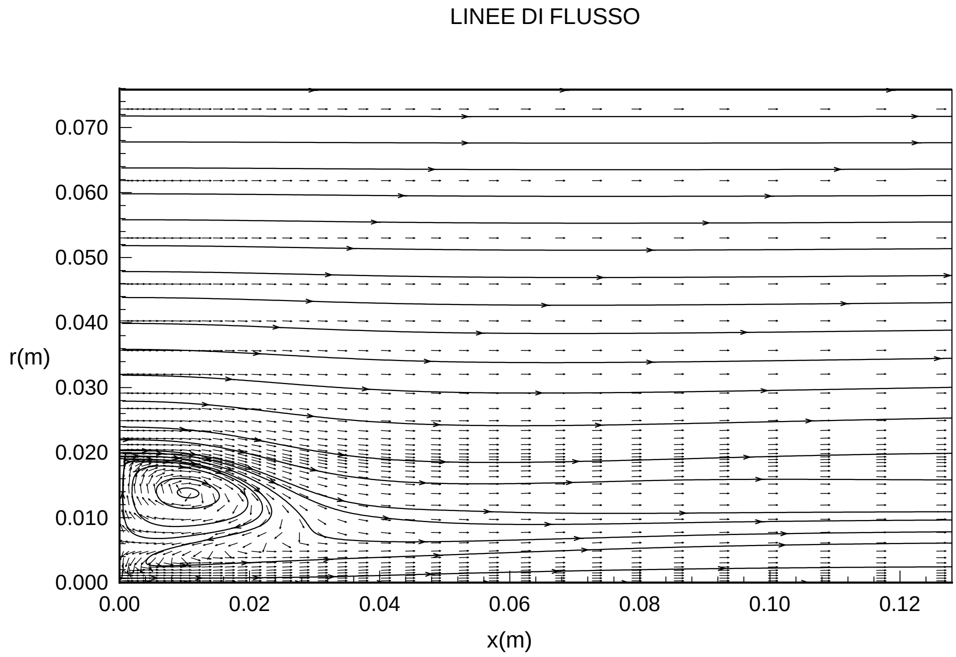

Figura 5.5: Linee di flusso e vettore velocita'.

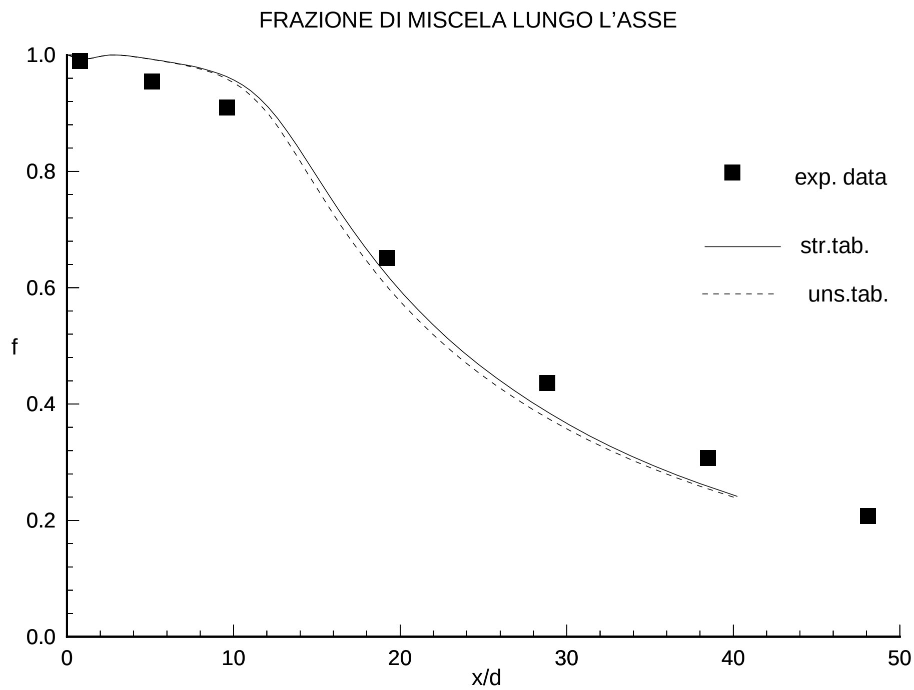

Figura 5.6: La frazione di miscela lungo l'asse.

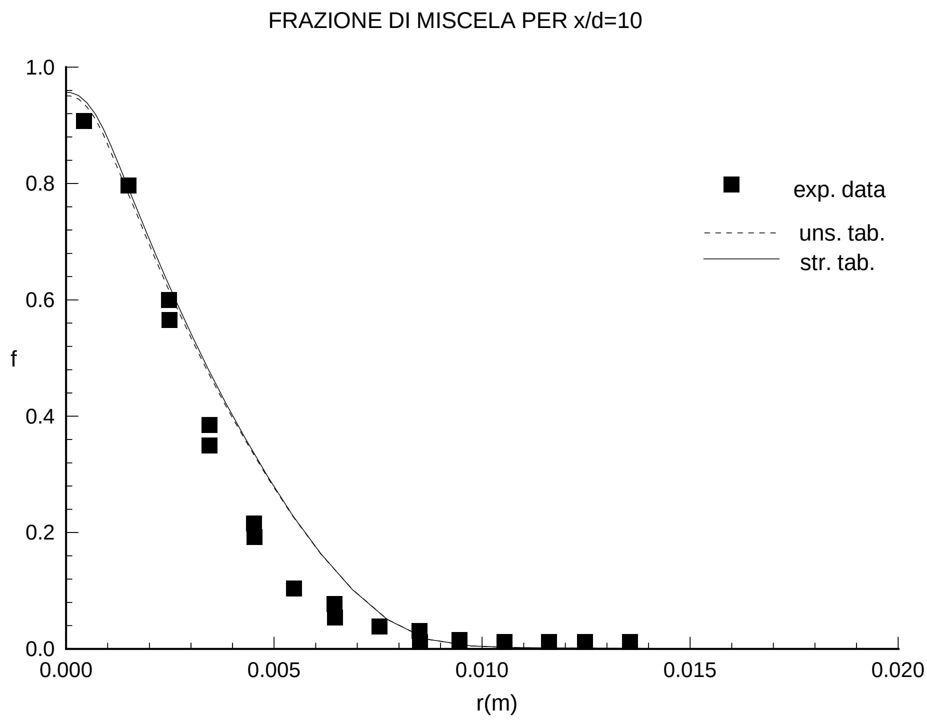

Figura 5.7: La frazione di miscela nella sezione $x/d = 10$ lungo il raggio.

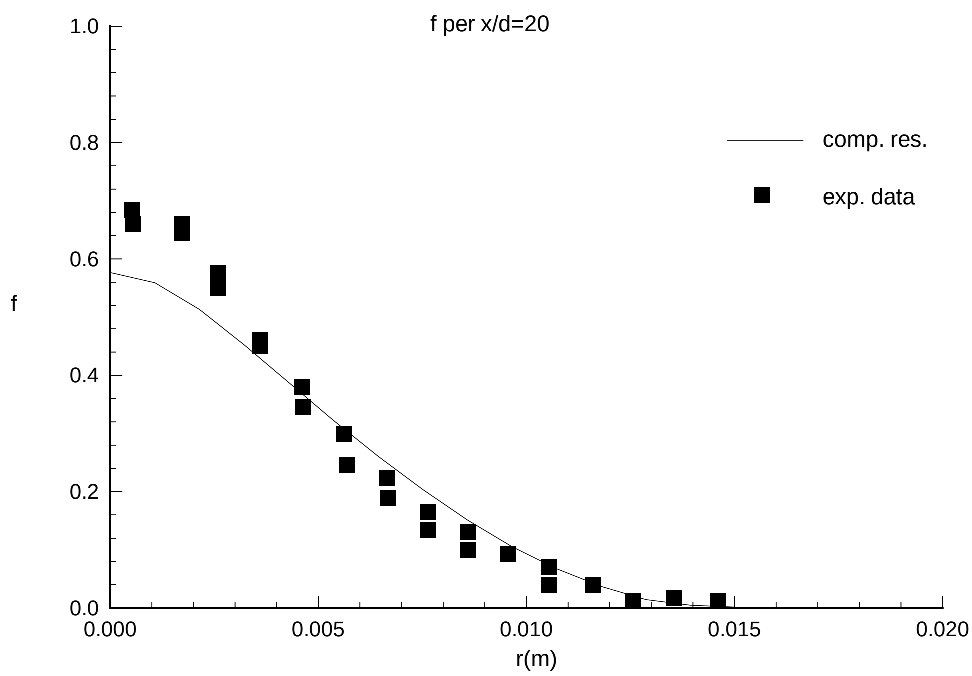

Figura 5.8: La frazione di miscela nella sezione $x/d = 20$ lungo il raggio.

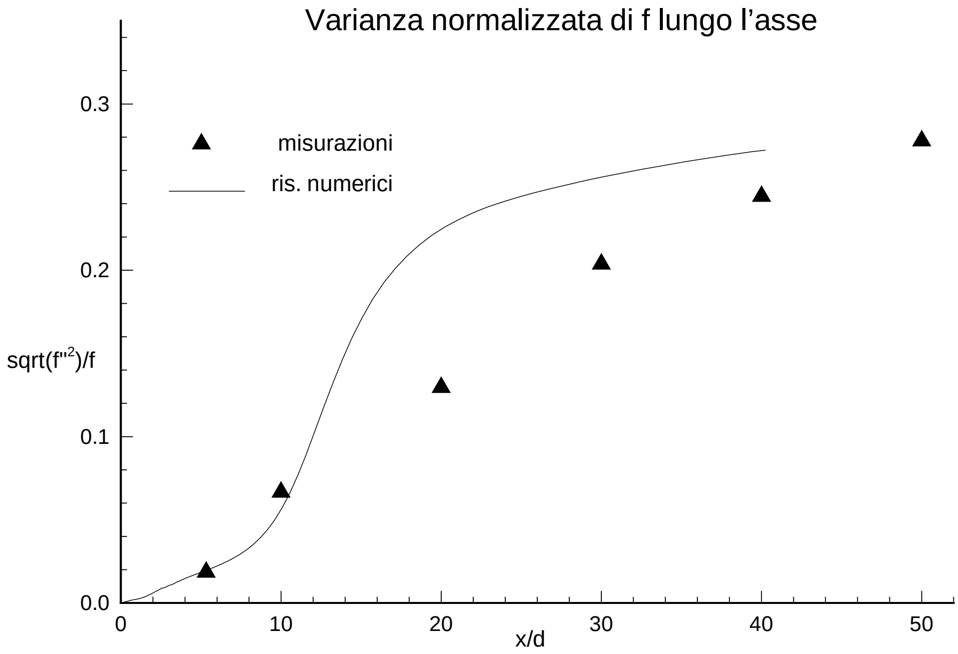

Figura 5.9: La varianza normalizzata della frazione di miscela lungo l’asse.

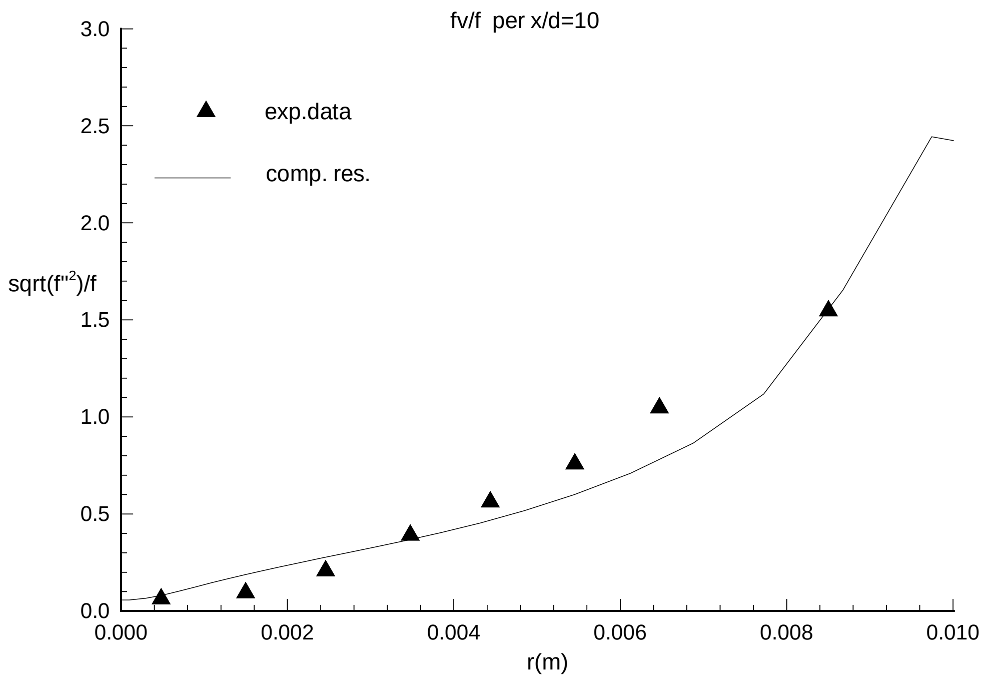

Figura 5.10: La varianza normalizzata di f nella sezione $x/d = 10$ lungo il raggio.

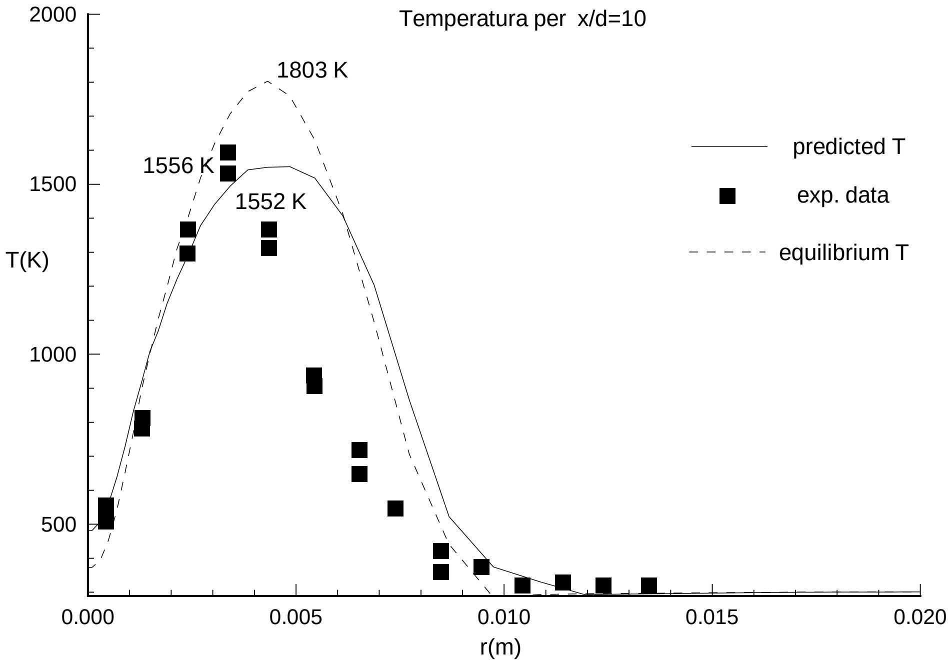

Figura 5.11: La temperatura media nella sezione $x/d = 10$ lungo il raggio.

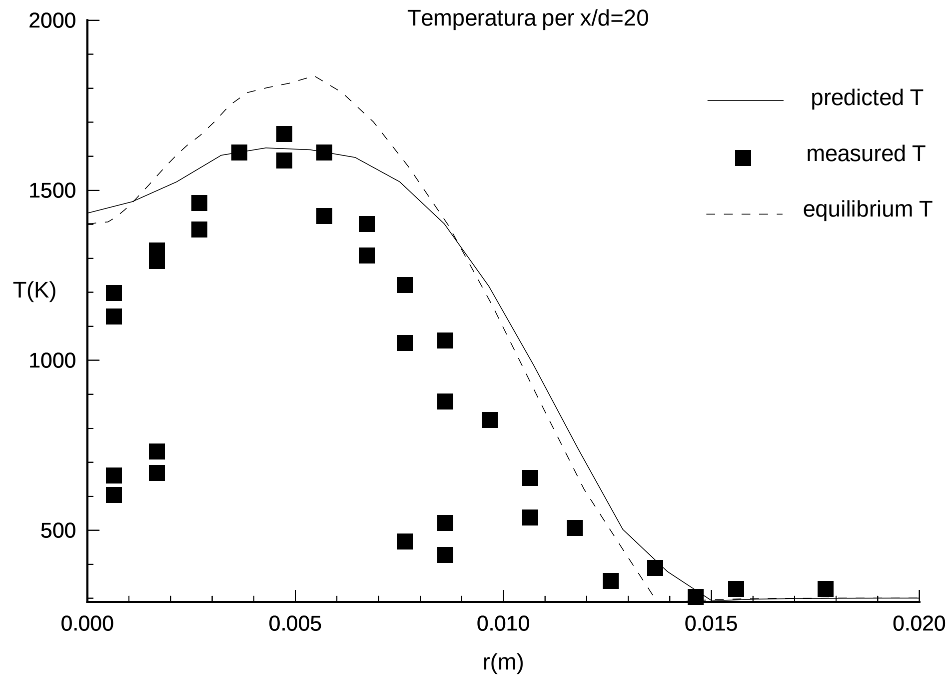

Figura 5.12: La temperatura media nella sezione $x/d = 20$ lungo il raggio.

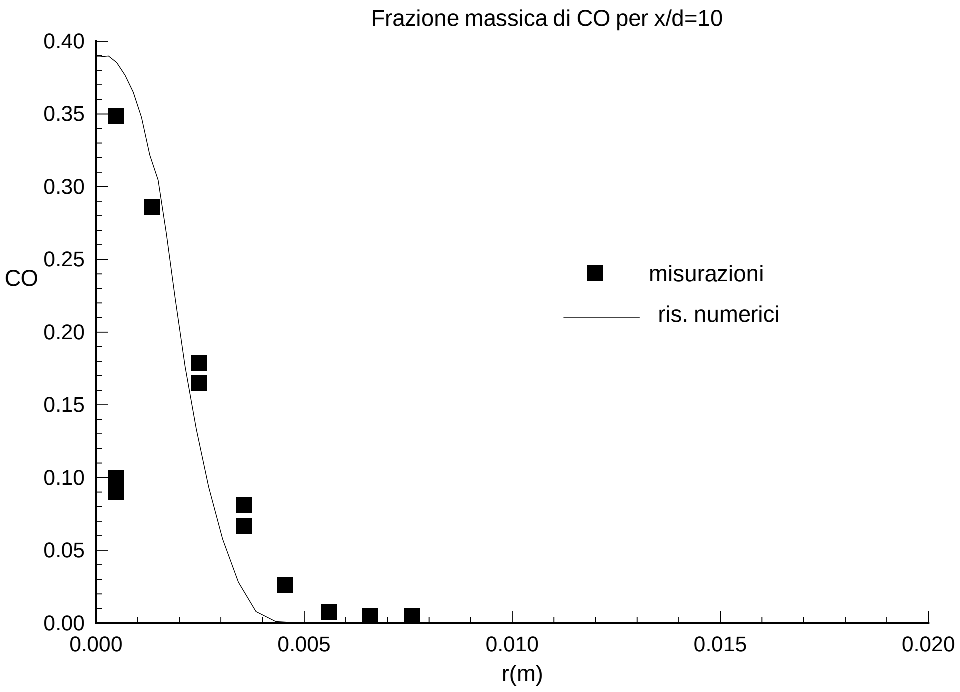

Figura 5.13: La frazione massica di CO nella sezione $x/d = 10$ lungo il raggio.

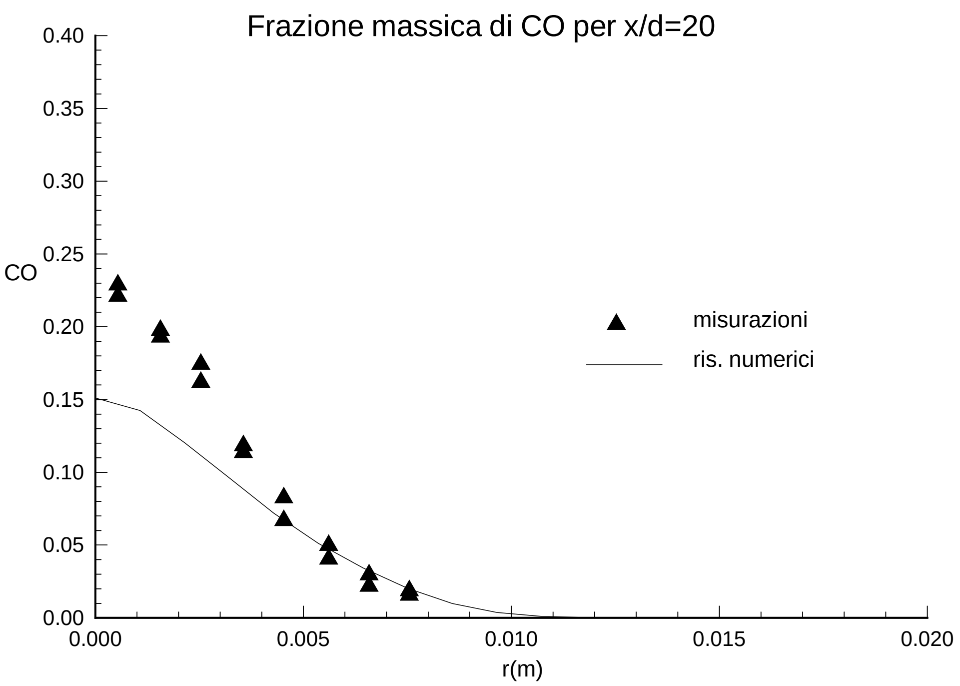

Figura 5.14: La frazione massica di CO nella sezione $x/d = 20$ lungo il raggio.

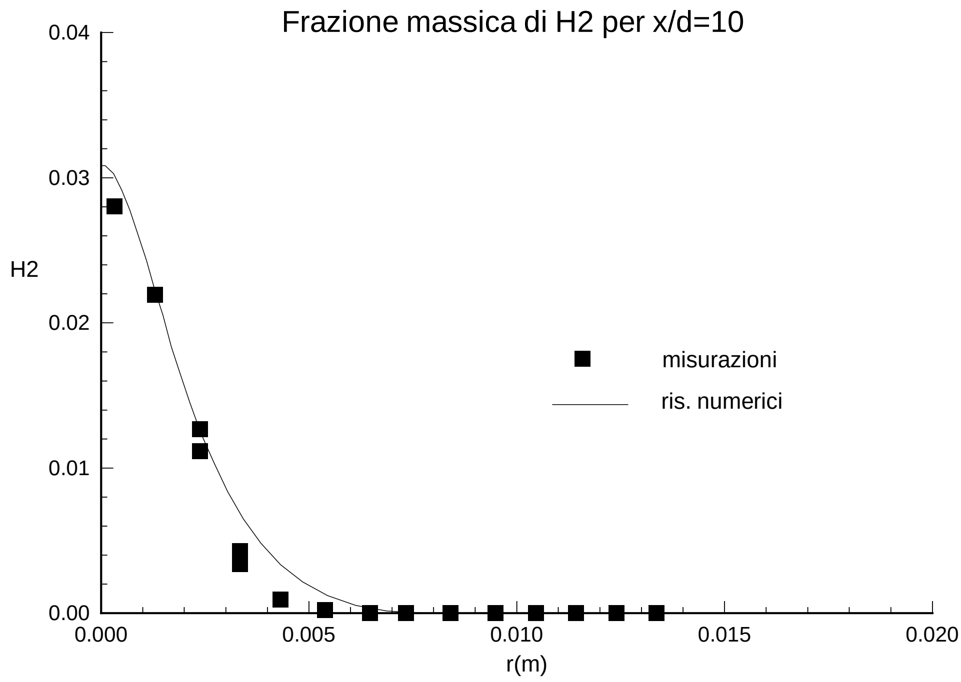

Figura 5.15: La frazione massica di H_2 nella sezione $x/d = 10$ lungo il raggio.

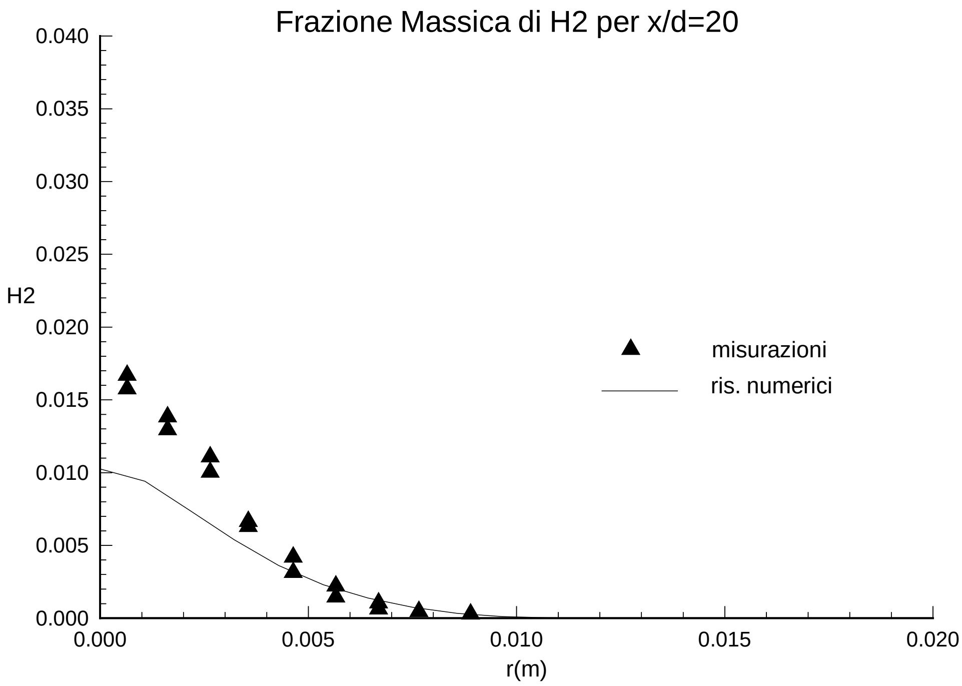

Figura 5.16: La frazione massica di H_2 nella sezione $x/d = 20$ lungo il raggio.

Capitolo 6

Il modello di formazione degli ossidi di azoto

Sommario

In questo capitolo verra' illustrato il modello di formazione degli ossidi di azoto (NO_x) adottato in questo studio ed implementato nel post-processor CHEMFLD [40]. Tale modello sara' validato mediante confronto con i risultati di esperimenti condotti su una fiamma turbolenta di H_2, CO e N_2 in aria [20]. La validita' del modello di combustione a due scalari sara' ribadita dal confronto dei risultati ottenuti con quelli di una simulazione effettuata con il modello in equilibrio termochimico.

6.1 Introduzione

E' ormai appurato che gli ossidi di azoto NO e NO_2 indicati genericamente come NO_x, e N_2O, sono causa primaria dello smog fotochimico e dell'ozono nelle aree urbane. Gli NO_x sono responsabili della rimozione dell'ozono dalla stratosfera con il conseguente aumento della quantita' di raggi ultravioletti che raggiungono la terra.

Il protossido di azoto (N_2O) e' un gas stabile nella troposfera (ha una vita di circa 100-200 anni) che assorbe le radiazioni infrarosse contribuendo all'effetto serra (una stima indica che sia responsabile in misura del 6%[56]). Inoltre, nella stratosfera, l'N_2O reagisce con gli l'atomo di ossigeno per formare NO che partecipa al processo di distruzione dell'ozono. Gli ossidi di azoto contribuiscono per il $25 - 30\%$ alle pioggie acide [56].
L'ozono nelle aree temperate-fredde dell'emisfero nord si e' recentemente ridotto di circa il 40% rispetto ai valori usuali, con punte del 60% a 20.000 metri di quota [54]. Lo stesso studio ha evidenziato come il "buco", che si e' creato da tre anni e attualmente sovrasta la Siberia, Nord Europa e parte dell'Europa centrale per un totale di oltre 5 milioni di chilometri quadrati, possa estendersi alle latitudini temperate ,

fino a raggiungere Italia e Grecia.
In esperimenti su animali sottoposti ad NO_x sono stati osservati cambiamenti nel metabolismo polmonare e diminuzione della capacita' di difesa polmonare dalle infezioni. E' certo che nell'uomo provochino irritazioni dei bronchi e peggiorino lo stato degli asmatici. L'ozono (O_3) e' il maggior ossidante dello smog fotochimico e si forma dagli ossidi di azoto specialmente nelle giornate luminose e calde. L'esposizione acuta puo' ridurre transitoriamente la funzione polmonare e provocare una risposta infiammatoria delle vie aeree profonde (tosse, dispenea, dolore toracico). Nei giorni di elevata concentrazione di ozono e' stato osservato un aumento dell'incidenza di tosse e irritazione oculare specie tra i bambini [54].
Le emissioni di NO_x e N_2O nell'atmosfera sono triplicate nell'ultima meta' del ventesimo secolo (vedi Fig.6.1), [19]. Sebbene vi siano importanti fonti naturali di NO_x e N_2O, un apporto significativo all'aumento di emissioni e' dovuto all'uomo, in particolare all'incremento di processi che comprendono la combustione di combustibili fossili e biomasse [7]. A causa degli effetti negativi sull'ambiente e sulla salute sopra descritti le emissioni di ossidi di azoto dalla combustione sono state regolate nei paesi industrializzati. Negli ultimi vent'anni sono stati dettati limiti sempre piu' stringenti alla produzione di NO_x da combustione ed e' stata discussa l'introduzione di una regolamentazione delle emissioni di N_2O.

Di conseguenza la riduzione degli ossidi di azoto e' obbiettivo primario in combustione.

Negli ultimi decenni sono stati studiati a fondo i processi chimici e l'interazione tra chimica e fluidodinamica che portano alla formazione degli ossidi di azoto. Sono state individuate quattro diverse vie di produzione dell'ossido di azoto: ossidazione dell'azoto presente nell'atmosfera *thermal* NO, il meccanismo *prompt* NO che ha origine dalla reazione dell'azoto con radicali dell'idrocarburo, meccanismo di conversione dell'azoto molecolare presente nel combustibile chiamato *fuel* NO e l' $N_2O - route$ che indica il processo di formazione dell'ossido di azoto a partire dal N_2O.

6.2 Il modello di formazione dell'NO

Il modello di formazione dell'ossido di azoto implementato in questa tesi e' limitato a quello del $thermalNO$. Per questo meccanismo si e' considerato il modello di Zel'dovich che comprende le seguenti reazioni:

$$\begin{array}{lclclcll} N_2 & + & O & \rightleftharpoons & NO & + & N & \quad \text{(a)} \\ N & + & O_2 & \rightleftharpoons & NO & + & O & \quad \text{(b)} \end{array} \tag{6.1}$$

Questo meccanismo e' chiamato termico perche' la reazione (a) ha una elevata energia di attivazione dovuta al legame triplo della molecola N_2, e pertanto tale reazione e' sufficientemente veloce solo ad elevate temperature.

Il meccanismo produce NO che, se combinato con ossigeno o radicali OH o HO_2 porta alla formazione di NO_2. Per cui, per ogni mole di NO consumata sara' prodotta una mole di NO_2. Poiche' le reazioni di formazione del NO_2 non sono state considerate, la concentrazione molare di NO prodotto secondo il meccanismo 6.1 puo essere vista come la somma delle concentrazioni di NO e NO_2 ($= [NO_x]$)[40].

Per determinare la produzione di ossido di azoto si devono premettere alcune considerazioni:

1. la reazione (b) del meccanismo 6.1 e' molto piu' veloce della reazione (a) percio' al reazione (a) controlla la formazione dell' ossido di azoto "termico". Poiche' questa reazione e' molto piu' lenta delle reazioni di combustione la sua cinetica deve essere necessariamente considerata;

2. nelle turbine a gas la concentrazione di NO e' di regola 3-4 ordini di grandezza minore della concentrazione delle principali specie che si formano durante la combustione percio' non ha influenza sulla concentrazione delle altre specie e sulla densita'. Inoltre, il calore di reazione del meccanismo 6.1 porta a variazioni trascurabili nella temperatura. Pertanto il meccanismo di formazione del NO puo' considerarsi disaccoppiato dal campo termofluidodinamico;

3. considerati i tempi di residenza in camera di combustione l'ossido di azoto prodotto e' molto minore di quello all'equilibrio percio' la reazione inversa 6.1 puo' essere trascurata o al limite considerata in maniera approssimata.

Per calcolare la concentrazione di NO in ogni punto del campo bisognera' integrare l'equazione di trasporto per la frazione massica di NO:

$$\frac{\partial(\overline{\rho}\,\tilde{Y})}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho}\,\tilde{\mathbf{u}}\,\tilde{Y}) = \nabla \cdot \left[\overline{\rho}\left(\frac{\mu}{Sc} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\tilde{Y}\right] + \overline{W} \tag{6.2}$$

dove μ e μ_t, sono la viscosita' molecolare e turbolenta, Sc e' il numero di Schmidt e

$$\overline{W} = \overline{\left(\frac{\partial\rho\, Y}{\partial t}\right)}_{\text{reazioni chimiche}} \tag{6.3}$$

e' il termine sorgente di NO.

Sulla scorta delle considerazioni illustrate nel punto 2, la velocita', la densita', la viscosita' e le concentrazioni delle altre specie chimiche sono quelle determinate durante l'integrazione delle equazioni per flussi reattivi e non vengono modificate qualora si consideri l'ossido di azoto. Per cui tali quantita' presenti nella equazione sono considerate congelate.

L'espressione per il termine sorgente W e' dedotta dal meccanismo 6.1.

Se si considera, in prima approssimazione, soltanto la velocita' di reazione in avanti si deduce che la reazione (a) produce una molecola di NO ed azoto monoatomico che viene convertito immediatamente (come detto la reazione (b) e' molto piu' veloce della (a)) in NO ed O. Quindi, per ogni atomo di O ed N_2 che reagiscono si formano 2 molecole di ossido di azoto. Percio' la velocita' di reazione in avanti dell'ossido di azoto potra' indicarsi come:

$$\left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_f = 2\, k_{f,a}\, [N_2]\, [O] \tag{6.4}$$

dove:

$$k_{f,a}(T) = A\, \exp(\frac{E_a}{R\,T}) \tag{6.5}$$

Esprimendo le concentrazioni in $Kgmol/m^3$ e $d[NO]/dt$ in in $Kgmol/(m^3 \cdot s)$, la costante A e la temperatura di attivazione (E_a/R) hanno i valori [45]

$$\begin{aligned} A &= 1.84 \cdot 10^{14} \quad \frac{cm^3}{mol\, s} = 1.84 \cdot 10^5 \quad \frac{m^3}{kgmol,\ s} \\ \frac{E_a}{R} &= 38.39 \cdot 10^3 \quad K \end{aligned}$$

Il termine sorgente W_f $(kg_{NO}/m^3,\ s)$ sara' allora

$$W_f = 2 \cdot MW_{NO}\, k_{f,a}\, [N_2]\, [O] \tag{6.6}$$

dove MW_{NO} e' il peso molecolare dell NO $(MW_{NO} = 30\, kg/kgmol)$.

Quindi il termine sorgente di NO e' funzione di T, $[N_2]$ e $[O]$ e puo' essere calcolato come ogni altra quantita' termochimica come funzione di f ed r tramite la relazione tipo eq.3.107. Nel cap.3 e' stato presentato in fig.3.8 W_{NO} in funzione di f ed r ottenuto sfruttando la relazione 6.4 per una miscela di reforming del metanolo. Si ribadisce che il massimo per W_{NO} non si ottiene all'equilibrio ($r = 1$), a causa del superequilibrio dei radicali O. Conseguentemente, per la corretta previsione della formazione degli ossidi di azoto e' necessaria l'adozione di un modello a due scalari come quello adottato nel presente lavoro.

La media di W_{NO} (media Reynolds) e' poi ottenuta sfruttando la relazione eq.3.101. Utilizzando cosi' il campo "congelato" di $\overline{W}$ si integra l'equazione eq.6.2 per ottenere la distribuzione in frazione massica di NO.

La velocita' di reazione all'indietro e stata tenuta in conto tramite l'espressione [40]

$$\overline{W} = \overline{W_f \left[1 - \left(\frac{Y}{Y^a}\right)^2\right]} = \overline{W_f} \left[1 - \left(\frac{\tilde{Y}}{\tilde{Y}^a}\right)^2\right] \tag{6.7}$$

dove Y e' la frazione massica di NO ed il pedice a indica l'equilibrio assunto per la reazione (a).

6.3 Il post-processor Chemfld

Nel corso di questo lavoro e' stato sviluppato il post-processor $CHEMFLD$ [40] che utilizzando i risultati del codice TANIT calcola le medie (Reynolds o Favre) di quantita' termochimiche come descritto nel paragrafo 3.4 e calcola la frazione massica di NO integrando l'equazione di trasporto eq.6.2. Il metodo numerico utilizzato per risolvere l'equazione di conservazione e' ai volumi finiti ed adotta lo schema di discretizzazione *upwind* del primo ordine per i flussi convettivi. Un metodo di discretizzazione esplicito e' utilizzato per integrare l'eq. 6.2, tale metodo e' basato sull'algoritmo di Runge-Kutta a 5 passi. Per accelerare la convergenza verso lo stato stazionario e' implementato il metodo "multi grid implicit residual smoothing".

Gli integrali doppi (eq.3.101) sono stati risolti mediante le routine di libreria QUADPACK [50]. Le quadrature numeriche si avvalgono di una strategia adattiva di divisione del dominio e adottano il metodo di integrazione di Clenshaw-Curtis.

6.4 Validazione del modello di predizione degli ossidi di azoto (NO_x)

Il modello e' stato validato utilizzando il test su una fiamma turbolenta studiata da Drake [20]. La camera di combustione usata per i test e' lunga 1 m con diametro di 0.2 m ma e' stata modellata considerando una lunghezza di 0.4 m poiche' la fiamma e' confinata in questa regione. Il combustibile viene iniettato da un iniettore di 3.18 mm di diametro mentre l'aria e' immessa coassialmente (vedi fig.6.2). La velocita' media in ingresso del combustibile e' pari a 54.6 m/s mentre l'aria entra con una velocita' media di 2.4 m/s, la temperatura di ingresso e' di 298 K, la pressione e' atmosferica. Le condizioni al contorno per l'energia cinetica turbolenta nelle sezioni di ingresso del combustibile e dell'aria sono state assegnate supponendo:

$$k = 0.005 U_{ref}^2; \qquad \epsilon = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{0.07L} \tag{6.8}$$

dove, U_{ref} e' la velocita' di riferimento, $C_\mu = 0.09$ ed L e' la lunghezza caratteristica.

La camera di combustione e' stata simulata con una geometria assialsimmetrica composta da 3 blocchi, rispettivamente di ingresso combustibile, ingresso aria e zona di combustione individuati dai numeri 1,2,3 in fig.6.2. La griglia computazionale e' suddivisa in tre blocchi di di 15x5, 15x63, 115x70 celle. In fig.6.3 e' mostrato un particolare della griglia nella zona di ingresso del combustore. Il blocco di ingresso combustibile e quello di ingresso aria si estendono per 15 celle in direzione assiale (nel verso negativo rispetto al verso del flusso) in modo tale da ottenere all'imbocco del combustore un profilo di velocita' anziche' una velocita' uniforme pari alla velocita' media imposta. Il numero di Reynolds e' pari a 8500 calcolato con la velocita' media del combustibile ed il diametro del getto in ingresso. La fiamma di diffusione prodotta da tale combustore si differenzia da quella studiata nel capitolo precedente perche' non e' presente la zona di ricircolo; questo caso costituisce quindi un ulteriore e significativa validazione del modello numerico adottato.

Il combustibile usato e' un gas composto dal 40% CO, 30% H_2, 30%N_2 in volume. Negli esperimenti era presente una piccola percentuale (0.7%) di metano che, viene trascurata nella simulazione in quanto tale percentuale non determina modifiche apprezzabili della temperatura, della velocita' e della composizione delle specie chimiche principali presenti nel combustore. Il combustibile considerato e' quindi composto da idrogeno e ossido di carbonio e puo' essere studiato con il meccanismo ridotto precedentemente descritto che verra' usato nello studio dei combustibili di $reforming$. Utilizzando gli algoritmi esposti nel par. 3.3 e nel par. 4 e' stata calcolata la relazione che lega la temperatura, le specie chimiche, il termine di sorgente chimica Wr e dell'ossido di azoto W_{NO} in funzione della frazione di miscela f e della variabile cinetica di progresso r. E' stata quindi costruita la tabella adattiva delle variabili termochimiche (memoria 4.2 Mbytes) per questo combustibile. A titolo di esempio si riportano alcune figure 6.4-6.9 che rappresentano le relazioni tra le grandezze termochimiche e gli scalari f, r come ampiamente illustrato nel par. 3.3.2. Tali risultati, non differiscono qualitativamente in maniera sostanziale da quelli ottenuti per la miscela di reforming precedentemente illustrata, anche se la composizione, la pressione e la temperatura in ingresso sono diverse, poiche' il meccanismo adoperato e' lo stesso nei due casi. Anche qui si sottolinea che il modello adottato consente di considerare gli effetti del superequilibrio dei radicali O fondamentali nello studio della formazione degli ossidi di azoto. Infatti, il massimo del termine sorgente di NO definito dalla relazione 6.4 e' situato, nel piano $f-r$, in prossimita' della composizione stechiometrica della miscela per $r = 0.9$ ed e' circa 1.7 volte quello calcolato all'equilibrio $r = 1$ come illustrato nella fig. 6.7. Per $r = 1$ la temperatura e' massima e percio' ci si sarebbe aspettati di trovare W_{NOmax} dato che W_{NO} dipende in maniera esponenziale dalla temperatura. Questo non si verifica poiche' la concentrazione dei radicali O (che sono direttamente proporzionali a W_{NO}) e' massima per $r \sim 0.38$ e decresce al tendere di r ad uno (fig. 6.8). Se la miscela e' povera tale divario puo' accentuarsi, rispetto alla condizione di miscela stechiometrica, infatti W_{NOmax} per $f \sim 0.25$ e' circa 3 volte $W_{NOequil}$.

6.4.1 Confronto con i risultati sperimentali

E' stato eseguito uno studio di combustione turbolenta utilizzando il modello descritto ed implementato nel codice TANIT (v. cap.3 e cap.4). E' stata condotta una analisi numerica della fiamma considerando il modello di combustione in condizioni di equilibrio termochimico ed una analisi adottando il modello a due scalari con *pdf* presunta. I risultati delle simulazioni sono stati confrontati con la velocita', i profili radiali della frazione di miscela, della temperatura, delle specie chimiche principali, della concentrazione dei radicali OH e degli ossidi di azoto rilevati sperimentalmente. Le concentrazioni medie (Reynolds) delle specie chimiche , degli ossidi di azoto e la temperatura media sono state ottenute nella fase di post-processor mediante il codice CHEMFLD [40].

La velocita' e la frazione di miscela calcolata con il modello all'equilibrio (uno scalare, f) non differisce sostanzialmente da quella ottenuta con il modello di cinetica chimica ridotta (due scalari f ed r), pertanto nelle fig.6.10-6.11 verranno presentati solamente i risultati determinati con il modello con due scalari. La velocita' lungo l'asse del combustore e' ben rappresentata dalla simulazione (fig.6.10) fatta eccezione nella zona centrale $20 < x/d < 50$ (d e' il diametro dell'ugello del combustibile =3.18 mm), alla fine della zona di combustione in cui la velocita' e' sottostimata.

La fig. 6.11 mostra la frazione di miscela per tre diverse sezioni radiali. Il raggio e' normalizzato con il raggio $a = d/2$ del getto di combustibile ($a = 1.59$ mm). La frazione di miscela e' leggermente sovrastimata in prossimita' dell'ingresso cioe' a $x/d = 10$. Nella sezione $x/d = 25$ e' sovrastimata la dispersione radiale della miscela per cui $f < f_{exp}$ sull'asse mentre $f > f_{exp}$ per $r/a > 4$. A valle, dove $x/d = 50$, il calcolo e' in accordo con le misurazioni. Si osserva come sull'asse la frazione di miscela decresca a causa del miscelamento con l'aria. La temperatura (media Reynolds, vedi cap.3) massima calcolata nella sezione ($x/d = 10$, fig. 6.12) con il modello a due scalari e' in accordo con quella misurata (simboli) mentre con il modello in completo equilibrio (linea tratteggiata) risulta una sovrastima di circa $150K$. Allontanandosi radialmente dall'asse dopo la zona a temperatura massima (per miscela stechiometrica) entrambi i modelli predicono un temperatura maggiore di quella rilevata perche' in questa zona la frazione di miscela calcolata e' maggiore della sperimentale. Infatti, trattandosi di miscele "povere", se la frazione di miscela aumenta, ne conseguente una maggiore temperatura adiabatica di fiamma. Nella sezione $x/d = 25$ (v. fig. 6.13) le temperature calcolate con i modelli numerici sono piu' alte di quelle sperimentali, anche in questo caso la spiegazione viene dallo studio del profilo della frazione di miscela fig. 6.11: vicino all'asse la f calcolata e' minore di quella misurata e poiche' siamo nella regione con $f > f_{stech} \sim 0.3$ la temperatura calcolata sara' maggiore. Dove $f < f_{stech}$, per $r/a > 3.5$, la f ottenuta numericamente e' maggiore della sperimentale e pertanto, anche qui, la temperatura adiabatica di fiamma sara' maggiore di quella misurata. Nella zona di massima temperatura ($r/a \sim 3$) il modello numerico predice una frazione di miscela in accordo con quella rilevata ma il modello a due scalari predice una temperatura massima di circa 100K superiore mentre, all'equilibrio (linea tratteggiata) la temperatura massima e' circa 250K maggiore di quella rilevata. Tali considerazioni sono in accordo con quanto rilevato da altri studi [6], [33] condotti sulla stessa fiamma qui' esaminata.

Piu' a valle (x/d=50, fig. 6.14) i modelli numerici non si differenziano nella predizione della temperatura in quanto si e' in condizione di equilibrio. In questa zona, il profilo di temperatura calcolato riproduce con ottima approssimazione quello sperimentale.

Le figure successive fig. 6.15, fig. 6.16, fig. 6.17 presentano i profili delle concentrazioni medie di H_2, O_2 e H_2O rispettivamente a x/d=10, x/d=25, x/d=50. Vengono illustrati solamente i risultati relativi al modello a due scalari e non quelli del modello in equilibrio in quanto il meccanismo ridotto basato sulla di ricombinazione dei radicali non ha grossi effetti sulle specie esaminate rispetto all'equilibrio. Il codice e' in discreto accordo con i rilievi sperimentali: vengono correttamente predetti il consumo di idrogeno e la produzione di acqua durante la combustione. L'ossido di carbonio calcolato nella sezione a monte (x/d=10, fig. 6.18) e' in buon accordo con quello misurato mentre nella sezione x/d=25, fig. 6.19, e' sottostimato e di contro e' sovrastimata la produzione di anidride carbonica. Nella sezione a valle, fig. 6.20, la CO_2 e' in accordo con le misurazioni mentre il CO, che e' quasi completamente ossidato, viene sottostimato in prossimita' dell'asse.

Le figure fig. 6.21 e fig. 6.22 presentano le concentrazioni medie (media Reynolds) dei radicali OH nelle sezioni radiali x/d=10 e x/d=25. In entrambe le sezioni la concentrazione di OH calcolata col modello a due scalari e' in buon accordo con quello misurato mentre quella predetta col modello all'equilibrio (in linea tratteggiata) e' nettamente sottostimata: il picco di OH rilevato con l'equilibrio e' circa $4-7$ volte minore di quello sperimentale dimostrando l'esistenza di radicali dovuti al superequilibrio. Quando si afferma che lo studio numerico e' in buon accordo con gli esperimenti si sta considerando l'incertezza delle misure. Nei dati sperimentali pubblicati (fig. 6.21) vi sono rilievi della concentrazione dei radicali OH, che, per la stessa posizione differiscono del 100% come ad esempio per $r/a = 3$.

La stima dei radicali presenti in camera di combustione ha rilevanza nelle concentrazioni di ossidi di azoto (NO_x) calcolate dai due modelli. Infatti, nella sezione x/d=25 la concentrazione di NO_x (in ppm per gas secco), fig.6.23, determinata dal modello a due scalari, e' maggiore di quella del modello all'equilibrio a dispetto della maggiore temperatura media determinata da quest'ultimo (v. fig. 6.13). Il modello a due scalari predice un picco di NO_x circa 2.5 volte quello dell'equilibrio, in migliore accordo con i rilievi sperimentali. Lo stesso comportamento e' evidenziato in una sezione in prossimita' dell'uscita $x/d = 100$, fig.6.24. Allontanandosi dall'asse il modello a due scalari sottostima la concentrazione di NO_x, tale comportamento era prevedibile in quanto il modello di "NO termico" e' valido alle alte temperature mentre nella regione ad $r > 0.01m$ la temperatura e' inferiore ai $900K$ (v. fig.6.24) Si noti che, poiche' il modello numerico non include le reazioni che trasformano NO in NO_2 la concentrazione molare di NO determinata dalla simulazione deve essere intesa come concentrazione di NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) e non come solo NO, come erroneamente considerato in [33]. La portata massica di ossidi di azoto integrata nella sezione x/d=100 ed espressa in Kg equivalenti di NO_2 al secondo (kg_{NO_2}/s) e' pari a circa i 2/3 di quella sperimentale mentre la portata di ossidi di azoto calcolata con il modello all'equilibrio e' solo un terzo di quella misurata.

6.5 Conclusioni

Il modello di "thermal NO" implementato nel post-processor CHEMFLD [40] del codice TANIT [23] e' stato validato su una fiamma di diffusione di syngas in aria. Tale modello se usato insieme al metodo della *pdf* presunta con due scalari, la frazione di miscela e uno scalare che tenga conto della cinetica chimica, consente di ottenere risultati soddisfacenti nella previsione delle emissioni di NO_x. Il modello di NO termico, come noto, sottostima pero' la produzione di ossidi di azoto dove le temperature sono piu' basse. Questo comportamento e' confermato dallo studio nella sezione x/d=100 in fig. 6.24. Questo studio completa e conferma i riscontri positivi espressi nel capitolo precedente quando si era studiata una fiamma con ricircolo. A riprova della validita' del modello adottato si e' osservato che i risultati della studio numerico sono in accordo con altre simulazioni della stessa fiamma [6], [33]. Il modello a due scalari utilizzato con le quantita' termochimiche preventivamente registrate in una tabella adattiva simula con maggiore accuratezza la combustione in una fiamma di diffusione ed in particolare, se si adotta il meccanismo ridotto che considera come velocita' di reazioni chimiche quelle di ricombinazione dei radicali, si ottengono evidenti vantaggi per quanto riguarda la previsione della temperatura (fig.6.12, fig.6.13), delle emissioni di ossidi di azoto (fig. 6.23, fig.6.24) e delle concentrazioni dei radicali rispetto al modello all'equilibrio (fig.6.21, fig.6.22).

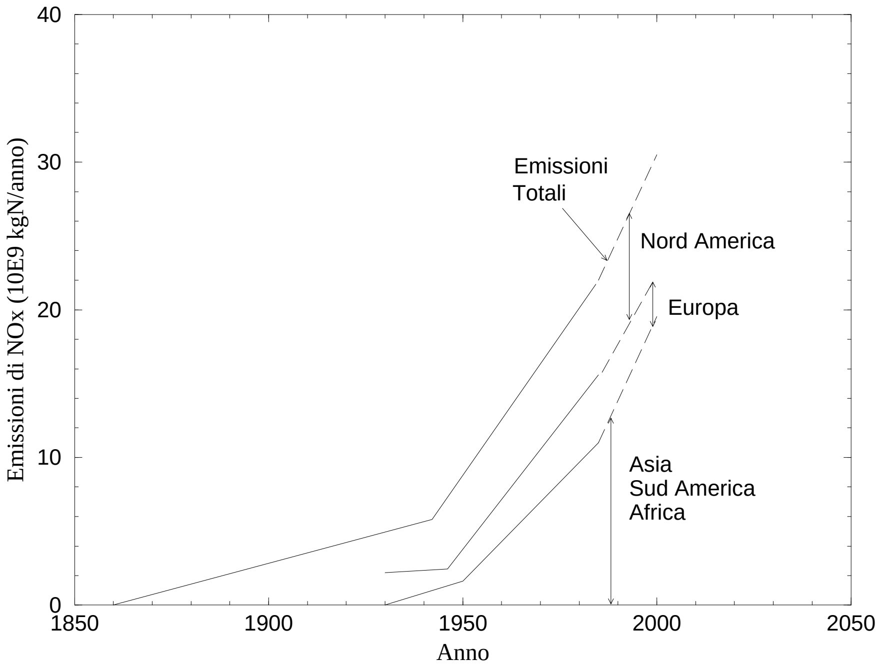

Figura 6.1: Trend delle emissioni di NO_x prodotte dai processi di combustione [19].

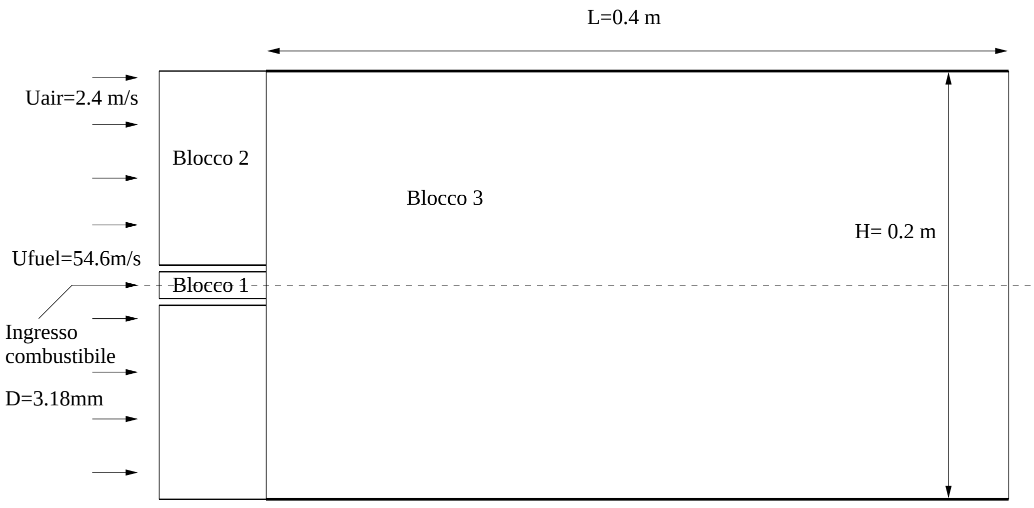

Figura 6.2: Schema del bruciatore.

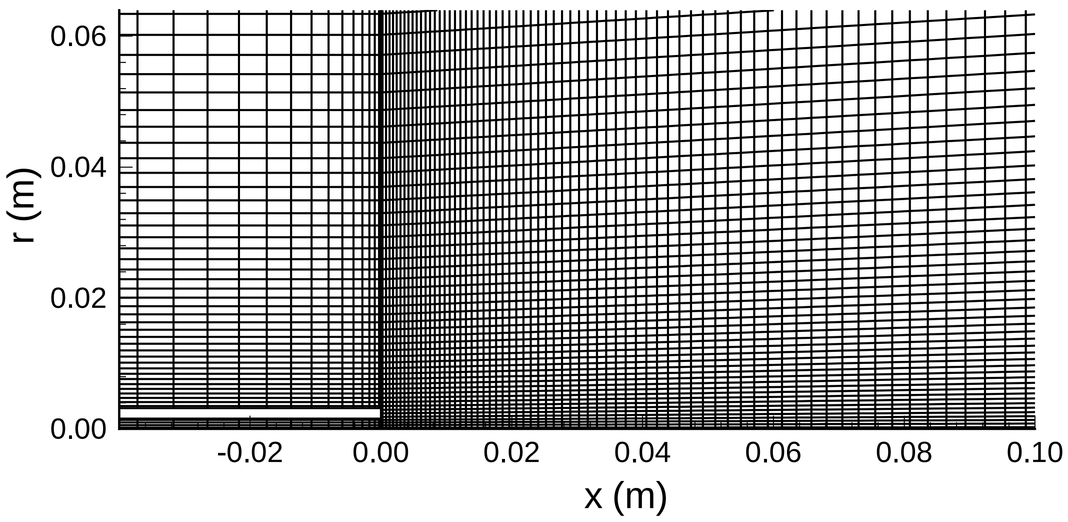

Figura 6.3: Particolare della griglia computazionale.

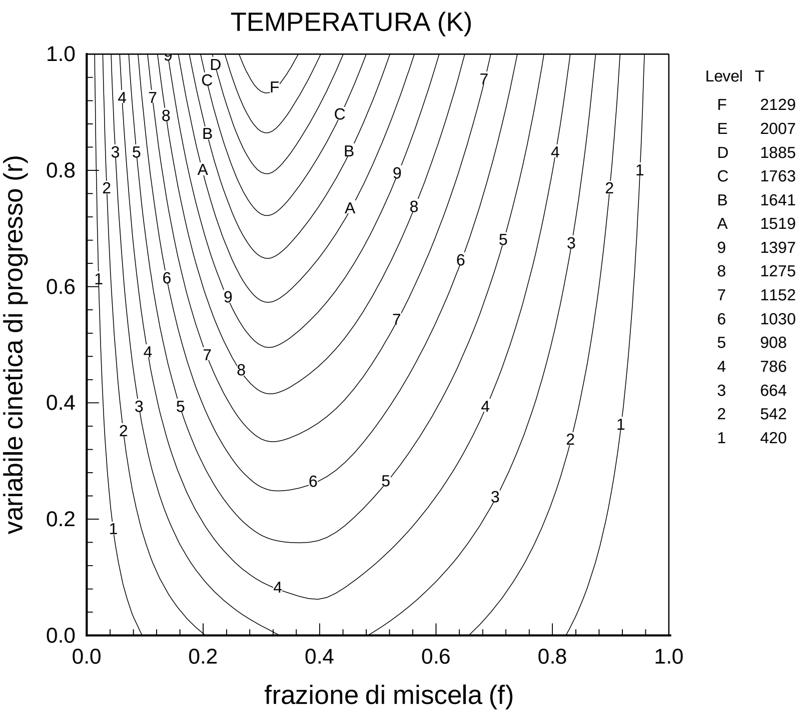

Figura 6.4: Isolinee della temperatura T (K)
per una miscela formata da $H_2/CO/N_2$, $p = 1atm$.

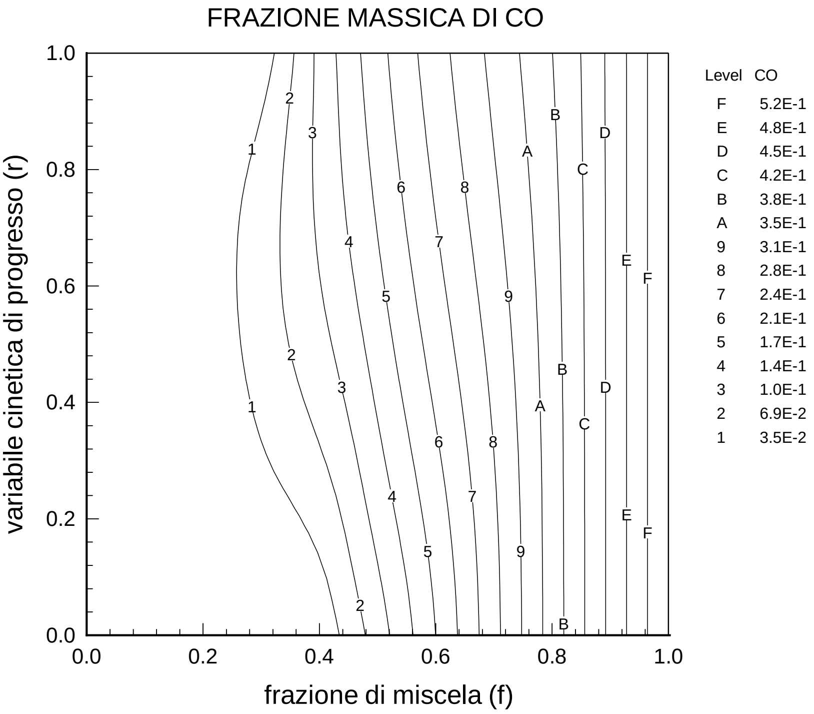

Figura 6.5: Isolinee della frazione massica di CO per una miscela formata da $H_2/CO/N_2$, $p = 1atm$.

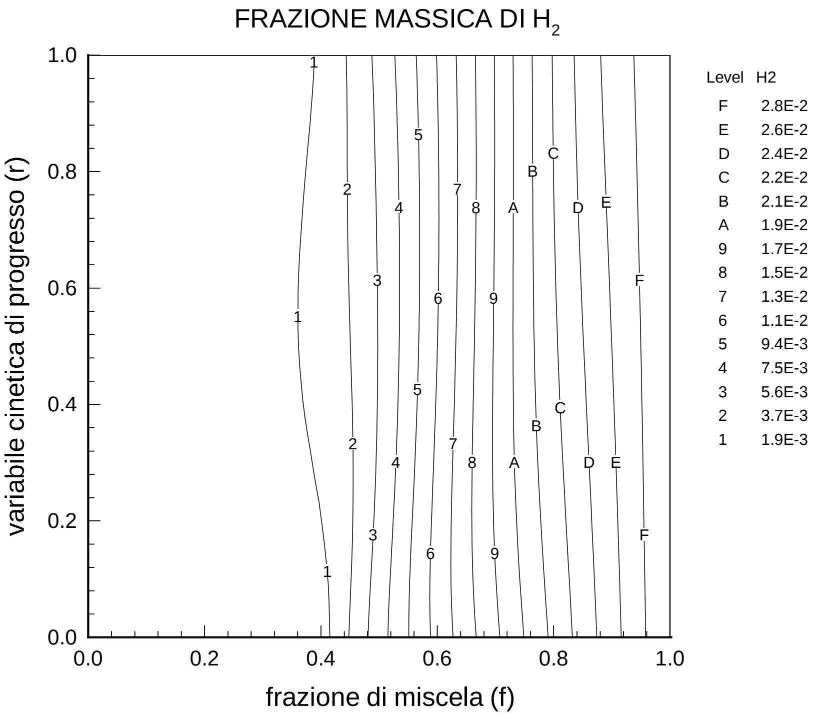

Figura 6.6: Isolinee della frazione massica di H_2 per una miscela formata da $H_2/CO/N_2$, $p = 1atm$.

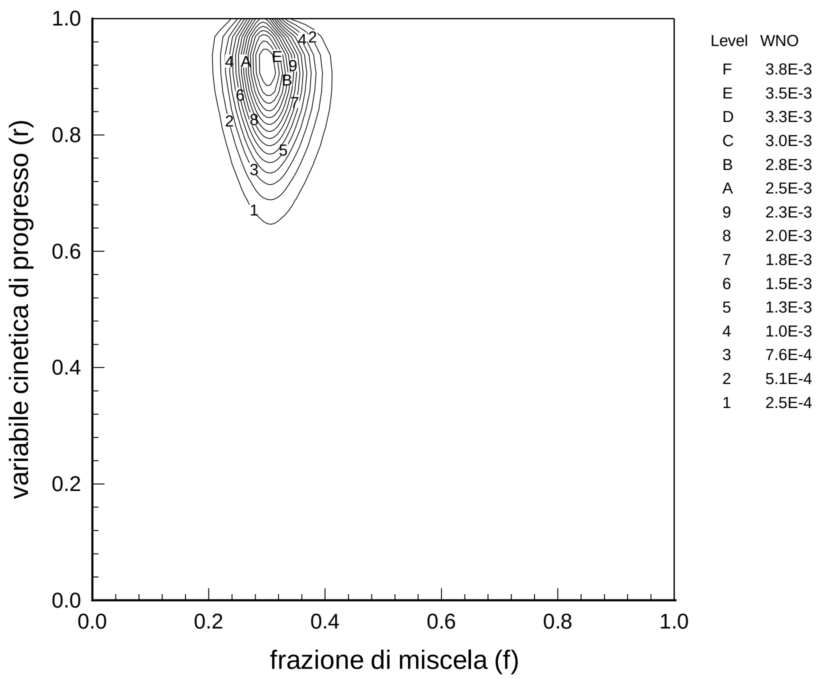

Figura 6.7: Isolinee del termine sorgente di NO $W_{NO}(kg/(m^3 s)$ per una miscela formata da $H_2/CO/N_2$, $p = 1atm$.

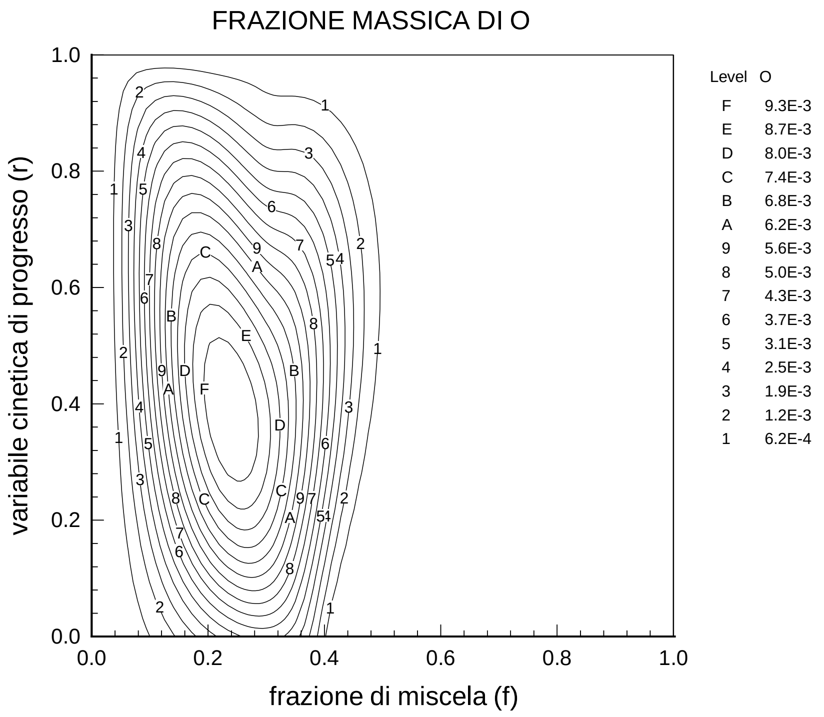

Figura 6.8: Isolinee della frazione massica di O per una miscela formata da $H_2/CO/N_2$, $p = 1atm$.

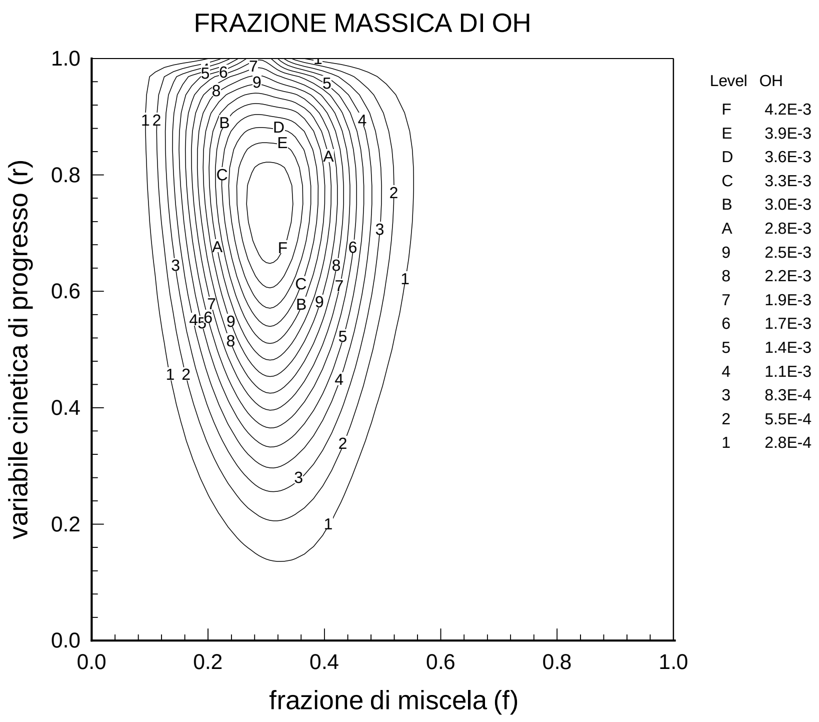

Figura 6.9: Isolinee della frazione massica di OH per una miscela formata da $H_2/CO/N_2$, $p = 1atm$.

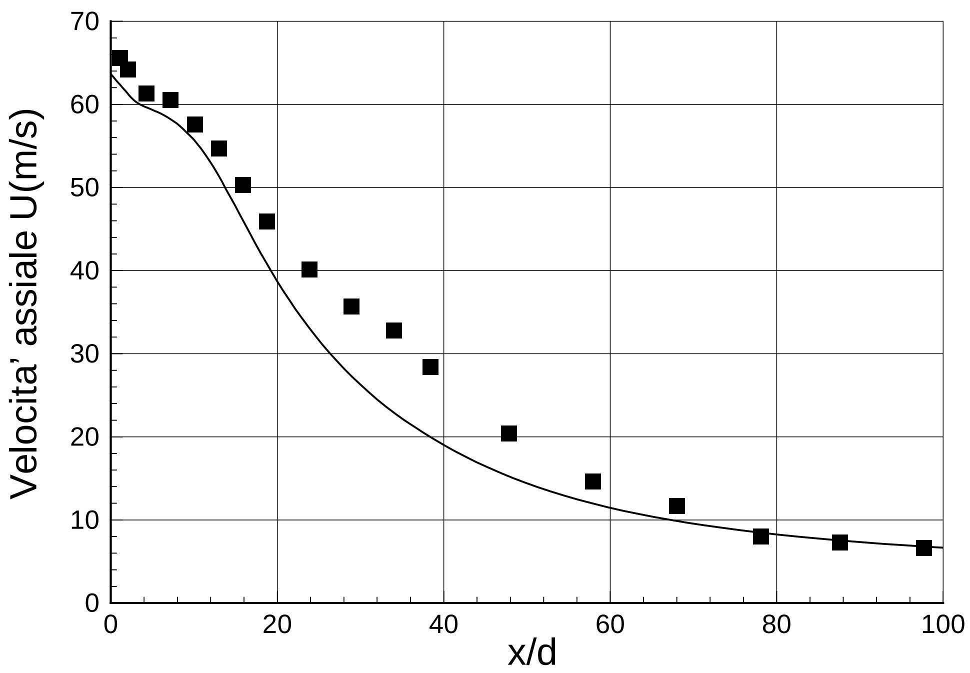

Figura 6.10: Velocita' lungo l'ass.e

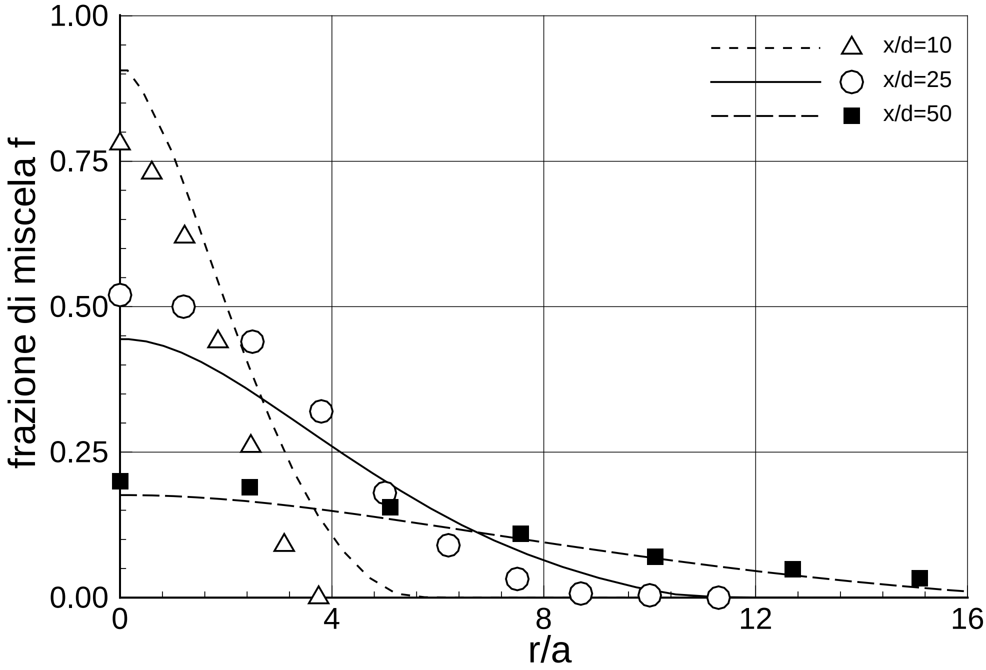

Figura 6.11: Profili della frazione di miscela lungo il raggio, simboli=misure sperimentali, linee=simulazione.

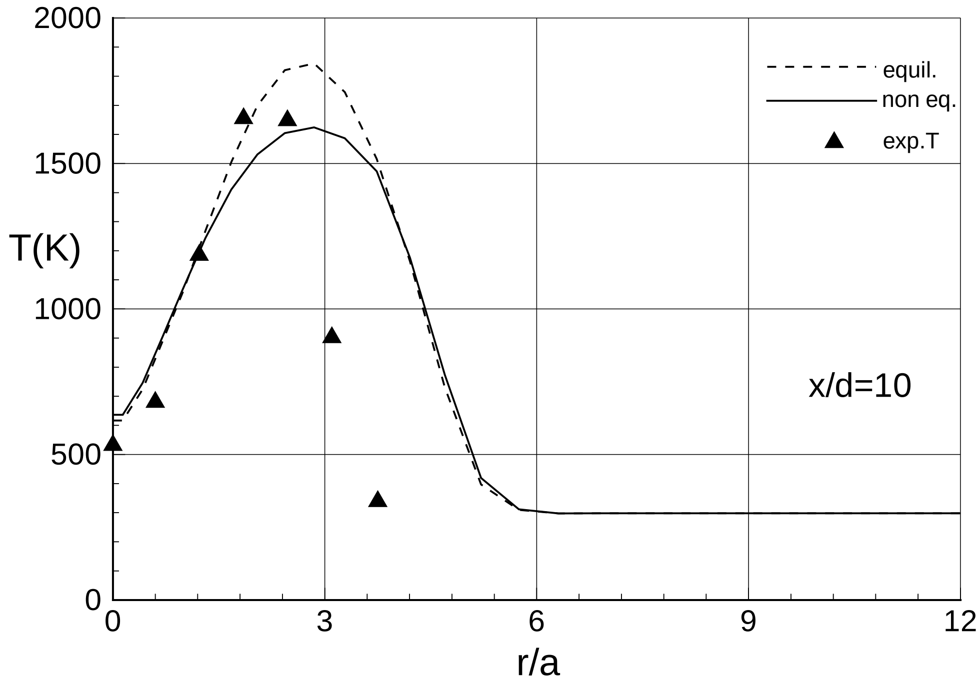

Figura 6.12: Temperatura nella sezione x/d=10.

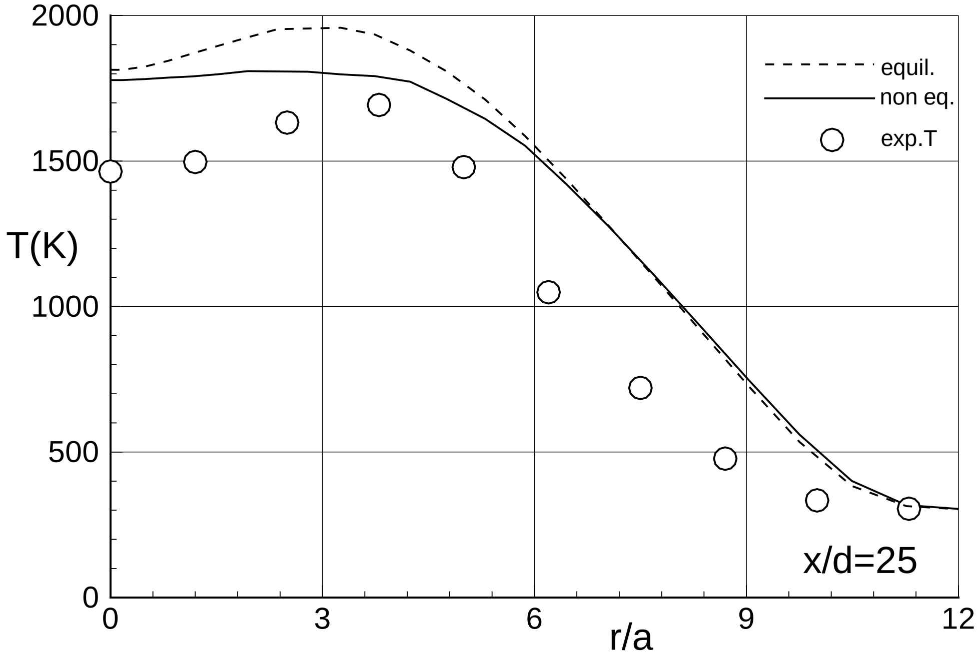

Figura 6.13: Temperatura nella sezione x/d=25.

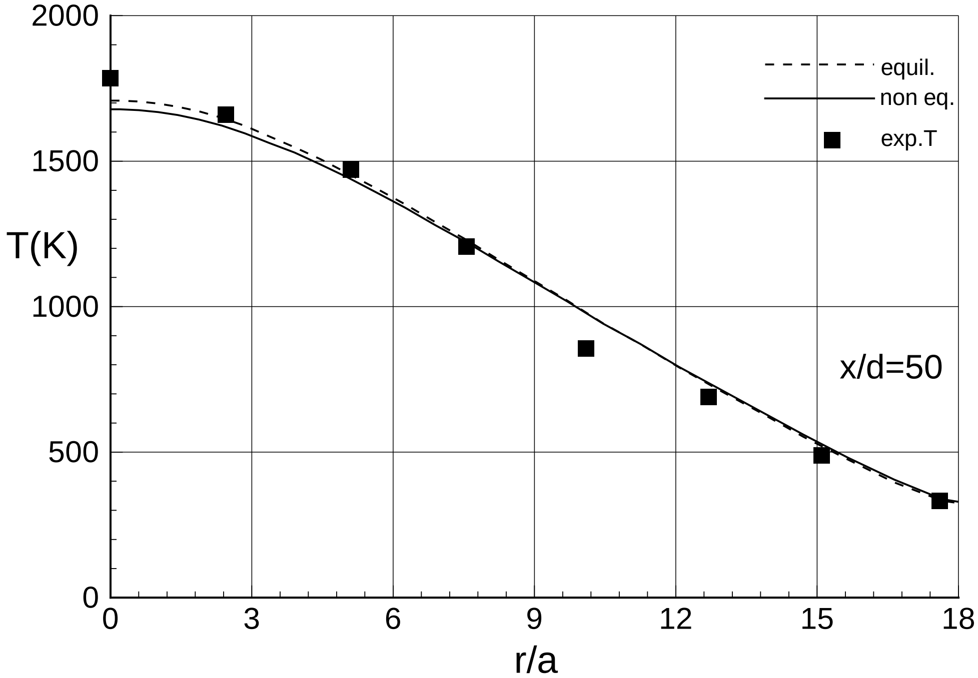

Figura 6.14: Temperatura nella sezione x/d=50.

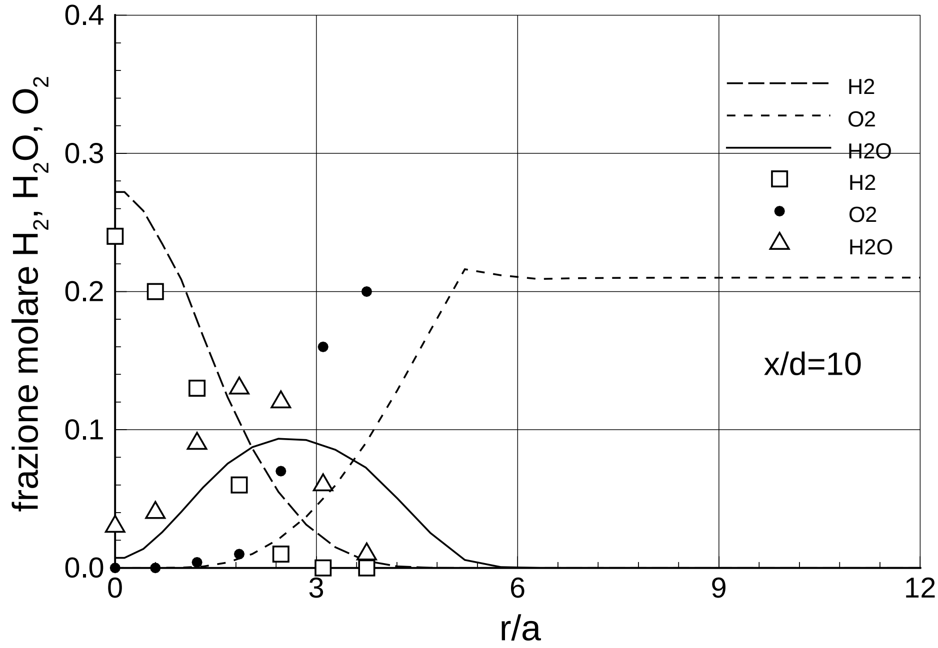

Figura 6.15: Concentrazione di O_2, H_2O, H_2 per x/d=10, simboli=misure, linee=simulazione numerica.

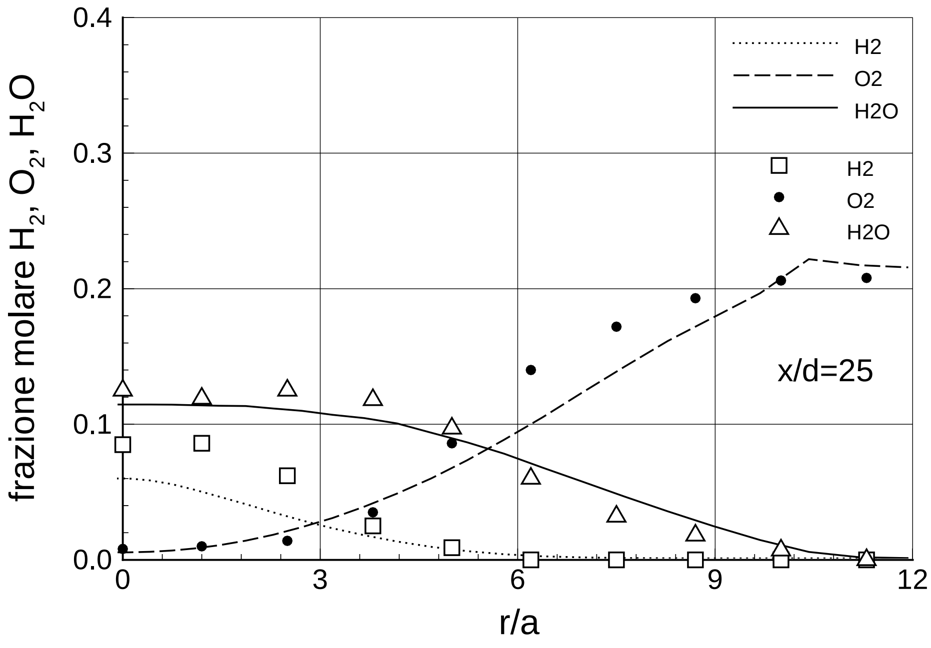

Figura 6.16: Concentrazione di O_2, H_2O, H_2 per x/d=25, simboli=misure, linee=simulazione numerica.

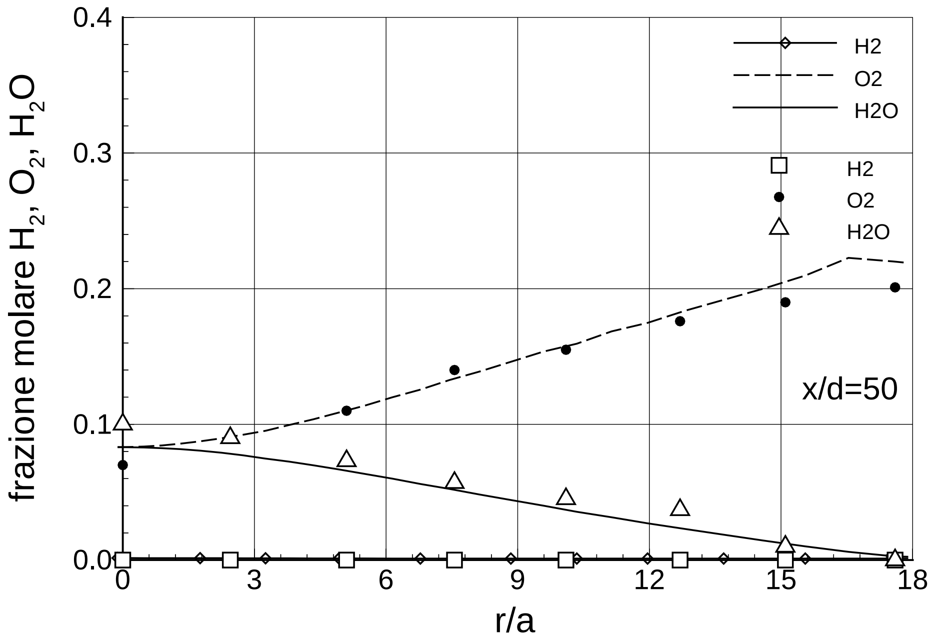

Figura 6.17: Concentrazione di $O_2, H_2O, H2$ per x/d=50, simboli=misure, linee=simulazione numerica.

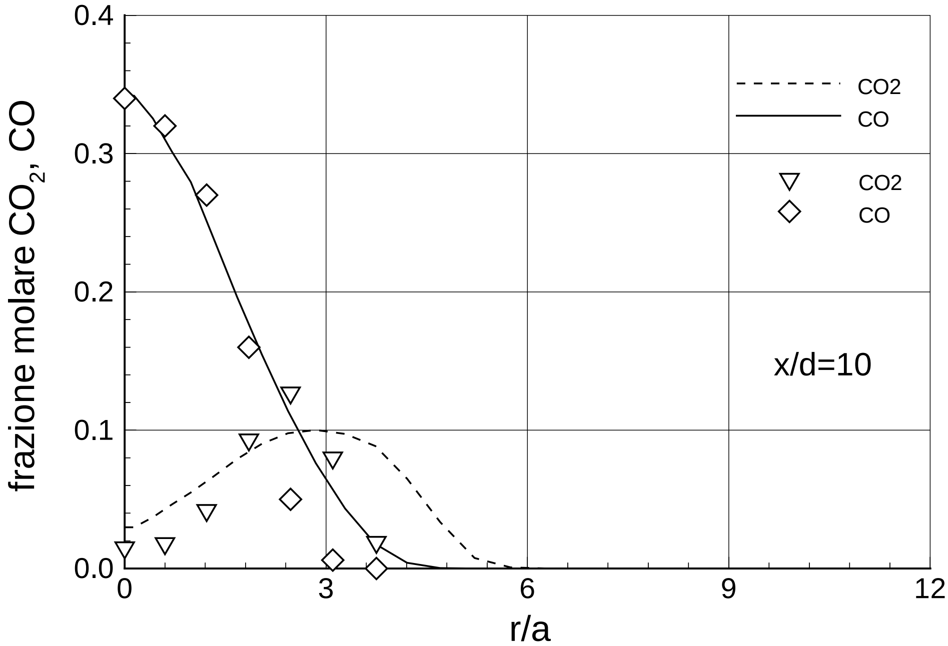

Figura 6.18: Concentrazione di CO, CO_2 per x/d=10, simboli=misure, linee=simulazione numerica.

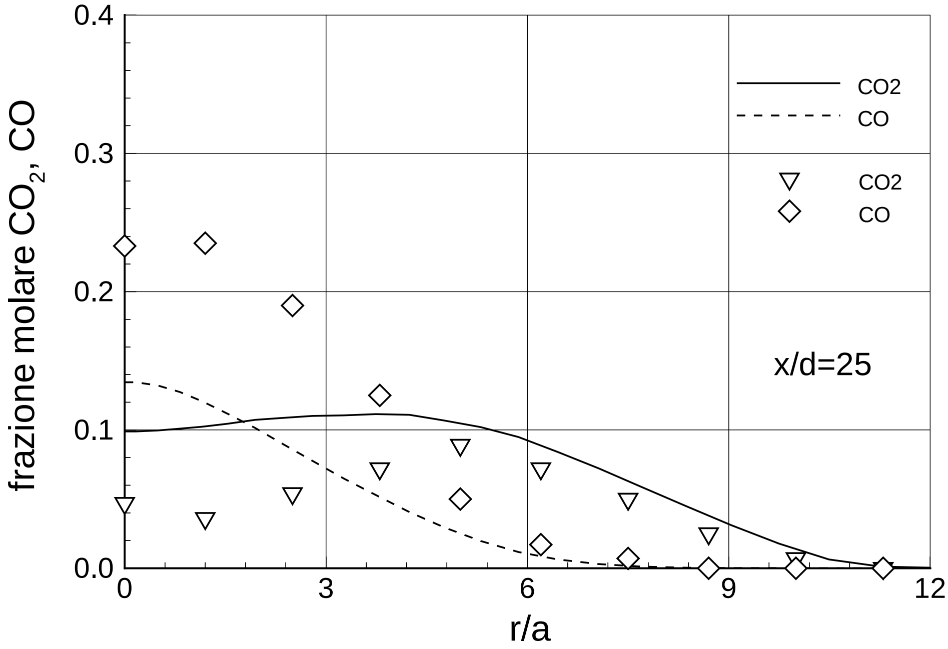

Figura 6.19: Concentrazione di CO, CO_2 per x/d=25, simboli=misure, linee=simulazione numerica.

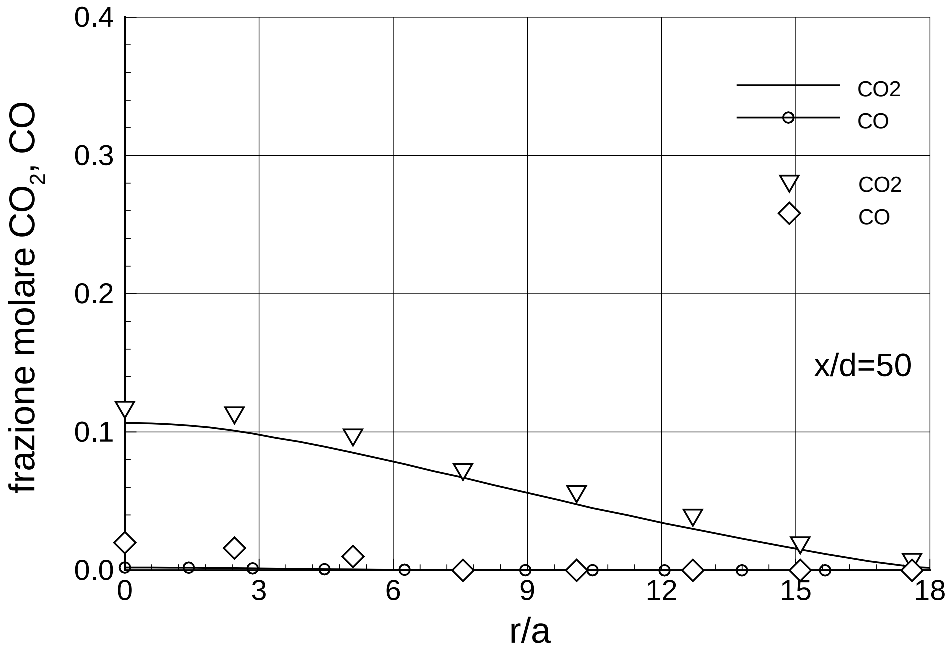

Figura 6.20: Concentrazione di CO, CO_2 per x/d=50, simboli= misure, linee=simulazione numerica.

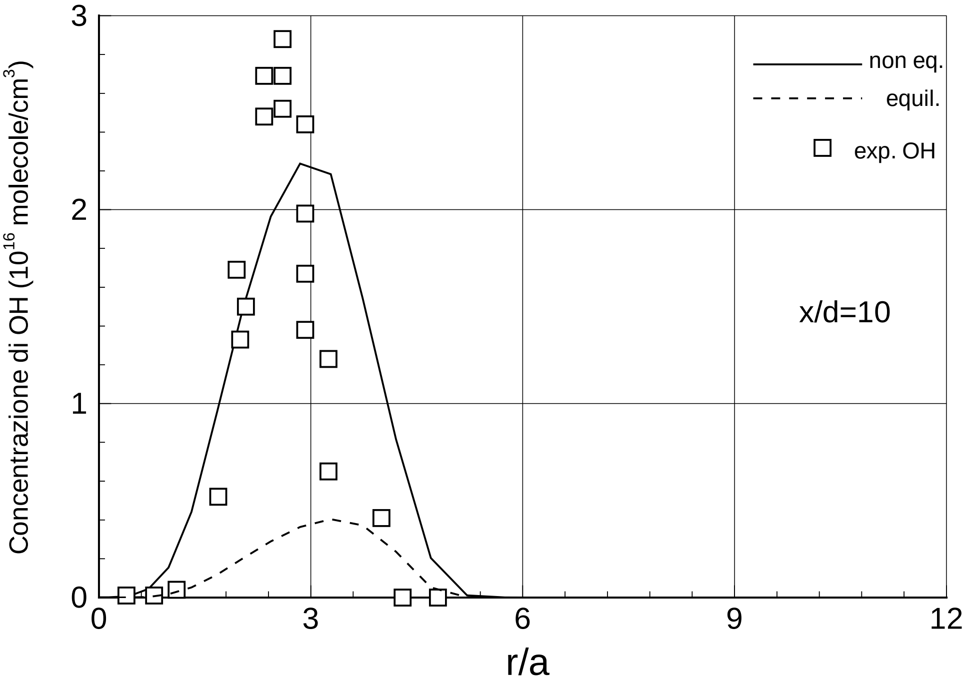

Figura 6.21: Concentrazione di OH per x/d=10.

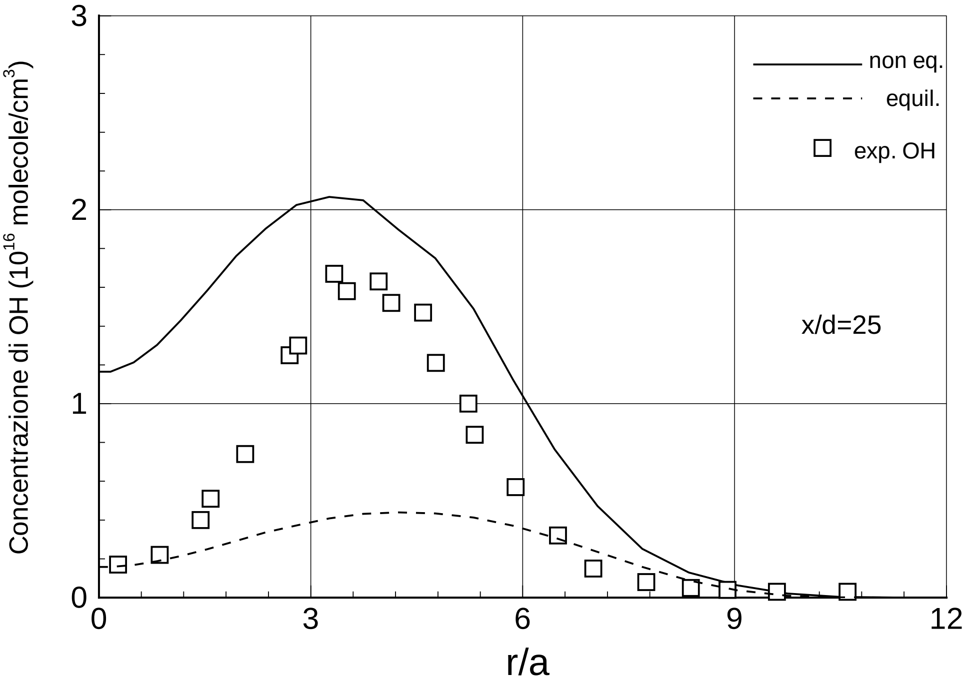

Figura 6.22: Concentrazione di OH per x/d=25.

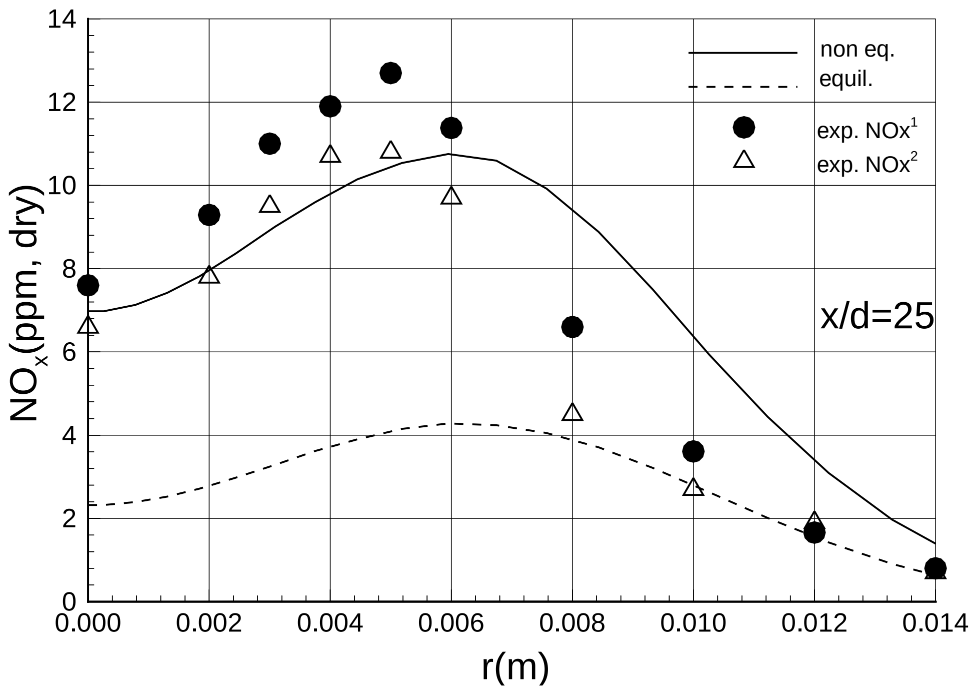

Figura 6.23: NO (ppm, dry) nella sezione x/d=25; NO_x^1 ed NO_x^2 sono le misure sperimentali effettuate con due differenti sonde (vedi [20]).

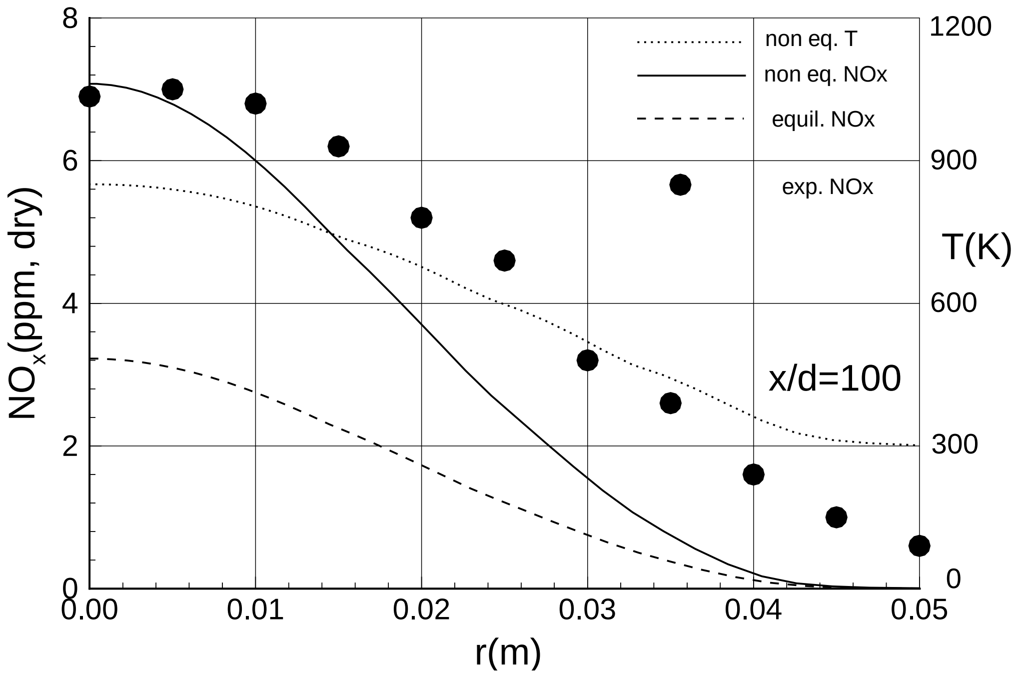

Figura 6.24: NO (ppm, dry) e temperatura (K) lungo il raggio, nella sezione x/d=100.

Capitolo 7

La cinetica chimica, il ritardo d'ignizione e le emissioni di combustibili di reforming del metanolo

Sommario

In questo capitolo verra' affrontato lo studio del tempo di ritardo di ignizione delle miscele di *reforming* del metanolo.

A tal scopo sara' determinato un meccanismo di reazione dettagliato per i combustibili riformati. La cinetica chimica di tali miscele sara' analizzata mediante il codice zero-dimensionale KINETICS [24]. Tali simulazioni potranno essere percio' considerate come analisi preliminari della combustione in regime premiscelato "magro".

Utilizzando gli stessi strumenti numerici sono state predette le emissioni delle specie inquinanti prodotte dalle miscele di *reforming* del metanolo.

7.1 Introduzione

Nel cap.2 e' stato dimostrato come le prestazioni degli impianti *CRGT* con *reforming* di metanolo crescano al crescere del rapporto n acqua/metanolo e cioe' all'aumentare dell'acqua aggiunta al combustibile primario durante il processo di *reforming*. D'altra parte l'addizione di grandi quantita' di acqua al combustibile potrebbe in linea di principio influire sulla stabilita' della fiamma allungando il tempo di ignizione e avvicinando il pericolo di spegnimenti. Pertanto in questo capitolo sara' studiato il ritardo d'ignizione di miscele di *reforming* del metanolo per diversi rapporti acqua/metanolo (da 0 a 3) e a diversi livelli di pressione. I risultati della simulazione

saranno confrontati con i ritardi di ignizione previsti per la combustione del metano e del metanolo non riformato.
Per valutare il ritardo di ignizione e' stato costruito un meccanismo di cinetica chimica dettagliata "ad hoc" per la combustione di combustibili riformati, uno per il metano ed un meccanismo per il metanolo. Le simulazioni di cinetica chimica sono state adoperate anche per valutare in via preliminare le emissioni di NO, NO_2, N_2O e CO per i combustibili di *reforming* e confrontarle anche in questo caso con le emissioni di combustibili gassosi tradizionali.

7.2 Il meccanismo di cinetica chimica

Per studiare la cinetica chimica del metano e stato assunto come riferimento il meccanismo dettagliato proposto da Miller e Bowman [44] composto da 234 reazioni elementari e 48 specie chimiche. Il meccanismo considerato sara' integrato, limitatamente ad alcune reazioni, da quello proposto da Warnatz [3], [61].

E' stata condotta una analisi di sensitivita' del meccanismo di cinetica chimica allo scopo di individuare le reazioni piu' importanti ("rate-limiting steps" o "rate-determining steps") dal punto di vista della variazioni di temperatura e formazione di ossidi di azoto. Tale analisi e' stata effettuata mediante l'utilizzo del codice $SENKIN$ [36] focalizzando l'attenzione sulle miscele combustibili considerate nel corso del presente studio. E' stata inizialmente considerata la cinetica chimica della combustione del metano nel caso di miscela metano-aria "povera". L'analisi di sensitivita' ha permesso di individuare inoltre numerose reazioni nel meccanismo [44] che non hanno influenza sul ritardo di ignizione e sulle emissioni di inquinanti nelle condizioni considerate. Queste reazioni sono state allora trascurate e, a partire dal meccanismo dettagliato [44] e' stato individuato un meccanismo che include 150 reazioni che coinvolgono 32 specie (H_2, O_2, OH, H, H_2O, O, H_2O_2, HO_2, CH_4, CO, CO_2, HCO, CH_2O, CH_3, CH_2, CH, CH_3O, C_2H_6, C_2H_5, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2, CH_2CO, $HCCO$, C_2H, N_2, N, NO, N_2O, NO_2, NH, HNO). La cinetica del CN e' stata negletta perche' e' risultata di scarsissimo rilievo nelle condizioni esaminate e per gli scopi indicati (studio del ritardo di ignizione e formazione di inquinanti) [51].

Uno studio approfondito e' stato condotto sulle costanti della velocita' della reazione:

$$CH_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_3O + O \tag{7.1}$$

L'analisi di sensitivita' effettuata ha dimostrato che questa reazione e' molto importante nel processo di innalzamento della temperatura e di conseguenza influisce significativamente sul ritardo di ignizione. Infatti la 7.1 e' poco importante per la propagazione della fiamma, vista la elevata energia di attivazione, ma e' estremamente importante nel processo di ignizione in quanto CH_3O si decompone rapidamente per formare CH_2O ed H (la reazione 7.1 puo' essere considerata "chain branching").

Queste considerazioni confermano quanto gia' avanzato da Warnatz in una approfondita analisi sulla cinetica chimica del metano [60]. Lo stesso autore, a valle dello studio, ha determinato le costanti della reazione 7.1. Tali costanti [3] (vedi tab.7.3, reazione N.9), inserite nel meccanismo utilizzato nel presente lavoro, producono risultati sul ritardo di ignizione di miscele metano-aria in migliore accordo con i dati sperimentali rispetto alle costanti proposte da Miller [44] e pertanto sono state a queste preferite.

Il meccanismo adottato per lo studio della cinetica chimica del metano in aria e' riportato nella tabella 7.3.

Le velocita' di reazione in avanti sono calcolate secondo l'espressione di Arrhenius tramite l'espressione 3.6 (cap.3). Nella prima colonna e' riportato il numero della reazione cosi' come attribuito in [44]. La numerazione non e' ovviamente progressiva poiche' alcune reazioni sono state eliminate a seguito dell'analisi di sensitivita'. Nelle reazioni il termine M_i rappresenta il terzo corpo. Il fattore di efficienza del terzo corpo e' assunto pari ad uno per tutte le specie ad eccezione di quelle specificate nella tabella 7.4.

Per studiare il metanolo, al meccanismo utilizzato per il metano sono state aggiunte le reazioni di decomposizione del CH_3OH indicate in tab.7.3 con i numeri 235-238. Tali reazioni assenti nel modello di Miller e Bowman sono state estratte dal meccanismo di Warnatz [61].

La cinetica chimica delle miscele di *reforming* e' stata simulata mediante il meccanismo riassunto dalla tabella 7.3 nei casi in cui la percentuale di metanolo ancora presente a valle del reformer e' significativa (in pratica nei casi con $n = 0$ cioe' senza aggiunta di acqua durante il *reforming*).

Nei casi in cui invece la presenza di metanolo nella miscela riformata e' cosi' piccola da non influenzare il processo di ignizione e' stato costruito, sempre con l'ausilio della analisi di sensitivita', un meccanismo di cinetica chimica "ad hoc" per le miscele di *reforming* del metanolo. Il meccanismo risultante e' privo della cinetica cinetica del C_2 ed e' riportato in tab.7.5. Lo schema cinetico e' composto da 54 reazioni e 20 specie chimiche (H_2, O_2, OH, H, H_2O, O, H_2O_2, HO_2, CO, CO_2, HCO, CH_2O, CH, N_2, N, NO, N_2O, NO_2, NH, HNO).

7.3 Il modello numerico

Nel corso del presente studio il modello di calcolo $KINETICS$ [24] e' stato utilizzato per calcolare il ritardo di ignizione e per determinare in via preliminare le emissioni prodotte da una combustione in regime premiscelato.

Il modello matematico zero-dimensionale descrive l'evoluzione nel tempo dei parametri di una miscela omogenea. Lo studio e' stato effettuato considerando l'adiabaticita' e pressione costante.

Il sistema di equazioni differenziali dovra' essere risolto per calcolare l'evoluzione temporale delle singole N_j specie

$$\rho \frac{dY_j}{dt} = W_j \sum_{i=1}^{N_r} ({\nu''}_{ij} - {\nu'}_{ij}) \dot{\omega}_i, \qquad (7.2)$$
$$(Y_j)_{t=0} = {Y_j}^o, \quad j = 1, N_s,$$

dove Y_j e' la concentrazione massica della specie j, N_r e' il numero di reazioni elementari, W_j e' il peso molecolare della j-esima specie, ω_i e' la velocita' della reazione i espressa in $mol/(m^3 \cdot s)$, ν''_{ij} and ν'_{ij} sono i coefficienti stechiometrici della specie j nella reazione i.

La velocita' della reazione i-esima sara':

$$\dot{\omega}_i = k_{f,i} \prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu'_{ij}} - k_{b,i} \prod_{j=1}^{N_s} c_j^{\nu''_{ij}} \qquad (7.3)$$

dove c_j e' la concentrazione molare (mol/m^3) della specie j, $k_{f,i}$ e $k_{b,i}$ sono le costanti di reazione di Arrhenius della reazione in avanti ed indietro cosi' come definite dalle espressioni 3.6 e 3.7 del cap.3.

Il problema si risolve imponendo la conservazione dell'energia totale ed introducendo l'ipotesi di pressione costante:

$$H(t) = \sum_{j=1}^{N_s} Y_j h_j(T) = cost, \qquad (7.4)$$

$$p(t) = R_0 T \sum_{j=1}^{N_s} c_j = cost. \qquad (7.5)$$

nelle relazioni riportate sopra H e' l'entalpia totale, h_j e' l'entalpia della singola specie, T e' la temperatura, p e' la pressione, R_0 e' la costante universale dei gas.

Poiche' il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio (stato stazionario) e' generalmente alcuni ordini di grandezza maggiore del tempo caratteristico associato alle reazioni piu' veloci, il problema ai valori iniziali 7.2 e' di difficile soluzione e deve essere risolto per mezzo di metodi appropriati. Per integrare numericamente il sistema 7.2 nel codice $KINETICS$ e' implementato un metodo lineare "multi-step".

E' stato osservato nelle esplosioni di miscele di idrogeno o idrocarburi in aria che l'incremento repentino di temperatura, e quindi l'esplosione, avviene dopo un certo periodo di induzione o un certo ritardo di ignizione (*ignition delay time*, i.d.t.).

Il ritardo di ignizione e' caratteristico delle combustioni che sono governate da "chain branching mechanism" quali quelle sopra menzionate.

Durante il periodo di "ritardo" il numero di radicali aumenta con legge esponenziale ma la quantita' di combustibile consumato e di energia termica liberata e' molto piccola. In pratica la formazione dei radicali ("chain branching") avviene nel periodo di induzione mentre la temperatura rimane pressoche' costante. Successivamente la quantita' di radicali e' sufficiente per consumare una porzione significativa di combustibile e l'ignizione si realizza rapidamente. La definizione precisa del ritardo di ignizione dipende dal criterio usato (consumo di combustibile, formazione di CO, formazione di OH, innalzamento della pressione in un contenitore a volume costante, incremento di temperatura in un contenitore adiabatico, ecc.).

Il ritardo di ignizione e' stato definito nel presente lavoro come il tempo nel quale il gradiente della temperatura presenta il flesso nel diagramma tempo-temperatura.

Il codice $KINETICS$ e' stato validato con alcuni dati sperimentali presenti in letteratura ed i tempi di ignizione calcolati sono stati ritenuti in buon accordo con le misurazioni [25]. In aggiunta i suoi risultati sono stati anche confrontati con quelli prodotti dal codice $CHEMKIN$ [37] utilizzando lo stesso meccanismo cinetico nelle stesse condizioni. I due codici hanno prodotto praticamente gli stessi risultati.

Il meccanismo di cinetica chimica del metano proposto (v.tab.7.3) e' stato validato mediante il confronto con ritardi di ignizione di miscele metano aria rilevati sperimentalmente su "shock tube" da Eubank [21].

Le composizioni delle miscele esaminate e gli intervalli delle temperature iniziali sono indicati nella tabella 7.1. Gli esperimenti sono stati condotti ad una densita' totale pari a $3 \cdot 10^{-2} Kmol/m^3$ che corrisponde, alla temperatura di 1600 K, ad una pressione di circa 4 bar.

Tabella 7.1: *Composizione in volume delle miscele utilizzate negli esperimenti (densita' totale pari a* $3 \cdot 10^{-2} Kmol/m^3$*).*

Miscela	$CH_4\%$	$ARIA\%$	$T - range(K)$
A2	2	98	1450-1850
A3	1	99	1350-1740
A4	4	96	1560-1700

La fig.7.1 mostrata i risultati del confronto tra le simulazioni effettuate utilizzando il modello sopra descritto ed i rilievi sperimentali. Dalla stessa figura che riporta in ascisse l'inverso della temperatura iniziale ed in ordinate il tempo di ritardo di ignizione si evince come il tempo di ritardo (i.d.t) sia fortemente dipendente dalla temperatura e decresca all'aumentare di questa.

Il tempo di ignizione aumenta all'aumentare della concentrazione di CH_4 mostrando l'effetto di inibizione che il combustibile ha sulla sua stessa accensione, infatti la percentuale di metano della miscela $A4$ e' maggiore di quella nella miscela $A1$ che e' sua volta maggiore della quantita' di combustibile nella miscela indicata con $A2$.

I risultati numerici sono in buon accordo con i dati sperimentali per diversi rapporti metano/aria (v.fig.7.1). I tempi di ritardo di ignizione previsti per la miscela $A2$ sono di poco superiori di quelli sperimentali, cio' puo' essere dovuto anche alla “dispersione” dei risultati sperimentali.

7.4 Il ritardo di ignizione delle miscele di *reforming* del metanolo

Per prevedere le caratteristiche delle miscele di *reforming* del metanolo rispetto al ritardo di ignizione sono stati presi in considerazione diversi rapporti n acqua/metanolo per due livelli di pressione di combustione, 12.2 bar e 34 bar ad una temperatura di fine *reforming* pari a 573 K. Sono state ipotizzate due diverse pressioni di $reforming$ che corrispondono ai due livelli di pressione di combustione: 15 bar e 40 bar (si 'e tenuto conto della caduta di pressione dal $reformer$ al combustore).

I ritardi di ignizione calcolati per le miscele di *reforming* sono stati confrontati con quelli ottenuti dalla combustione del metano e del metanolo non riformato nelle stesse condizioni termodinamiche.

Le composizioni delle miscele di *reforming* ottenute secondo le relazioni 2.1, 2.3 descritte nel cap.2 all'equilibrio sono elencate nella tabella 7.2.
Le temperature iniziali della miscela sono state scelte nell'intervallo 1050 - 1800 K.

I rapporti di equivalenza (ER) sono stati scelti in modo tale da ottenere una temperatura adiabatica di fiamma di 1373 K, un valore tipico in uscita dal combustore per turbine “heavy duty” di media tecnologia nel caso a pressione di 12.2 bar, nel caso invece a pressione pari a 34 bar e' stato assunto un ER tale da ottenere una temperatura adiabatica di fiamma di 1523 K, un valore riscontrabile in ingresso in turbina nelle TG di recente generazione.
Il rapporto massa combustibile diviso massa aria (e di conseguenza l'ER) e' stato calcolato supponendo una temperatura iniziale di pari a 573 K per il combustibile

Tabella 7.2: *Composizione in volume delle miscele analizzate per lo studio del ritardo di ignizione (i.d.t). Pressione: $p = 15bar$ (miscele B), $p = 40bar$ (miscele C). Temperatura di uscita dal reformer $T = 573K$.*

Series	n	CH_4	H_2	CO_2	CO	CH_3OH	H_2O
D1,D2		100					
E1						100	
B1	0		66.0		33.0	1.0	
B2	1		69.1	19.3	5.6	0.2	5.8
B3	1.5		64.2	19.9	2.3	0.1	13.5
B4	2		58.7	18.7	1.3		21.3
B5	3		49.4	16.1	0.6		33.9
C1	0		62.7		31.3	6.0	
C2	1		68.2	19.3	5.1	1.1	6.3
C3	1.5		63.7	19.8	2.2	0.4	13.9
C4	2		58.4	18.7	1.2	0.2	21.5
C5	3		49.3	16.0	0.6	0.1	34.0

di *reforming* e pari a 639 K e a 823 K per l'aria rispettivamente nel caso a pressione di 12.2 bar ed in quello a pressione uguale a 34 bar. La temperatura dell'aria e' stata calcolata supponendo una compressione politropica da condizioni di temperatura e pressione standard alla pressione di combustione.

La fig.7.2 mostra i ritardi di ignizione previsti per le miscele di reforming elencate in tabella 7.2 in funzione della temperatura iniziale confrontati con i ritardi di ignizione di combustibili gassosi tradizionali.

In tutti i casi considerati i tempi di ritardo di ignizione predetti per le miscele di *reforming* (indicate con le lettere B1-5 a seconda del rapporto n, tab.7.2) sono stati fino a due ordini di grandezza inferiori rispetto a quelli calcolati per il metano (indicato in fig.7.2 con i simboli triangolari pieni, D1) e circa un ordine di grandezza inferiori rispetto al metanolo non riformato (indicato in figura con la linea tratteggiata, E1).

Il ritardo di ignizione per le miscele di *reforming* del metanolo cresce all'aumentare del rapporto n (la miscela B1 ha $n = 0$ mentre B5 ha $n = 3$ in fig.7.2 per temperature inferiori a 1400 K mentre alle alte temperature tale effetto svanisce.

Lo studio del ritardo di ignizione alla pressione di combustione di 34 bar e' riassunto dalla fig.7.3. I tempi di ignizione si riducono (approssimativamente si dimezzano) a parita' di temperatura iniziale e di combustibile rispetto al caso precedentemente trattato a pressione inferiore. Anche in questo caso i ritardi di ignizione delle miscele di *reforming* del metanolo (indicate con C1-5) sono risultate sensibilmente inferiori (da 1 a 2 ordini di grandezza) dei tempi di induzione del metano (miscela D2 indicata con simboli triangolari pieni in fig.7.3).

Questo studio sebbene preliminare indica che la camera di combustione potrebbe operare con un combustibile di *reforming* con un piu' alto contenuto di acqua con la possibilita' di aumentare ulteriormente le prestazioni del ciclo perche' maggiore sarebbe l'energia recuperabile allo scarico e la potenza prodotta (v. cap.2).

In aggiunta il numero di Damköhler (rapporto tra il tempo caratteristico dei fenomeni fluidodinamici diviso i tempi caratteristici delle reazioni chimiche) dovrebbe essere fino a due ordini di grandezza piu' alto nei combustibili riformati che nel metano con un deciso miglioramento dell'ancoraggio della fiamma.

7.5 Le emissioni in regime di combustione premiscelata

Le emissioni di NOx (NO+NO_2), CO e N_2O sono state predette per combustione "magra" in regime premiscelato di miscele di *reforming* del metanolo utilizzando ancora il codice $KINETICS$. Le emissioni calcolate per la combustione del metano e del metanolo costituiranno parametro di confronto per i combustibili riformati.

Sono state analizzate due differenti classi tecnologiche di turbine a gas rispettivamente con temperatura in ingresso in turbina T_{TI} 1373 K e 1523 K per simulare le condizioni delle turbine di media tecnologia e quelle di ultima generazione.

Il rapporto di compressione e' stato variato da 10 a 30 per considerare le turbine "Heavy-Duty" e quelle di derivazione aeronautica.

Le miscele di *reforming* del metanolo sono state analizzate per i rapporti n acqua/metanolo da 1 a 4.

Il rapporto di equivalenza e' stato imposto in modo tale da ottenere una temperatura di fine combustione pari a T_{TI}=1373 K e T_{TI}=1523 K per le due classi tecnologiche di turbine analizzate.

Come precedentemente descritto i reagenti vengono ipotizzati perfettamente mescolati e a temperatura costante. Poiche' il metano ha una alta temperatura di auto-accensione (circa 1000-1100 K), la temperatura iniziale per i reagenti e' stata ipotizzata sempre pari a 1100 K per rendere il confronto omogeneo, anche se i combustibili di *reforming* che hanno un'alta percentuale di idrogeno hanno un piu' basso limite di auto-ignizione.

Nelle turbine a gas i reagenti hanno di regola temperature inferiori in ingresso e l'ignizione avviene per mezzo di una fiamma pilota che nella combustione premiscelata "magra" puo' essere la fonte principale degli ossidi di azoto. Per di piu' la geometria, la turbolenza ed il campo di velocita' sono di primaria importanza nella formazione delle emissioni. Percio' questa simulazione zero-dimensionale della combustione premiscelata deve essere analizzata solamente in termini quantitativi e riguardata come termine di paragone tra combustibili diversi.

La fig.7.4 rappresenta l'evoluzione temporale delle emissioni, della concentrazione massica di acqua e ossigeno per la miscela di *reforming* del metanolo ($n = 1$, $\beta = 10$, $T_{TI} = 1373K$). Dopo il punto di ignizione, dove l'acqua e gli ossidi di azoto crescono repentinamente, le concentrazioni delle specie considerate raggiungono lo stato stazionario entro 0.05 secondi.

Le figure 7.5a,b,c rappresentano le emissioni delle TG alimentate con miscele di *reforming* del metanolo con combustione "magra" premiscelata.

Per esigenze di chiarezza dei grafici riportati si rappresentano solamente i casi di combustibili riformati con rapporto acqua-metanolo pari a 1 e a 4 le curve rappresentative dei casi con valori di n compresi tra 1 e 4 potranno essere ricavate interpolando i valori ottenuti per le curve estreme. Il rapporto di compressione massimo considerato per il caso $n = 4$ e $T_{TI} = 1373K$ e' di 18.8 mentre quello analizzato per la miscela $n = 4$ e $T_{TI} = 1523K$ e' pari a 23.3. Questi valori sono il risultato dello studio descritto nel par.2.2 da cui e' risultato che per pressioni maggiori la differenza minima di temperatura nel reformer sarebbe inferiore a 20 K, misura limite ipotizzata nello scambiatore (v. fig.2.5).

Nella figura 7.5a sono mostrate le emissioni di NO_x in funzione della emissioni di ossido di carbonio per $T_{TI} = 1373K$, le concentrazioni sono espresse in *ppm* di gas secco con una percentuale di ossigeno riferimento nei fumi del 15%.

Per il rapporto di compressione $\beta = 10$ le emissioni di NO_x del combustibile riformato con $n = 1$ sono risultate circa 4 volte inferiori di quelle del metano e del metanolo non riformato. All'aumentare della pressione la differenza tende a diminuire e per $\beta = 30$ la concentrazione di ossidi di azoto della miscela di *reforming* del metanolo e' circa la meta' di quella del metano. Per $n = 4$ le emissioni di ossidi di azoto diminuiscono ulteriormente dimezzandosi rispetto al caso con $n = 1$.

L'ossido di carbonio prodotto durante la combustione premiscelata del combustibile riformato con $n = 1$ e' circa il 20% superiore del CO emesso dal metano mentre e' approssimativamente uguale a quello del metanolo (fig.7.5a). Con l'aggiunta di acqua durante il *reforming* ($n = 4$) la quantita' di CO prodotta aumenta leggermente.

Al crescere della temperatura finale ($T_{TI} = 1532K$) le emissioni aumentano in maniera considerevole, fig.7.5b: CO e' circa un ordine di grandezza maggiore di quello emesso alla temperatura inferiore per tutti i combustibili considerati, mentre l'NO_x formato e' circa 6-7 volte maggiore per le miscele di *reforming* ed e' approssimativamente 4 volte superiore per il metano ed il metanolo. le emissioni di NO_x dalla combustione premiscelata del metanolo e del metano sono sino a 2 volte superiori di quelle ottenute dai combustibili riformati. L'ossido di carbonio prodotto dalle miscele di *reforming* risulta pressoche' uguale a quello formato dalla combustione del metanolo e circa il 30% maggiore rispetto a quello formato con la combustione del metano.

Il protossido di azoto (N_2O), come si e' visto nel par.6.1, nella stratosfera si decompone per formare NO che inizia il ciclo di distruzione dell'ozono [31]. L' N_2O contribuisce inoltre all'effetto serra perche' assorbe le radiazioni infrarosse. Si stima che sia un gas "serra" circa cento volte piu' efficiente della CO_2.

Dalla fig.7.5c si comprende come le emissioni di N_2O siano importanti nella combustione premiscelata "magra", soprattutto a bassa temperatura e alta pressione. Infatti l' N_2O presente a fine combustione e' circa il doppio dell'NO_x emesso dalla miscela di *reforming* con $n = 1$ ed e' dello stesso ordine di grandezza degli ossidi di azoto formati durante la combustione del metano e del metanolo non riformato a $\beta = 30$. La produzione di N_2O cresce all'aumentare della pressione contrariamente a quanto rilevato nel caso del CO. Per la temperatura superiore, $T_{TI} = 1532K$, (v. fig.7.5c) l'incremento nella formazione di N_2O e' meno pronunciato di quello degli NO_x e del CO. Pertanto il rapporto delle concentrazioni NO_x/N_2O varia tra 2 e 5 per le miscele di *reforming* del metanolo e da 3.5 a 10 per il metano ed il metanolo non riformato.

Sebbene questi risultati siano preliminari, confermerebbero che con la combustione "magra" in regime premiscelato si possono ottenere bassissime emissioni. Nella realta' e' molto difficile avvicinarsi a queste condizioni per l'insorgere di fenomeni di instabilita' ed ancoraggio della fiamma tipici delle miscele "povere". Questi effetti negativi sono piu' importanti se consideriamo il metano ed il metanolo rispetto ai combustibili riformati che, in quanto composti principalmente da idrogeno, hanno migliori caratteristiche di combustione e piu' bassi tempi di ignizione come verificato nei paragrafi precedenti.

Infatti, recenti esperimenti [59] hanno dimostrato che un combustore alimentato con idrogeno e funzionante in regime di combustione premiscelata "povera" con temperatura di ingresso in turbina $T_{IT} = 1223K$ (quindi decisamente inferiore delle temperature T_{IT} considerate nel presente lavoro) ha una buona stabilita' di fiamma e emette meno che 0.5 *ppm* di NO_x.

7.6 Conclusioni

Sono state studiati i tempi di ritardo di ignizione e le emissioni delle miscele di *reforming* del metanolo nel caso di regime di combustione premiscelato "magro". A questo scopo e' stato "costruito" un meccanismo di cinetica chimica dettagliata per i combustibili riformati.

Lo studio mostra come questi combustibili possano migliorare la stabilita' di fiamma e rendere piu' compatta (accorciare) la camera di combustione se usati nelle turbine a gas in alternativa a combustibili tradizionali quali il metano o il metanolo. E' stato inoltre calcolato che e' possibile aumentare la quantita' di acqua aggiunta al metanolo durante il *reforming* migliorando le prestazioni globali del ciclo $CRGT$ senza inficiare considerevolmente le caratteristiche di combustione del combustibile.

Lo studio preliminare delle emissioni ha mostrato come sia possibile ridurre le emissioni di NO_x se si adottano i combustibili di *reforming* in luogo del metano nella combustione premiscelata. L'ossido di carbonio emesso dalla combustione dei combustibili riformati e' risultato superiore rispetto a quello emesso dal metano e dello stesso ordine di grandezza del metanolo non riformato.

L'analisi mette inoltre in evidenza l'importanza delle emissioni di N_2O che in condizioni di combustione premiscelata magra, alta pressione e bassa temperatura di ingresso in turbina sono risultate superiori alle emissioni di NO_x.

Nel corso di questo lavoro verra' approfondito lo studio delle emissioni prodotte dalla combustione di miscele di *reforming* in camere di combustione operanti in regime di combustione non-premiscelata considerando il legame e la mutua influenza della cinetica chimica e della turbolenza (v. cap.8).

Tabella 7.3: Meccanismo di reazione per miscele CH_4/CH_3OH. La velocita' di reazione in avanti (k_f) e' espressa secondo la: $k_f = A_f \cdot T^{a_f} \cdot e^{(-E_{af}/RT)}$

N_r	*Reaction*	$A_f(cm, mol, s)$	a_f	$E_{af}(cal/mol)$
1h.	CH3 + CH3 ⇌ C2H6	9.030E+16	-1.20	654.
2h	CH3 + H ⇌CH4	6.000E+16	-1.00	0.
3.	CH4 + O2 ⇌CH3 + HO2	7.900E+13	0.00	56000.
4.	CH4 + H ⇌CH3 + H2	2.200E+04	3.00	8750.
5.	CH4 + OH ⇌CH3 + H2O	1.600E+06	2.10	2460.
5a.	CH4 + O ⇌CH3 + OH	1.020E+09	1.50	8604.
6.	CH4 + HO2 ⇌CH3 + H2O2	1.800E+11	0.00	18700.
7.	CH3 + HO2 ⇌CH3O + OH	2.000E+13	0.00	0.
8.	CH3 + O2 ⇌CH3O + O	1.320E+14	0.00	31400.
9.	CH3 + O ⇌ CH2O + H	8.000E+13	0.00	0.
10.	CH3 + OH ⇌ CH2 + H2O	7.500E+06	0.00	5000.
11.	CH3 + H ⇌ CH2 + H2	9.000E+13	0.00	15100.
12.	CH3O + H ⇌ CH3 + OH	1.000E+14	0.00	0.
14.	CH3O + M ⇌ CH2O + H + M	1.000E+14	0.00	25000.
15.	CH3O + H ⇌ CH2O + H2	2.000E+13	0.00	0.
17.	CH3O + OH ⇌ CH2O + H2O	1.000E+13	0.00	0.
19.	CH3O + O ⇌ CH2O + OH	1.000E+13	0.00	0.
21.	CH3O + O2 ⇌ CH2O + HO2	6.300E+10	0.00	2600.
23.	CH2 + H ⇌ CH + H2	1.000E+18	-1.56	0.
25.	CH2 + OH ⇌ CH + H2O	1.130E+07	2.00	3000.
26.	CH2 + OH ⇌ CH2O + H	2.500E+13	0.00	0.
27.	CH + O2 ⇌ HCO + O	3.300E+13	0.00	0.
28.	CH + O ⇌ CO + H	5.700E+13	0.00	0.
29.	CH + OH ⇌ HCO + H	3.000E+13	0.00	0.
30.	CH + CO2 ⇌ HCO + CO	3.400E+12	0.00	690.
31.	CH + H2O ⇌ CH2O + H	1.170E+15	-0.75	0.
33.	CH + CH2O ⇌ CH2CO + H	9.460E+13	0.00	-515.
34.	CH + CH4 ⇌ C2H4 + H	6.000E+13	0.00	0.
38.	CH2 + CO2 ⇌ CH2O + CO	1.100E+11	0.00	1000.
43.	CH2 + O ⇌ CO + H + H	5.000E+13	0.00	0.
44.	CH2 + O ⇌ CO + H2	3.000E+13	0.00	0.
45.	CH2 + O2 ⇌ CO2 + H + H	1.600E+12	0.00	1000.
46.	CH2 + O2 ⇌ CH2O + O	5.000E+13	0.00	9000.

Continuazione tabella 7.3

N_r	*Reaction*	$A_f(cm, mol, s)$	a_f	$E_{af}(cal/mol)$
47.	CH2 + O2 ⇌ CO2 + H2	6.900E+11	0.00	500.
48.	CH2 + O2 ⇌ CO + H2O	1.900E+10	0.00	-1000.
49.	CH2 + O2 ⇌ CO + OH + H	8.600E+10	0.00	-500.
50.	CH2 + O2 ⇌ HCO + OH	4.300E+10	0.00	-500.
51.	CH2O + OH ⇌ HCO + H2O	3.430E+09	1.18	-447.
52.	CH2O + H ⇌ HCO + H2	2.190E+08	1.77	3000.
53.	CH2O + M ⇌ HCO + H + M	3.310E+16	0.00	81000.
54.	CH2O + O ⇌ HCO + OH	1.800E+13	0.00	3080.
55.	HCO + OH ⇌ H2O + CO	1.000E+14	0.00	0.
56.	HCO + M5 ⇌ H + CO + M5	2.500E+14	0.00	16802.
57.	HCO + H ⇌ CO + H2	1.190E+13	0.25	0.
58.	HCO + O ⇌ CO + OH	3.000E+13	0.00	0.
59.	HCO + O ⇌ CO2 + H	3.000E+13	0.00	0.
60.	HCO + O2 ⇌ HO2 + CO	3.300E+13	-0.40	0.
61.	CO + O + M ⇌ CO2 + M	6.170E+14	0.00	3000.
62.	CO + OH ⇌ CO2 + H	1.510E+07	1.30	-758.
63.	CO + O2 ⇌ CO2 + O	1.600E+13	0.00	41000.
64.	HO2 + CO ⇌ CO2 + OH	5.800E+13	0.00	22934.
65.	C2H6 + CH3 ⇌ C2H5 + CH4	5.500E-01	4.00	8300.
66.	C2H6 + H ⇌ C2H5 + H2	5.400E+02	3.50	5210.
67.	C2H6 + O ⇌ C2H5 + OH	3.000E+07	2.00	5115.
68.	C2H6 + OH ⇌ C2H5 + H2O	8.700E+09	1.05	1810.
69.	C2H4 + H ⇌ C2H3 + H2	1.100E+14	0.00	8500.
70.	C2H4 + O ⇌ CH3 + HCO	1.600E+09	1.20	746.
71.	C2H4 + OH ⇌ C2H3 + H2O	2.020E+13	0.00	5955.
72.	CH2 + CH3 ⇌ C2H4 + H	3.000E+13	0.00	0.
73h.	H + C2H4 ⇌ C2H5 +	2.210E+13	0.00	2066.
74.	C2H5 + H ⇌ CH3 + CH3	1.000E+14	0.00	0.
75.	C2H5 + O2 ⇌ C2H4 + HO2	8.430E+11	0.00	3875.
76.	C2H2 + O ⇌ CH2 + CO	1.020E+07	2.00	1900.
77.	C2H2 + O ⇌ HCCO + H	1.020E+07	2.00	1900.
79h.	H + C2H2 ⇌ C2H3 +	5.540E+12	0.00	2410.
80.	C2H3 + H ⇌ C2H2 + H2	4.000E+13	0.00	0.
81.	C2H3 + O ⇌ CH2CO + H	3.000E+13	0.00	0.
82.	C2H3 + O2 ⇌ CH2O + HCO	4.000E+12	0.00	-250.
83.	C2H3 + OH ⇌ C2H2 + H2O	5.000E+12	0.00	0.
84.	C2H3 + CH2 ⇌ C2H2 + CH3	3.000E+13	0.00	0.
86.	OH + C2H2 ⇌ C2H + H2O	3.370E+07	2.00	14000.

Continuazione tabella 7.3

N_r	*Reaction*	$A_f(cm, mol, s)$	a_f	$E_{af}(cal/mol)$
89.	OH + C2H2 ⇌ CH2CO + H	2.180E-04	4.50	-1000.
90.	OH + C2H2 ⇌ CH3 + CO	4.830E-04	4.00	-2000.
91.	C2H2 + O ⇌ C2H + OH	3.160E+15	-0.60	15000.
93.	CH2CO + O ⇌ CO2 + CH2	1.750E+12	0.00	1350.
94.	CH2CO + H ⇌ CH3 + CO	1.130E+13	0.00	3428.
95.	CH2CO + H ⇌ HCCO + H2	5.000E+13	0.00	8000.
96.	CH2CO + O ⇌ HCCO + OH	1.000E+13	0.00	8000.
97.	CH2CO + OH ⇌ HCCO + H2O	7.500E+12	0.00	2000.
98h.	CH2CO ⇌ CH2 + CO	3.000E+14	0.00	70980.
99.	C2H + O2 ⇌ CO + CO + H	5.000E+13	0.00	1500.
101.	H + HCCO ⇌ CH2 + CO	1.000E+14	0.00	0.
102.	O + HCCO ⇌ H + CO + CO	1.000E+14	0.00	0.
103.	O2 + HCCO ⇌ OH + CO + CO	1.600E+12	0.00	854.
105.	HCCO + HCCO ⇌ C2H2 + CO + CO	1.000E+13	0.00	0.
114.	CH2 + CH2 ⇌ C2H2 + H2	4.000E+13	0.00	0.
114.	CH2 + HCCO ⇌ C2H3 + CO	3.000E+13	0.00	0.
126.	C2H2 + O2 ⇌ HCCO + OH	2.000E+08	1.50	30100.
127.	C2H2 + M ⇌ C2H + H + M	4.200E+16	0.00	107000.
128.	C2H4 + M ⇌ C2H2 + H2 + M	1.500E+15	0.00	55800.
129.	C2H4 + M ⇌ C2H3 + H + M	1.400E+16	0.00	82360.
130.	H2 + O2 ⇌ OH + OH	1.700E+13	0.00	47780.
131.	H2 + OH ⇌ H2O + H	1.170E+09	1.30	3626.
132.	O + OH ⇌ O2 + H	4.000E+14	-0.50	0.
133.	O + H2 ⇌ OH + H	5.060E+04	2.67	6290.
134.	H + O2 + M2 ⇌ HO2 + M2	3.610E+17	-0.72	0.
135.	OH + HO2 ⇌ H2O + O2	7.500E+12	0.00	0.
136.	H + HO2 ⇌ OH + OH	1.400E+14	0.00	1073.
137.	O + HO2 ⇌ O2 + OH	1.400E+13	0.00	1073.
138.	OH + OH ⇌ O + H2O	6.000E+08	1.30	0.
139.	H + H + M1 ⇌ H2 + M1	1.000E+18	-1.00	0.
140.	H + H + H2 ⇌ H2 + H2	9.200E+16	-0.60	0.
141.	H + H + H2O ⇌ H2 + H2O	6.000E+19	-1.25	0.
142.	H + H + CO2 ⇌ H2 + CO2	5.490E+20	-2.00	0.
143.	H + OH + M3 ⇌ H2O + M3	1.600E+22	-2.00	0.
144.	H + O + M3 ⇌ OH + M3	6.200E+16	-0.60	0.
145.	O + O + M ⇌ O2 + M	1.890E+13	0.00	-1788.
146.	H + HO2 ⇌ H2 + O2	1.250E+13	0.00	0.

Continuazione tabella 7.3

N_r	*Reaction*	$A_f(cm, mol, s)$	a_f	$E_{af}(cal/mol)$
147.	HO2 + HO2 ⇌ H2O2 + O2	2.000E+12	0.00	0.
148.	H2O2 + M ⇌ OH + OH + M	1.300E+17	0.00	45500.
149.	H2O2 + H ⇌ HO2 + H2	1.600E+12	0.00	3800.
150.	H2O2 + OH ⇌ H2O + HO2	1.000E+13	0.00	1800.
166.	CO2 + N ⇌ NO + CO	1.900E+11	0.00	3400.
188.	HO2 + NO ⇌ NO2 + OH	2.110E+12	0.00	-479.
189.	NO2 + H ⇌ NO + OH	3.500E+14	0.00	1500.
190.	NO2 + O ⇌ NO + O2	1.000E+13	0.00	600.
191.	NO2 + M ⇌ NO + O + M	1.100E+16	0.00	66000.
200.	NH + O2 ⇌ HNO + O	1.000E+13	0.00	12000.
201.	NH + O2 ⇌ NO + OH	7.600E+10	0.00	1530.
202.	NH + NO ⇌ N2O + H	2.400E+15	-0.30	0.
203.	N2O + OH ⇌ N2 + HO2	2.000E+12	0.00	10000.
204.	N2O + H ⇌ N2 + OH	7.600E+13	0.00	15200.
205.	N2O + M ⇌ N2 + O + M	1.600E+14	0.00	51600.
206.	N2O + O ⇌ N2 + O2	1.000E+14	0.00	28200.
207.	N2O + O ⇌ NO + NO	1.000E+14	0.00	28200.
208.	NH + OH ⇌ HNO + H	2.000E+13	0.00	0.
209.	NH + OH ⇌ N + H2O	5.000E+11	0.50	2000.
210.	NH + N ⇌ N2 + H	3.000E+13	0.00	0.
211.	NH + H ⇌ N + H2	1.000E+14	0.00	0.
228.	HNO + M4 ⇌ H + NO + M4	1.500E+16	0.00	48680.
229.	HNO + OH ⇌ NO + H2O	3.600E+13	0.00	0.
230.	HNO + H ⇌ H2 + NO	5.000E+12	0.00	0.
232.	N + NO ⇌ N2 + O	3.270E+12	0.30	0.
233.	N + O2 ⇌ NO + O	6.400E+09	1.00	6280.
234.	N + OH ⇌ NO + H	3.800E+13	0.00	0.
235.	CH3OH + H ⇌ CH3O + H2	4.000E+13	0.00	6091.
236.	CH3OH + O ⇌ CH3O + OH	1.000E+13	0.00	4682.
237.	CH3OH + OH ⇌ CH3O + H2O	1.000E+13	0.00	1696.
238.	CH3OH + ⇌ CH3 + OH	9.400E+15	0.00	89806.

Tabella 7.4: Fattori di efficienza del terzo corpo

M_i	α_i
M	=1 per tutte le specie
M1	H_2=0.0, H_2O=0.0, CO_2=0.0
M2	H_2=2.9, H_2O=18.6, CO_2=4.2, CO=2.1, N_2=1.3
M3	H_2O=5.0
M4	H_2=2.0, H_2O=10.0, N_2=2.0, O_2=2.0
M5	H_2=1.9, H_2O=5.0, CO_2=3.0, CH_4=2.8

Tabella 7.5: Meccanismo di reazione per miscele di reforming del metanolo per $n \geq 1$. La velocita' di reazione in avanti (k_f) e' espressa secondo la: $k_f = A_f \cdot T^{a_f} \cdot e^{(-E_{af}/RT)}$

N_r	*Reazione*	$A_f(cm, mol, s)$	a_f	$E_{af}(cal/mol)$
55.	HCO + OH ⇌ H2O + CO	1.000E+14	0.00	0.
56.	HCO + M5 ⇌ H + CO + M5	2.500E+14	0.00	16802.
57.	HCO + H ⇌ CO + H2	1.190E+13	0.25	0.
58.	HCO + O ⇌ CO + OH	3.000E+13	0.00	0.
59.	HCO + O ⇌ CO2 + H	3.000E+13	0.00	0.
60.	HCO + O2 ⇌ HO2 + CO	3.300E+13	-0.40	0.
61.	CO + O + M ⇌ CO2 + M	6.170E+14	0.00	3000.
62.	CO + OH ⇌ CO2 + H	1.510E+07	1.30	-758.
63.	CO + O2 ⇌ CO2 + O	1.600E+13	0.00	41000.
64.	HO2 + CO ⇌ CO2 + OH	5.800E+13	0.00	22934.
130.	H2 + O2 ⇌ OH + OH	1.700E+13	0.00	47780.
131.	H2 + OH ⇌ H2O + H	1.170E+09	1.30	3626.
132.	O + OH ⇌ O2 + H	4.000E+14	-0.50	0.
133.	O + H2 ⇌ OH + H	5.060E+04	2.67	6290.
134.	H + O2 + M2 ⇌ HO2 + M2	3.610E+17	-0.72	0.
135.	OH + HO2 ⇌ H2O + O2	7.500E+12	0.00	0.
136.	H + HO2 ⇌ OH + OH	1.400E+14	0.00	1073.
137.	O + HO2 ⇌ O2 + OH	1.400E+13	0.00	1073.
138.	OH + OH ⇌ O + H2O	6.000E+08	1.30	0.
139.	H + H + M1 ⇌ H2 + M1	1.000E+18	-1.00	0.

Continuazione tabella 7.5

N_r	*Reazione*	$A_f(cm, mol, s)$	a_f	$E_{af}(cal/mol)$
140.	H + H + H2 ⇌ H2 + H2	9.200E+16	-0.60	0.
141.	H + H + H2O ⇌ H2 + H2O	6.000E+19	-1.25	0.
142.	H + H + CO2 ⇌ H2 + CO2	5.490E+20	-2.00	0.
143.	H + OH + M3 ⇌ H2O + M3	1.600E+22	-2.00	0.
144.	H + O + M3 ⇌ OH + M3	6.200E+16	-0.60	0.
145.	O + O + M ⇌ O2 + M	1.890E+13	0.00	-1788.
146.	H + HO2 ⇌ H2 + O2	1.250E+13	0.00	0.
147.	HO2 + HO2 ⇌ H2O2 + O2	2.000E+12	0.00	0.
148.	H2O2 + M ⇌ OH + OH + M	1.300E+17	0.00	45500.
149.	H2O2 + H ⇌ HO2 + H2	1.600E+12	0.00	3800.
150.	H2O2 + OH ⇌ H2O + HO2	1.000E+13	0.00	1800.
166.	CO2 + N ⇌ NO + CO	1.900E+11	0.00	3400.
188.	HO2 + NO ⇌ NO2 + OH	2.110E+12	0.00	-479.
189.	NO2 + H ⇌ NO + OH	3.500E+14	0.00	1500.
190.	NO2 + O ⇌ NO + O2	1.000E+13	0.00	600.
191.	NO2 + M ⇌ NO + O + M	1.100E+16	0.00	66000.
200.	NH + O2 ⇌ HNO + O	1.000E+13	0.00	12000.
201.	NH + O2 ⇌ NO + OH	7.600E+10	0.00	1530.
202.	NH + NO ⇌ N2O + H	2.400E+15	-0.30	0.
203.	N2O + OH ⇌ N2 + HO2	2.000E+12	0.00	10000.
204.	N2O + H ⇌ N2 + OH	7.600E+13	0.00	15200.
205.	N2O + M ⇌ N2 + O + M	1.600E+14	0.00	51600.
206.	N2O + O ⇌ N2 + O2	1.000E+14	0.00	28200.
207.	N2O + O ⇌ NO + NO	1.000E+14	0.00	28200.
208.	NH + OH ⇌ HNO + H	2.000E+13	0.00	0.
209.	NH + OH ⇌ N + H2O	5.000E+11	0.50	2000.
210.	NH + N ⇌ N2 + H	3.000E+13	0.00	0.
211.	NH + H ⇌ N + H2	1.000E+14	0.00	0.
228.	HNO + M4 ⇌ H + NO + M4	1.500E+16	0.00	48680.
229.	HNO + OH ⇌ NO + H2O	3.600E+13	0.00	0.
230.	HNO + H ⇌ H2 + NO	5.000E+12	0.00	0.
232.	N + NO ⇌ N2 + O	3.270E+12	0.30	0.
233.	N + O2 ⇌ NO + O	6.400E+09	1.00	6280.
234.	N + OH ⇌ NO + H	3.800E+13	0.00	0.

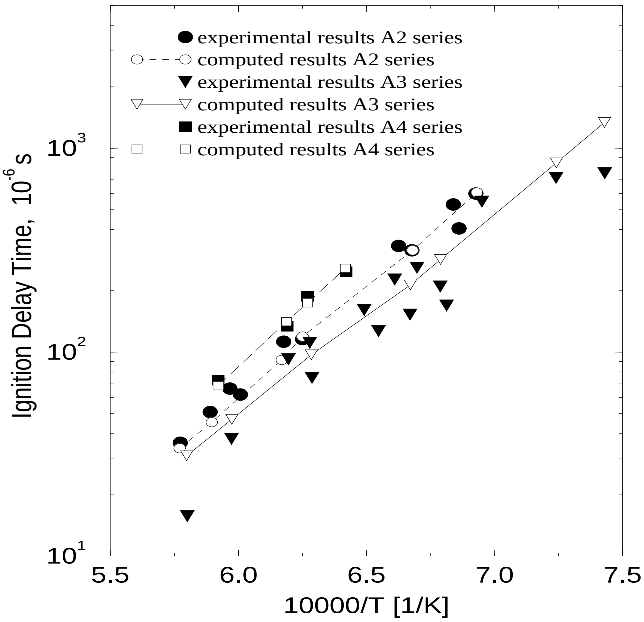

Figura 7.1: Tempo di ritardo di ignizione, confronto tra risultati di miscele metano-aria sperimentali e computazionali. Le condizioni iniziali e le composizioni sono riportate in tab.7.1.

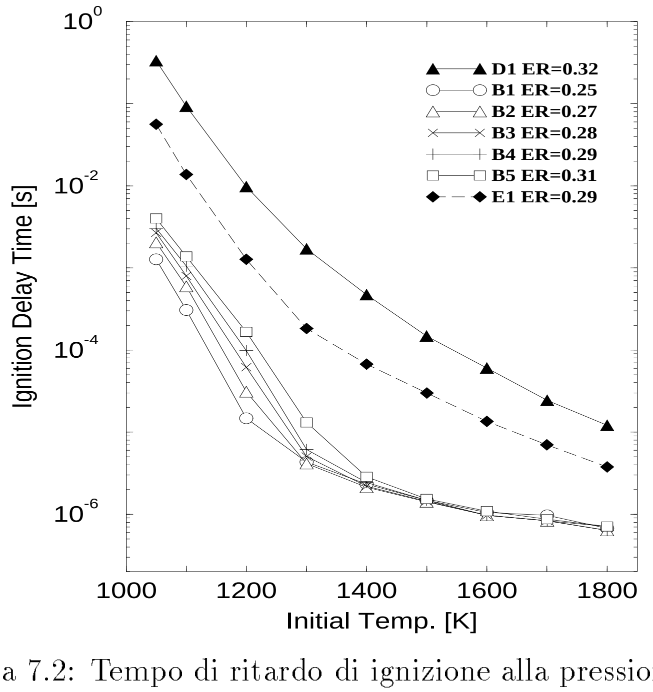

Figura 7.2: Tempo di ritardo di ignizione alla pressione $p = 12.2 bar$ per il metano (D1), il metanolo(E1) e le miscele di *reforming*.
Le composizioni delle miscele esaminate sono riportate in tab.7.2.

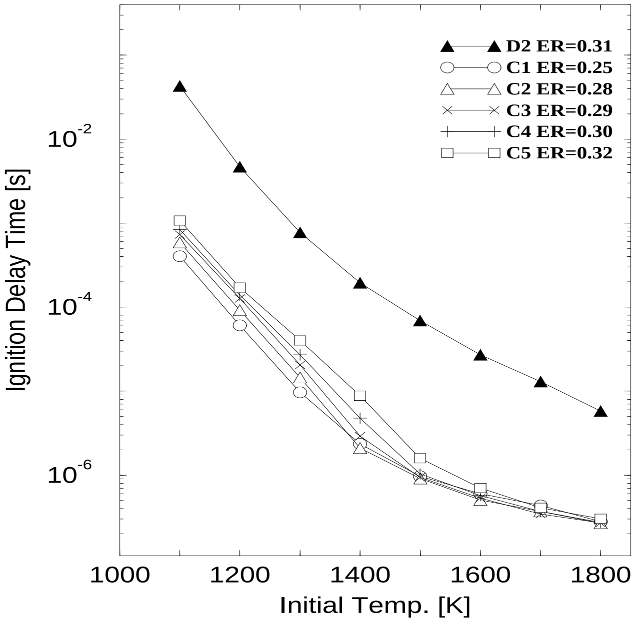

Figura 7.3: Tempo di ritardo di ignizione alla pressione $p = 40bar$ per il metano (D2 e le miscele di *reforming* (C1-5). Le composizioni delle miscele esaminate sono riportate in tab.7.2.

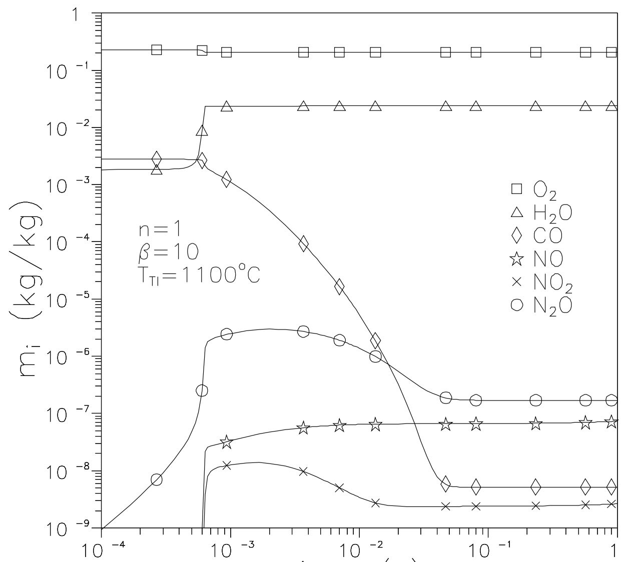

Figura 7.4: Evoluzione temporale delle emissioni e di alcune tra le specie principali per una miscela di *reforming* del metanolo ($n = 1$, $T_{TI} = 1373K$, $\beta = 10$).

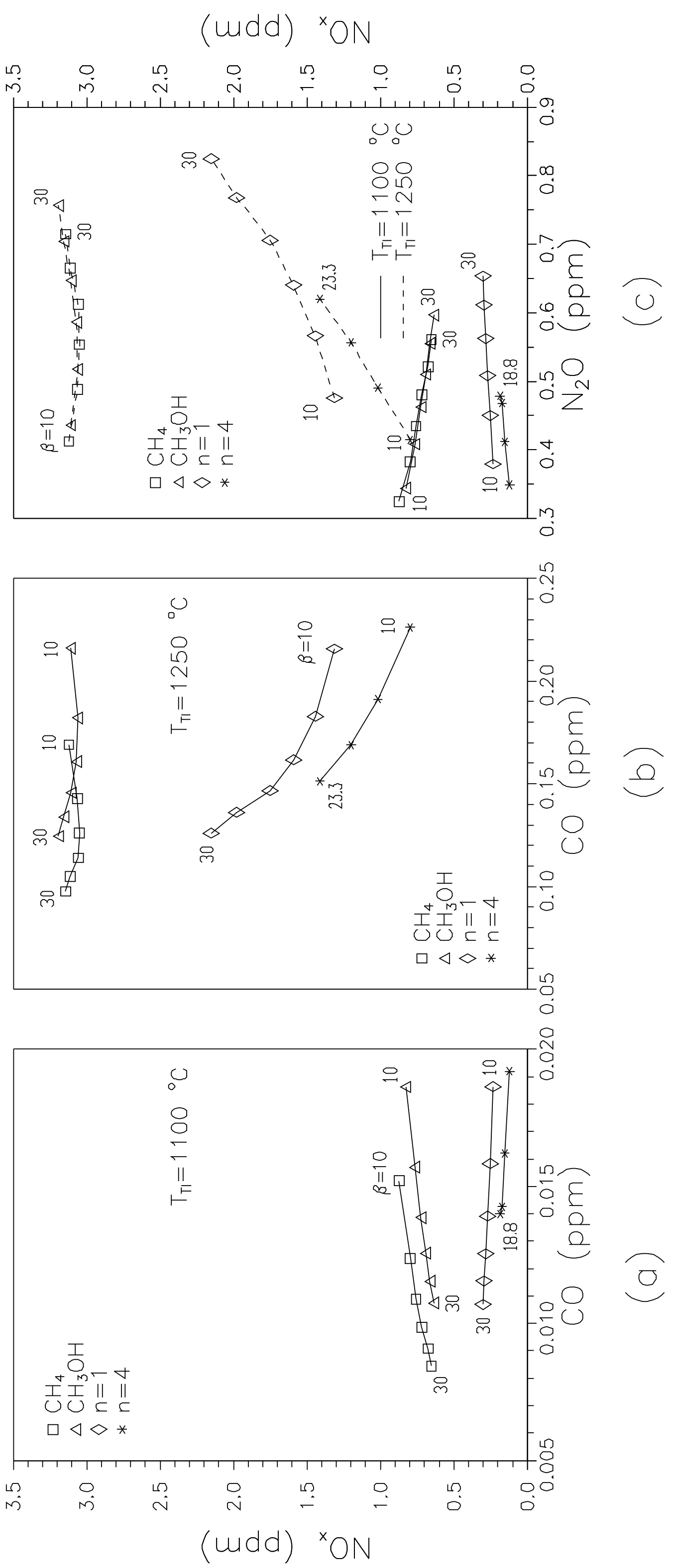

Figura 7.5: Le emissioni di NO_x degli impianti $CRGT$, per combustione premiscelata “magra” in funzione del CO (a),(b) e dell’N_2O (c).

Capitolo 8

Studio della combustione turbolenta e delle emissioni di NO per miscele di reforming del metanolo

Sommario

In questo capitolo verra' simulata la combustione di miscele gassose combustibili da *reforming* del metanolo in un combustore a due differenti livelli di pressione: $10 bar$ e $30 bar$ per riprodurre le condizioni tipiche rispettivamente delle turbine a gas per la generazione di potenza e di quelle di derivazione aeronautica. Saranno predette le emissioni di NO_x e saranno confrontate con quelle prodotte dallo stesso combustore alimentato con gas metano e con metanolo non riformato.

8.1 Introduzione

Nel capitolo precedente e' stato effettuato uno studio di cinetica chimica per predire le emissioni della combustione di miscele di reforming del metanolo e confrontarle con quelle ottenute dalla combustione del metano e del metanolo non riformato. Tale studio era focalizzato sulla combustione in regime premiscelato. La simulazione e' stata condotta utilizzando un modello di cinetica chimica zero-dimensionale non tenendo quindi in conto gli effetti della turbolenza sulla chimica. La condizione ipotizzata e' chiaramente lontana da cio' che accade nelle camere di combustione che funzionano in regime di combustione premiscelata.

Quando si studia la combustione nelle TG non si possono trascurare gli effetti della turbolenza in quanto questi sono preponderanti sugli stessi effetti della cinetica chimica. E' questo il motivo per cui in alcuni codici commerciali che simulano la combustione (per es. le attuali versioni di STAR-CD e di FLUENT) si e' preferito trascurare le conseguenze della chimica e considerare la combustione in completo equilibrio termochimico piuttosto che ignorare gli effetti della turbolenza.

In questo capitolo verra' invece analizzata la combustione in regime diffusivo (il combustibile e l'ossidante vengono iniettati in camera di combustione (CC) separatamente e quindi si mescolano) pertanto sara' importante considerare il miscelamento tra combustibile ed ossidante.

Nel presente studio la cinetica chimica e' stata considerata in maniera semplificata mediante un meccanismo di reazione ad un passo meglio descritto al par.3.3, ed e' stato tenuto in conto l'effetto cinetica chimica/turbolenza tramite il modello con *pdf* presunta trattato nel par.3.4.

In questo capitolo verranno utilizzati i modelli sviluppati nel presente lavoro (cap.3, cap.4, cap.6) per simulare la combustione turbolenta di combustibili di reforming del metanolo. Le emissioni di NO_x predette saranno poi confrontate con quelle prodotte dallo stesso combustore alimentato con gas metano e con metanolo non riformato.

Le emissioni di NO_x sono state calcolate utilizzando (vedi cap.6) il modello di *thermal NO*. Non si e' quindi tenuto conto dei meccanismi di formazione dell'NO secondo il modello *prompt NO*, il modello $fuel\ NO$ ed il modello definito come $N_2O-route$ (v. par.6.1). I combustibili in esame non contengono azoto per cui il meccanismo di $fuel\ NO$ non deve essere considerato, la percentuale di NO prodotta invece secondo i meccanismi definiti *prompt NO* e $N_2O-route$ potrebbe invece non essere trascurabile e cio' costituisce una ulteriore approssimazione.

Si sottolinea che per simulare la combustione di diversi combustibili per diverse condizioni operative (per es. per diverse pressioni) bisogna, utilizzando il meccanismo di cinetica chimica ridotto per il combustibile in esame (nel par.3.3 sono stati illustrati il meccanismo per le miscela H_2/CO adottato per le miscele di reforming, il meccanismo per il metano e quello per il metanolo) costruire le tabella adattiva per ciascun caso.

8.2 La configurazione geometrica e le condizioni al contorno della CC scelta

La scopo di questo studio e' di calcolare le emissioni di NO_x prodotte dalla combustione di miscele di reforming e confrontarle con quelle ottenute con la combustione di combustibili gassosi tradizionali. Per poter eseguire tale confronto bisogna imporre alcuni parametri della geometria della camera di combustione e dei fluidi in ingresso ed in uscita.

E' stata scelta una geometria semplice della CC partendo dal combustore studiato nel cap.5. Tale camera di combustione pur nella semplicitá della geometria assialsimmetrica presenta l'interessante zona di ricircolo a valle dello stabilizzatore di fiamma.

Il confronto sara' effettuato a due livelli di pressione: $p = 10bar$ e $p = 30bar$ per riprodurre le condizioni operative delle turbine a gas di tipo "heavy-duty" di media tecnologia e quelle di derivazione aeronautica di piú recente tecnologia.

8.2.1 La camera di combustione di riferimento

Si e' assunto di considerare come camera di combustione di riferimento per le simulazioni quella ipotizzata per la combustione della miscela di $reforming$ del metanolo con il rapporto molare acqua/metanolo $n = 1$ e la pressione pari a $10bar$. Il combustore sperimentale alimentato con $syngas$ [17] funzionava a pressione atmosferica e aveva un iniettore per il combustibile di diametro pari a $3.18mm$. Si e' assunta, per il caso in oggetto, una velocita' media in ingresso ed una portata massica di combustibile pari a quelle rilevate negli esperimenti citati ($u_f = 80m/s$, $\dot{m}_f = 5.229 \cdot 10^{-4}kg/s$).

La temperatura di ingresso dell'aria, $T_a = 586K$, e' stata calcolata supponendo che la stessa subisca una compressione politropica da condizioni di temperatura e pressione standard alla pressione di combustione ($p = 10bar$) considerando un rendimento politropico di compressione pari al 90%.

La temperatura di ingresso del combustibile e' quella di fine reforming, $T_f = 573K$.

Si e' quindi ricavato il diametro dell'ugello dell'iniettore di combustibile pari a 1,8 mm (inferiore a quello del combustore sperimentale per via della maggiore pressione/densita' in ingresso). Imposta la temperatura media di uscita della CC (ingresso in turbina) pari a 1373 K, il diametro dello stabilizzatore di fiamma e la velocita' di ingresso aria uguale a quella del combustore sperimentale ($D_s = 0.0381m$, $u_a = 6.5m/s$) si ricava il diametro esterno della camera di combustione: $D = 0.0412m$. Da uno studio sulle camere di combustione delle turbine a gas in commercio e' emerso che il rapporto lunghezza diviso diametro (L/D) varia generalmente tra 2 e 4 (per esempio la LM 2500 della General Electric ha un rapporto $L/D \sim 3.95$). Nel combustore che verra' ipotizzato per le simulazioni non sono stati impiegati accorgimenti quali lo $swirl$ e l'aria immessa da piu' ingressi che migliorano sensibilmente il mescolamento nelle CC delle turbine a gas e permettono di ottenere camere di combustione compatte. Percio' si e' supposta la lunghezza della camera di combustione uguale a $L = 0.16m$ fissando il rapporto $L/D = 3.88$ in modo da ottenere un mescolamento tale da avere un profilo di temperatura in uscita sufficientemente "piatto" con valore medio di $1373K$.

Nel seguito si riepilogano le ipotesi formulate per la definizione del combustore alimentato con miscela di reforming del metanolo con rapporto molare acqua metanolo $n = 1$ e pressione pari a $p = 10bar$. La camera di combustione descritta verra' modificata in funzione del combustibile adottato e della pressione considerata nelle simulazioni della combustione turbolenta di miscele di *reforming* e di combustibili gassosi tradizionali (metano e metanolo) presentate in questo capitolo al fine di rendere omogenei i risultati per il loro confronto.

1. combustore assialsimmetrico con ingresso combustibile sull'asse, stabilizzatore di fiamma di diametro $D_s = 0.0381m$ come in [17] e ingresso aria coassiale;

2. la velocita' di ingresso aria pari a quella del combustore sperimentale [17], $u_a = 6.5m/s$;

3. la velocita' di ingresso combustibile pari a quella del combustore sperimentale [17], $u_f = 80m/s$;

4. la temperatura media in uscita dalla camera di combustione $T_{ex} = 1373K$; e' quindi fissato il rapporto massico aria/combustibile;

5. la portata di combustibile di reforming del metanolo a $p = 10bar$ pari a quella in [17] ($\dot{m} = 5.229 \cdot 10^{-4}Kg/s$);

6. la temperatura di ingresso del combustibile pari a quella di fine *reforming* ($T_r = 300C^\circ = 573K$, v. cap.2);

7. la temperatura dell'aria in ingresso e' ipotizzata pari a quella di fine compressione politropica a partire da condizioni di temperatura e pressione standard alla pressione di combustione ($p = 10bar$) considerando un rendimento di compressione pari al 90%.

8. il diametro dell'ugello di ingresso del combustibile e' individuato dalle condizioni 3, 5, 6 e risulta quindi uguale a $d = 1.8mm$;

9. la sezione di ingresso dell'aria e' individuata dalle condizioni 1, 2, 4, 5, 7, il diametro esterno del combustore risulta allora pari a $D = 0.412m$;

10. la lunghezza del combustore e' imposta pari a $L = 0.16m$ ottenendo un rapporto $L/D = 3.88$. In alcune CC di turbine a gas commerciali sono stati riscontrati rapporti che variano da 2 a 4 ($L/D = 2 \div 4$);

Lo schema del combustore adottato per le simulazioni e' mostrato in fig.8.1. Nella stessa figura e' evidenziata la divisione in 3 blocchi del dominio computazionale (blocco di ingresso combustibile, blocco di ingresso aria e blocco camera di combustione).

8.2.2 Le camere di combustione per le simulazioni con combustibili diversi o diversa pressione rispetto al caso di riferimento

A partire dalla geometria di cui al precedente paragrafo utilizzata per simulare la combustione per una miscela di reforming del metanolo per $n = 1$ e $p = 10 bar$ sono state definite le condizioni in ingresso e le geometrie dei combustori alimentati con combustibile diverso da quello citato e/o che funzionano ad una diversa pressione di esercizio.

E' stato scelto di mantenere inalterata la portata volumica di aria in ingresso cioe' costante velocita' e sezione di passaggio (diametro esterno della CC costante) e ipotizzare per tutti i casi trattati la stessa temperatura in uscita ($T_{exit} = 1373K$) e la stessa velocitá del combustibile in ingresso ($u_f = 80m/s$). Queste ipotesi sono state estese a tutte le simulazioni effettuate per cercare di rendere significativo il confronto tra i diversi combustibili. Al variare del combustibile e/o della pressione occorrerá modificare il diametro di ingresso dell'ugello di iniezione del combustibile in maniera tale da rispettare il rapporto tra le portate massiche di aria e di combustibile che consente di ottenere la temperatura di uscita dei gas combusti pari a quella imposta.

Si riassumono di seguito le ipotesi che permettono di ricavare la geometria e la condizioni di ingresso della camera di combustione al variare del combustibile e della pressione in CC rispetto al caso di riferimento, fermo restando quindi le ipotesi enunciate nel par.8.2.1:

1. la temperatura dell'aria in ingresso e' ipotizzata pari a quella di fine compressione politropica a partire da condizioni di temperatura e pressione standard alla pressione di combustione ($p = 10bar$ o $p = 30bar$) considerando un rendimento politropico di compressione pari al 90%;

2. la temperatura di ingresso del combustibile di *reforming* e' pari a quella di fine reforming ($T_r = 300C° = 573K$, cap.2); se il combustibile considerato e' metano o metanolo la sua temperatura in ingresso e' ipotizzata pari a quella di fine compressione politropica a partire da condizioni di temperatura e pressione standard alla pressione di combustione ($p = 10bar$ o $p = 30bar$) considerando un rendimento politropico di compressione pari al 90%;

3. il diametro dell'ugello di ignizione del combustibile viene calcolato di volta in volta sulla scorta delle due ipotesi precedenti, del fatto che la velocita' media del combustibile ed il rapporto aria/combustibile sono fissati come enunciato nelle ipotesi 3 e 4 del par.8.2.1.

8.3 Le condizioni al contorno e l'analisi dei risultati

8.3.1 Simulazione con combustibile di *reforming* del metanolo, $n = 1$ e $p = 10bar$

La camera di combustione e' stata simulata considerando un settore circolare (vista l'assunzione di assialsimmetria) con angolo al centro di 5.6 gradi dividendo il dominio in 3 blocchi, di ingresso combustibile, zona di fiamma e ingresso aria, come indicato in fig.8.1, composti rispettivamente da $15X5X2$, $120X46X2$ e $15X5X2$ celle. Una sezione assiale della griglia computazionale nella zona di ingresso aria e combustibile e' mostrata in fig.8.2.
Per simulare cinetica chimica del combustibile riformato e' stato utilizzato il meccanismo ridotto 3.49 del par.3.3.2 per le miscela H_2/CO che e' stato illustrato in dettaglio nel par.3.3.2, quindi e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.1.

composizione del combustibile	69 % H_2, 19 % CO_2, 6 % CO, 6 % H_2O
potere calorifico inferiore del comb.	14.6 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.0018 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	14.2
rapporto di equivalenza, ER	0.29
pressione	1000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	573 K
temperatura dell'aria all'ingresso	586 K

Tabella 8.1: *Condizioni al contorno per il test con miscela di reforming del metanolo,* $n = 1$ *e* $p = 10bar$.

Le linee di flusso nella camera di combustione rappresentate nella fig.8.3 mostrano la zona di ricircolo immediatamente a valle dello stabilizzatore di fiamma che si estende sino a circa 0.045 metri dal punto di ingresso dell'aria. La fig.8.4 mostra le isolinee della frazione di miscela f. Il valore di $f = 0.066$, evidenziato dal livello 1, e' il rapporto di miscela globale in CC. Piu' precisamente e' il rapporto di miscela a cui corrisponde una temperatura adiabatica di fiamma pari a $1373K$ cioe' la temperatura media imposta in ingresso alla turbina. Le isolinee della temperatura sono descritte nella fig.8.5, la temperatura media massima determinata numericamente nel combustore e' di $2242K$. La zona che presenta le piu' alte temperature e' individuata in corrispondenza dell'asse a valle della zona di ricircolo. Nella stessa zona e' determinato il massimo ($W_{NO_{MAX}} = 0.73Kg/(m^3 s)$) del termine di produzione dell'ossido di azoto (media della rel.6.6), vedi fig.8.6. La fig. 8.7 rappresenta le isolinee della frazione massica dell'ossido di azoto nel combustore. La figura seguente (8.8) descrive il profilo di temperatura, della concentrazione di NO_x e della concentrazione di monossido di carbonio nella sezione di uscita del combustore. La concentrazione di NO_x e quella di CO sono espresse in parti per milione di gas secco con un tenore volumetrico di ossigeno nei fumi del 15%. Le quantita' complessive in volume di NO_x e CO emesse dal combustore sono state calcolate integrando il flusso della specie nella sezione di uscita. La concentrazione di NO_x e di CO emesse sono rispettivamente $NO_x = 108\,(ppmd15\%O_2)$ e $CO = 1\,(ppmd15\%O_2)$.

8.3.2 Simulazione con combustibile di *reforming* del metanolo, $n = 2$ e $p = 10bar$

La camera di combustione e' stata simulata considerando un settore circolare (vista l'assunzione di assialsimmetria) con angolo di 5.6 gradi dividendo il dominio in 3 blocchi, di ingresso combustibile, zona di fiamma e ingresso aria, come indicato in fig. 8.1, composti rispettivamente da $15X2$, $120X46X2$ e $15X5X2$ celle. Il diametro del condotto di ingresso del combustibile e' stato ricavato seguendo ragionamento descritto nel par.8.2.2, ($d = 0.00205$). La griglia computazionale costruita e' molto simile a quella adottata nello studio sopra esposto (v.fig.8.2) e pertanto non verra' qui' illustrata. Utilizzando il meccanismo ridotto 3.49 del par.3.3.2 per le miscela H_2/CO e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.2.

Dai riportati in tab.8.2 si rileva come l'aggiunta di acqua durante il processo di *reforming* (da $n = 1$ ad $n = 2$) comporti una sensibile diminuzione del potere calorifico inferiore del combustibile riformato per la maggiore quantita' di inerte. Di conseguenza, a parita' di portata d'aria maggiore sara' la portata di combustibile necessaria per ottenere la temperatura fissata ($1373K$) all'uscita del combustore.

La fig.8.9 riporta le isolinee della frazione di miscela, il livello individuato dal numero uno indica il rapporto di miscela cui corrisponde la temperatura adiabatica di fiamma di 1373 K (temperatura media imposta in uscita dalla CC). La temperatura massima calcolata nel combustore, fig.8.10, e' pari a 2085 K ed e' circa 160 K inferiore rispetto alla temperatura massima rilevata nel caso precedente quando il rapporto molare acqua/metanolo n era pari ad uno. Pertanto il termine di produzione dell'ossido di azoto massimo e' di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto al caso con $n = 1$ (v. fig.8.11). Lo stesso dicasi per la concentrazione in CC degli ossidi di azoto come si evince dalla fig.8.12: la portata massica di NO_x in uscita risulta pari

composizione del combustibile	58.7 % H_2, 19 % CO_2, 1.3 % CO, 21 % H_2O
potere calorifico inferiore del comb.	10.7 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.00205 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	9.87
rapporto di equivalenza, ER	0.31
pressione	1000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	573 K
temperatura dell'aria all'ingresso	586 K

Tabella 8.2: *Condizioni al contorno per il test con miscela di reforming del metanolo,* $n = 2$ *e* $p = 10bar$.

a $7 \cdot 10^{-7} Kg/s$. Il combustore studiato emette circa 9 *ppm* di NO_x e 0.04 *ppm* di CO in gas secco con il $15\% O_2$ (v. fig.8.13).

8.3.3 Simulazione con metanolo gassoso non riformato a $p = 10bar$

La camera di combustione adottata per lo studio della combustione del metanolo considerato in fase gassosa, e' stata dimensionata seguendo il procedimento descritto nel par.8.2.2. Mantenendo invariata la portata volumica di aria e' stata ricavata la portata massica di CH_3OH in ingresso e il diametro del condotto di ingresso combustibile fissando la temperatura in uscita dalla CC ($T_{exit} = 1373K$). E' risultata una portata massica di metanolo pari a $\dot{m}_{CH_3OH} = 3.57 \cdot 10^{-4} Kg/m^3$ ed un diametro del condotto di ingresso del combustibile pari a $d = 0.00082m$. La geometria del combustore e' stata modellata, analogamente ai casi sopra descritti, come assialsimmetrica secondo lo schema indicato in fig.8.1. La griglia computazionale costruita e' molto simile a quella adottata nello studio sopra esposto (v.fig.8.2) e pertanto non verra' qui' illustrata. Le dimensioni della griglia sono: $15X4X2$, $120X48X2$ e $15X5X2$ celle.

Utilizzando il meccanismo ridotto 3.84 illustrato in dettaglio nel paragrafo 3.3.4 e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.3.
L'andamento delle linee di flusso nel combustore ricalca quello descritto dalla fig.8.3 in quanto, come piu' volte ricordato, la portata volumica (in questo caso anche massica) di aria e' la stessa. Le isolinee della frazione di miscela sono mostrate nella fig. 8.14, la isolinea contrassegnata con il numero uno corrisponde al valore della

composizione del combustibile	100 % CH_3OH
potere calorifico inferiore del comb. (gas)	21 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.00082 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	20.79
rapporto di equivalenza, ER	0.31
pressione	1000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	459 K
temperatura dell'aria all'ingresso	586 K

Tabella 8.3: *Condizioni al contorno per il test con metanolo non riformato alla pressione di 10 bar.*

frazione di miscela medio in CC ($f = 0.0459$), misura per cui la temperatura adiabatica di fiamma e' di 1373 K. La fig. 8.15 presenta le isolinee della temperatura media, la temperatura massima rilevata e' pari a 2288 K. Le isolinee del termine sorgente dell'ossido di azoto sono riportate in fig.8.16 mentre la distribuzione della concentrazione di NO nel combustore e' descritta in fig.8.17. L'ossido di azoto prodotto dalla camera di combustione alimentato con metanolo e' pari a $2.1 \cdot 10^{-6} Kg/s$. Nella sezione di uscita la concentrazione di NO_x espresso in *ppm* di gas senza acqua con una percentuale di ossigeno del 15% e di 275 *ppm* mentre la concentrazione di ossido di carbonio e' pari a 10 *ppm* (vedi fig.8.18).

8.3.4 Simulazione con metano a $p = 10bar$

La camera di combustione adottata per lo studio della combustione del metano e' stata dimensionata seguendo il procedimento descritto nel par.8.2.2. La portata massica di combustibile, ottenuta fissando la temperatura in uscita dalla CC ($T_{exit} = 1373K$ e' pari a $\dot{m}_{CH_4} = 1.44 \cdot 10^{-4} Kg/m^3$ ed un diametro del condotto di ingresso del combustibile pari a $d = 0.00078m$. La geometria del combustore e' stata modellata analogamente ai casi sopra riportati come assialsimmetrica secondo lo schema indicato in fig.8.1; le sue dimensioni sono: $15X4X2$, $120X46X2$ e $15X5X2$.

Utilizzando il meccanismo ridotto 3.70 illustrato in dettaglio nel paragrafo 3.3.4 e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.4.

Il flusso di aria e di metano nel combustore segue l'andamento delle linee di flusso illustrate nella fig.8.3. Le isolinee della frazione di miscela sono mostrate nella fig. 8.19, dove la isolinea contrassegnata con il numero uno corrisponde al

composizione del combustibile	100 % CH_4
potere calorifico inferiore del comb.	50 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.00078 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	51.58
rapporto di equivalenza, ER	0.33
pressione	1000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	506 K
temperatura dell'aria all'ingresso	586 K

Tabella 8.4: *Condizioni al contorno per il test con metano alla pressione di 10 bar.*

valore della frazione di miscela ($f = 0.019$) per cui la temperatura adiabatica di fiamma e' di 1373 K. La distribuzione della temperatura media e' riportata in fig. 8.20, la temperatura massima rilevata e' pari a 2282 K. Le isolinee del termine sorgente dell'ossido di azoto sono mostrate in fig.8.21. La concentrazione di NO nella camera di combustione e' descritta in fig.8.22. L'ossido di azoto prodotto dal combustore alimentato con metano e' pari a $4.8 \cdot 10^{-6} Kg/s$. Nella sezione di uscita la concentrazione di NO_x espresso in *ppm* di gas senza acqua con una percentuale di ossigeno del 15% e' di 559 *ppm* mentre la concentrazione di ossido di carbonio e' pari a 668 *ppm* (v.fig.8.23).

8.3.5 Simulazione con combustibile di *reforming* del metanolo, $n = 1$ e $p = 30bar$

La camera di combustione adottata per lo studio della combustione della miscela di $reforming$ del metanolo alla pressione di 30 *bar* e' stata dimensionata seguendo il procedimento descritto nel par.8.2.2. La portata massica di combustibile, ottenuta fissando la temperatura in uscita dalla CC ($T_{exit} = 1373K$) e' pari a $\dot{m}_{R30N1} = 8.43 \cdot 10^{-4} Kg/m^3$ ed un diametro del condotto di ingresso del combustibile pari a $d = 0.0013m$. La geometria del combustore e' stata modellata analogamente ai casi sopra riportati come assialsimmetrica secondo lo schema indicato in fig.8.1; le sue dimensioni sono: $15X4X2$, $120X46X2$ e $15X5X2$.

Utilizzando il meccanismo ridotto 3.49 illustrato in dettaglio nel paragrafo 3.3.4 e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.5.

Le linee di flusso ricalcano l'andamento di quelle illustrate nella fig.8.3 che si riferiscono pero' al caso a pressione pari a 10 *bar*. Le isolinee della frazione di miscela

composizione del combustibile	69 % H_2, 19 % CO_2, 6 % CO, 6 % H_2O
potere calorifico inferiore del comb.	14.6 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.0013 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	19.3
rapporto di equivalenza, ER	0.216
pressione	3000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	573 K
temperatura dell'aria all'ingresso	804 K

Tabella 8.5: *Condizioni al contorno per il test con miscela di reforming del metanolo ($n = 1$) alla pressione di 10 bar.*

sono mostrate nella fig. 8.24, dove la isolinea contrassegnata con il numero uno corrisponde al valore della frazione di miscela ($f = 0.0492$) per cui la temperatura adiabatica di fiamma e' di 1373 K. La distribuzione delle temperature medie e' riportata in fig. 8.25, la temperatura massima rilevata e' pari a 2368 K, circa 120 K superiore a quella rilevata nel caso di combustione alla pressione di 10 bar. Le isolinee del termine sorgente dell'ossido di azoto sono mostrate in fig.8.26. La concentrazione di NO nella camera di combustione e' descritta in fig.8.27. L'ossido di azoto prodotto dal combustore alimentato con metano e' pari a $7.5 \cdot 10^{-6} Kg/s$. Nella sezione di uscita la concentrazione di NO_x espresso in *ppm* di gas senza acqua con una percentuale di ossigeno del 15% e' di 662 *ppm* mentre l'ossido di carbonio e' praticamente assente (0.2 *ppm*) (v. fig.8.28).

8.3.6 Simulazione con combustibile di *reforming* del metanolo, $n = 2$ e $p = 30bar$

La camera di combustione e' stata simulata considerando un settore circolare (vista l'assunzione di assialsimmetria) con angolo di 5.6 gradi dividendo il dominio in 3 blocchi, di ingresso combustibile, zona di fiamma e ingresso aria, come indicato in fig. 8.1, composti rispettivamente da $15X2$, $120X47X2$ e $15X5X2$ celle. Il diametro del condotto di ingresso del combustibile e' stato ricavato seguendo ragionamento descritto nel par.8.2.2, ($d = 0.0015$). La griglia computazionale costruita e' molto simile a quella adottata nello studio sopra esposto (v.fig.8.2) e pertanto non verra' qui' illustrata. Utilizzando il meccanismo ridotto 3.49 per le miscela H_2/CO e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.6.

composizione del combustibile	58.5 % H_2, 19 % CO_2, 1.3 % CO, 21.2 % H_2O
potere calorifico inferiore del comb.	10.6 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.0015 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	13.3
rapporto di equivalenza, ER	0.23
pressione	3000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	573 K
temperatura dell'aria all'ingresso	804 K

Tabella 8.6: *Condizioni al contorno per il test con miscela di reforming del metanolo,* $n = 2$ *e* $p = 30bar$*.*

La fig.8.29 riporta le isolinee della frazione di miscela, il livello individuato dal numero uno indica il rapporto di miscela cui corrisponde la temperatura adiabatica di fiamma di 1373 K (temperatura media imposta in uscita dalla CC). La temperatura massima calcolata nel combustore, fig.8.30, e' pari a 2187 K ed e' circa 180 K inferiore rispetto alla temperatura massima rilevata nel caso precedente quando il rapporto molare acqua/metanolo n era pari ad uno. Pertanto il termine di produzione dell'ossido di azoto massimo e' di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto al caso con $n = 1$ (v. fig.8.31). Lo stesso dicasi per la concentrazione in CC degli ossidi di azoto come si evince dalla fig.8.32: la portata massica di NO_x in uscita risulta pari a $6.75 \cdot 10^{-7} Kg/s$. Il combustore studiato emette circa 55 ppm di NO_x in gas secco con il $15\% O_2$ mentre e' trascurabile la concentrazione in uscita di CO (0.02 ppm) (v. fig.8.33).

8.3.7 Simulazione con metanolo gassoso non riformato alla pressione $p = 30bar$

La camera di combustione adottata per lo studio della combustione del metanolo e' stata dimensionata seguendo il procedimento descritto nel par.8.2.2. La portata massica di metanolo in ingresso e risultata pari a $\dot{m}_{CH_3OH} = 5.74 \cdot 10^{-4} Kg/m^3$ ed il diametro del condotto di ingresso del combustibile pari a $d = 0.00065m$. La geometria del combustore e' stata modellata, analogamente ai casi sopra descritti, come assialsimmetrica secondo lo schema indicato in fig.8.1. La griglia computazionale costruita e' molto simile a quella adottata nello studio sopra esposto (v.fig.8.2) e pertanto non verra' qui' illustrata. Le dimensioni della griglia sono: $15X4X2$, $120X48X2$ e $15X5X2$ celle.

Utilizzando il meccanismo ridotto 3.84 illustrato in dettaglio nel paragrafo 3.3.4 e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.7.

composizione del combustibile	100 % CH_3OH
potere calorifico inferiore del comb. (gas)	21 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.00065 , m
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	28.33
rapporto di equivalenza, ER	0.227
pressione	3000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	530 K
temperatura dell'aria all'ingresso	803 K

Tabella 8.7: *Condizioni al contorno per il test con metanolo non riformato alla pressione di 30 bar.*

L'andamento delle linee di flusso nel combustore ricalca quello descritto dalla fig.8.3. Le isolinee della frazione di miscela sono mostrate nella fig. 8.34, la isolinea contrassegnata con il numero uno corrisponde al valore della frazione di miscela medio in CC ($f = 0.0341$), misura per cui la temperatura adiabatica di fiamma e' di 1373 K. La fig. 8.35 presenta le isolinee della temperatura media, la temperatura massima rilevata e' pari a 2415 K. Le isolinee del termine sorgente dell'ossido di azoto sono riportate in fig.8.36 mentre la distribuzione della concentrazione di NO nel combustore e' descritta in fig.8.37. L'ossido di azoto prodotto dalla camera di combustione alimentato con metanolo e' pari a $1.84 \cdot 10^{-5} Kg/s$. Nella sezione di uscita la concentrazione di NO_x espresso in *ppm* di gas senza acqua con una percentuale di ossigeno del 15% e di 1465 *ppm* mentre la concentrazione di ossido di carbonio e' pari a 2.4 *ppm* (v. fig.8.38).

8.3.8 Simulazione con metano a $p = 30bar$

Anche la camera di combustione adottata per lo studio della combustione del metano alla pressione di 30 *bar* e' stata dimensionata seguendo il procedimento descritto nel par.8.2.2. La portata massica di combustibile, ottenuta fissando la temperatura in uscita dalla CC $T_{exit} = 1373K$ e' pari a $\dot{m}_{CH_4} = 2.32 \cdot 10^{-4} Kg/m^3$ ed un diametro del condotto di ingresso del combustibile pari a $d = 0.00062m$. La geometria del combustore e' stata modellata analogamente ai casi sopra riportati come assialsimmetrica secondo lo schema indicato in fig.8.1; le sue dimensioni sono: $15X4X2$,

$120X48X2$ e $15X5X2$.

Utilizzando il meccanismo ridotto 3.70 illustrato in dettaglio nel paragrafo 3.3.4 e' stata costruita la tabella adattiva seguendo il procedimento descritto nel cap.4.

Le condizioni al contorno della simulazione vengono riassunte nella tabella 8.8.

composizione del combustibile	100 % CH_4
potere calorifico inferiore del comb.	50 MJ/Kg
diametro dell'iniettore di comb.	0.00062 $,m$
velocita' del comb. all'ingresso	80 m/s
velocita' dell'aria all'ingresso	6.5 m/s
rapporto massa aria/massa comb.	70.2
rapporto di equivalenza, ER	0.
pressione	3000000 Pa
temperatura del comb. all'ingresso	600 K
temperatura dell'aria all'ingresso	803 K

Tabella 8.8: *Condizioni al contorno per il test con metano alla pressione di 30 bar.*

Il flusso di aria e di metano nel combustore segue l'andamento delle linee di flusso illustrate nella fig.8.3. Le isolinee della frazione di miscela sono mostrate nella fig. 8.39, dove la isolinea contrassegnata con il numero uno corrisponde al valore della frazione di miscela ($f = 0.0142$) per cui la temperatura adiabatica di fiamma e' di 1373 K. La distribuzione della temperatura media e' riportata in fig. 8.40, la temperatura massima rilevata e' pari a 2422 K. Le isolinee del termine sorgente dell'ossido di azoto sono mostrate in fig.8.41. La concentrazione di NO nella camera di combustione e' descritta in fig.8.42. L'ossido di azoto prodotto dal combustore alimentato con metano e' pari a $2.1 \cdot 10^{-5} Kg/s$. Nella sezione di uscita la concentrazione di NO_x espresso in *ppm* di gas senza acqua con una percentuale di ossigeno del 15% e' di 1596 *ppm* mentre la concentrazione di ossido di carbonio e' pari a 57 *ppm* (v.fig.8.43).

8.4 Le emissioni di NO_x e di CO predette dalle simulazioni

In questo paragrafo si riassumono i risultati ottenuti dalle simulazioni della combustione di combustibili di *reforming* del metanolo, del metanolo non riformato e del metano descritte nei paragrafi precedenti. La tabella 8.9 sintetizza i risultati relativi alle emissioni dei diversi combustibili alla pressione di combustione pari a 10 *bar*.

La tabella 8.10 riassume invece le emissioni calcolate considerando una pressione in camera di combustione pari a 30 bar.

$Combustibile$	$H_i(MJ/Kg)$	$CO(ppmd)$	$NO_x(ppmd)$	Kg_{NO_x}/s	mg_{NO_x}/MJ
$n = 1$	14.6	1.1	108	$8{\cdot}10^{-7}$	105
$n = 2$	10.7	0.04	9	$7{\cdot}10^{-8}$	9
CH_3OH	21	10	275	$2.1{\cdot}10^{-6}$	285
CH_4	50	668	559	$4.8{\cdot}10^{-6}$	665

Tabella 8.9: *Emissioni predette numericamente per combustione alla pressione di 10 bar.*

$Combustibile$	$H_i(MJ/Kg)$	$CO(ppmd)$	$NO_x(ppmd)$	Kg_{NO_x}/s	mg_{NO_x}/MJ
$n = 1$	14.6	0.2	662	$7.5{\cdot}10^{-6}$	609
$n = 2$	10.7	0.02	55	$6.7{\cdot}10^{-7}$	52
CH_3OH	21	2.4	1465	$1.8{\cdot}10^{-5}$	1525
CH_4	50	57	1596	$2.1{\cdot}10^{-5}$	1810

Tabella 8.10: *Emissioni predette numericamente per combustione alla pressione di 30 bar.*

Nelle tabelle e' riportato il potere calorifico inferiore (H_i), la concentrazione di ossidi di azoto e di monossido di carbonio espresse i parti per milione di gas senza acqua e con un tenore di ossigeno del 15%, la portata di NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) all'uscita del combustore espressa in chilogrammi di NO equivalenti ed infine la quantita' di NO_x (sempre riferita alla massa di NO equivalente) emessa per unita' di energia primaria introdotta nel combustore. Quest'ultima quantita' e' molto significativa in quanto i combustibili confrontati hanno poteri calorifico inferiori molto diversi tra loro.

PRODUZIONE DI NO_x

Dalla analisi dei risultati numerici si evince che la combustione di miscele combustibili che derivano dal $reforming$ del metanolo produce emissioni di NO_x considerevolmente inferiori rispetto ai combustibili convenzionali.

Infatti risulta che le emissioni di NO_x per unita' di energia primaria del combustibile prodotte dalla combustione del combustibile di *reforming* del metanolo con un rapporto molare acqua/metanolo, $n = 1$ sono circa 1/3 di quelle generate dal metanolo non riformato e 1/6 delle emissioni del metano. Se si aumenta la quantita' di acqua immessa durante il processo di reforming ($n = 2$) le emissioni di NO_x

diminuiscono di un ordine di grandezza rispetto al caso con $n = 1$. Il motivo principale e' da ricercarsi nella diversa distribuzione delle temperature nel combustore. La temperatura massima rilevata nel caso con miscela di *reforming* con $n = 2$ e' di 2087 K mentre per $n = 1$ e' di 2242 K, per la combustione del metanolo e' 2288 K e per il metano e' 2282 K. Per $n = 2$ si ottiene quindi un campo di temperatura (v. fig8.10) la cui T_{MAX} e' circa 200 K inferiore rispetto agli altri. Percio' il termine di produzione dell'ossido di azoto w_{NO} e' mediamente circa un ordine di grandezza minore di quello dalle altre simulazioni. E' quindi giustificata la bassissima produzione di NO_X della miscela di reforming del metanolo con $n = 2$. Per quanto riguarda gli altri tre combustibili esaminati alla pressione di 10 bar, si e' visto come le temperature massime calcolate siano dello stesso ordine di grandezza; pero' la zona in cui la temperatura e' elevata ($T \geq 1900K$, indicata con le isolinee numero 6 e 7 nelle figure) e' progressivamente piu' estesa considerando la combustione della miscela di $reforming$ con $n = 1$ (fig.8.5) di quella del metanolo (fig.8.15) e del metano (fig.8.20). La diversa distribuzione del campo di temperatura si riflette sul campo del termine di produzione dell'NO, (v.figg.8.6, 8.16, 8.21) che legittima la maggiore emissione di ossidi di azoto per la combustione del metano rispetto al metanolo ed alla miscela di $reforming$ ($n = 1$) (v.tab.8.9).
Se si esaminano i risultati relativi alle emissioni di NO_x per la combustione al livello di pressione maggiore (p=30 bar) si deduce che anche per queste condizioni operative la combustione di combustibili di reforming in sostituzione del metanolo non riformato o del metano consente una notevole riduzione delle emissioni inquinanti allo scarico. Infatti sono state predetta per la combustione della miscela di *reforming* del metanolo con $n = 1$ emissioni di NO_x per unita' di energia del combustibile, circa 2.5 volte minori dell'NO_x prodotto dalla combustione del metanolo non riformato e circa 3 volte minori di quelle del metano. Per un rapporto acqua metanolo maggiore ($n = 2$) si ottengono emissioni di ossidi di azoto considerevolmente inferiori: circa un ordine di grandezza rispetto al caso con $n = 1$. La ragione di tale risultato puo' essere ancora una volta ricercata nella diversa distribuzione della temperatura nel combustore che porta ad un differente campo del termine di produzione dell'ossido di azoto. La temperatura massima rilevata nel combustore alimentato con combustibile di *reforming* con $n = 2$ e' di 2187 K mentre per $n = 1$ e' di 2368 K, per il metanolo e' pari a 2415 K e nel caso del metano e' di 2422 K. Come osservato per le simulazioni a 10 bar non e' la massima temperatura che determina la maggiore o minore produzione degli ossidi di azoto (a parte il caso $n = 2$) bensi' l'estensione delle porzione all'interno del combustore in cui si registrano temperature elevate. Esaminando le figure fig.8.25, fig.8.35 e fig.8.40 si osserva come la zona interessata dalle temperature piu' elevate ($T > 2000K$) cioe' i livelli indicati con i numeri 6 e 7) si estenda progressivamente passando dal combustibile di *reforming* con $n = 1$ al metanolo non riformato e infine al metano.
In tutti i casi esaminati nel passare dalla pressione di 10 bar a 30 bar si osserva un aumento delle emissioni di NO_x. Tale aumento, se ci si riferisce ai mg_{NO}/MJ e' piu' marcato per il combustibili di *reforming* e per il metanolo non riformato che

per il metano. Infatti per i primi nel passare alla pressione maggiore le emissioni per unita' di energia del combustibile diventano $5 \div 6$ volte piu' grandi mentre per il metano crescono di circa 2.7 volte.

Per sintetizzare i risultati delle conclusioni sopra esposte si riportano nella fig.8.44 i profili della concentrazione di ossidi di azoto nella sezione di uscita per tutti i casi trattati. Le concentrazioni sono espresse in parti per milione di gas secco con un tenore nei fumi del 15% di ossigeno.

<u>PRODUZIONE DI CO</u>
Le emissioni di monossido di carbonio predette dal modello numerico (v. tab.8.9, tab.8.10) mostrano come la quantita' di CO in uscita dal combustore sia decisamente minore ($1 \div 2$ ordini di grandezza) se il combustibile e' una miscela prodotta col *reforming* del metanolo rispetto ad una combustione di metanolo o di metano. Per un rapporto acqua/metanolo pari a 2 le emissioni di monossido di carbonio predette diminuiscono ulteriormente di un ordine di grandezza. Si osserva come la quantita' di monossido di carbonio presente all'uscita del combustore sia in tutti i casi molto bassa. La quantita' di CO emessa dalla combustione del metanolo risulta dalle simulazioni essere circa 66 volte, per $p = 10bar$, e 24 volte, per $p = 10bar$ inferiore di quella generata dalla camera di combustione alimentata con il metano. Un tale divario non e' plausibile nella realta' e puo' essere spiegato soltanto ammettendo l'inadeguatezza di un modello di combustione che considera il monossido di carbonio all'equilibrio. Infatti la velocita' di ossidazione dell'ossido di carbonio e' "lenta" a basse temperature (in fiamme povere) per cui i modelli all'equilibrio tendono a sottostimare la produzione di CO in regioni povere; d'altra parte e' noto [47] che il modello all'equilibrio sovrastimi la concentrazione di CO nelle regioni "ricche" della fiamma. In pratica per poter meglio predire le emissioni di CO occorrerebbe considerare un meccanismo di cinetica chimica ridotta a due passi in modo tale da introdurre la velocita' dell'ossidazione del CO. Cosi' facendo si introdurrebbe pero' un ulteriore scalare che andrebbe risolto cosi' come visto per la variabile di progresso r (v. cap.3). La tabella in $4D$ descritta nel cap.4 diventerebbe $6D$! Occorre quindi introdurre ulteriori ipotesi semplificative. Ad esempio trascurando la varianza della variabile di progresso r e dello scalare che include la cinetica del CO si manterrebbe inalterata la dimensione della tabella. Per ovviare la sovrastima del CO nella zona *ricca* della fiamma senza considerare la cinetica dell'ossido di carbonio si potrebbe, in prima approssimazione, adottare un modello di "constrained equilibrium" [47].

8.5 Conclusioni

Utilizzando i modelli presentati nei capitoli precedenti e' stata simulata la combustione turbolenta in combustori alimentati con miscele di *reforming* del metanolo, metanolo non riformato e metano a due distinti livelli di pressione. Sono state imposte la geometria della camera di combustione e le condizioni al contorno al fine di rendere il confronto tra le emissioni generate dai diversi combustibili significativo.

Lo studio della combustione e delle emissioni conferma, seppure a livello teorico, che con il *reforming* del metanolo e' possibile ridurre notevolmente (sino a piu' di un ordine di grandezza) la produzione di ossidi di azoto rispetto allo stesso combustore alimentato con metanolo o con metano. La quantita' di NO_X (calcolate con il modello di *thermal NO*) emesse dalla combustione del combustibile riformato decresce sensibilmente all'aumentare del rapporto n acqua/metanolo nel reformer. Questa proprieta' rende ancora piu' vantaggioso l'impiego dei sistemi $CRGT$ in quanto, come illustrato nel cap.2, le prestazioni di tali impianti, in termini di rendimento globale e lavoro specifico, aumentano al crescere del rapporto n.

Sono state calcolate le emissioni di CO prodotte dalla combustione delle miscele di $reforming$, del metanolo non riformato e del metano. Il confronto con i risultati ottenuti mostra che con il $reforming$ del metanolo sembrerebbe possibile ridurre la quantita' di monossido di carbonio emessa rispetto al metano ed al metanolo. Il modello adottato considera pero' le reazioni di formazione ed ossidazione del CO all'equilibrio, questa ipotesi non e' generalmente applicabile dove le temperature sono basse come nella sezione di uscita dei combustori esaminati e porta ad una sottostima del CO emesso. Il lavoro futuro dovra' includere nel modello di cinetica chimica ridotta uno scalare che tenga conto della velocita' di ossidazione del CO.

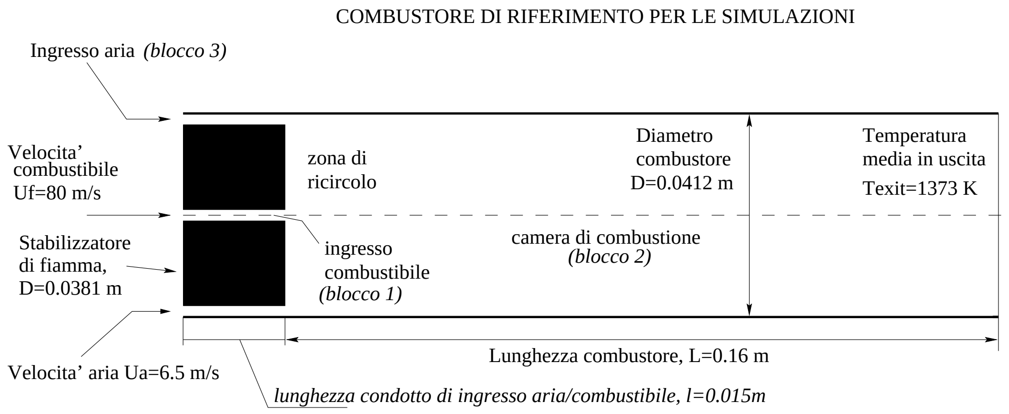

Figura 8.1: Schema del bruciatore utilizzato per le simulazioni numeriche.

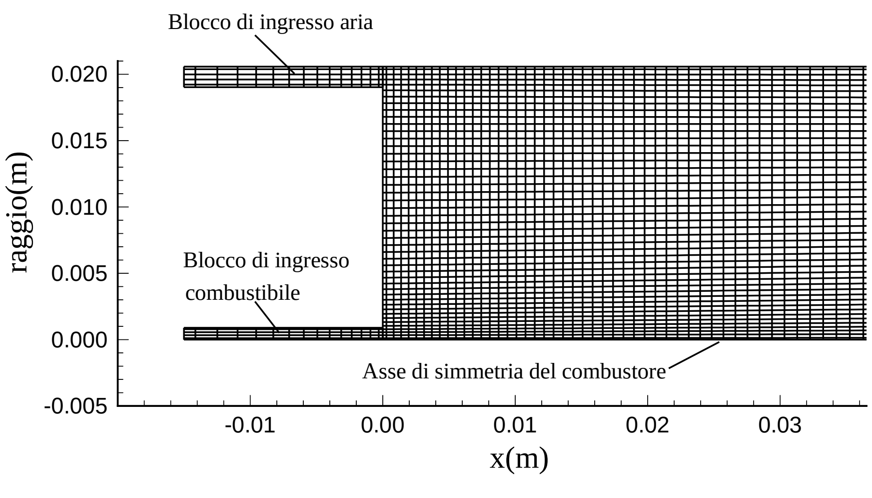

Figura 8.2: Particolare della griglia computazionale per simulazione assialsimmetrica (zona degli ingressi di aria e combustibile).

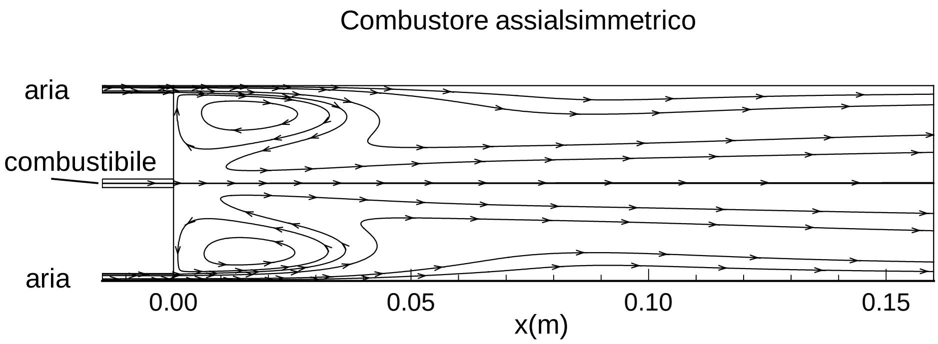

Figura 8.3: Linee di flusso e vettore velocita'.

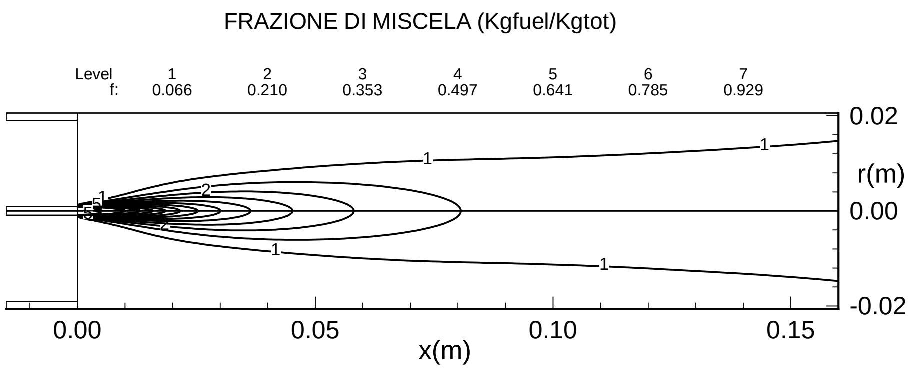

Figura 8.4: Isolinee della frazione di miscela per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 10bar$, $n = 1$.

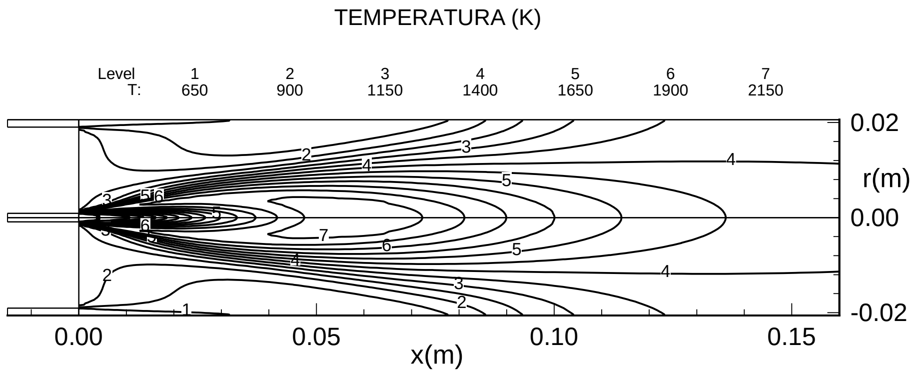

Figura 8.5: Isolinee della temperatura per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 10bar$, $n = 1$.

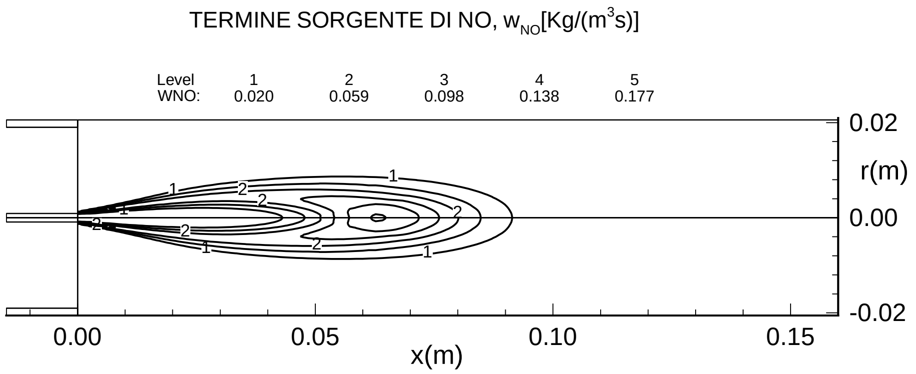

Figura 8.6: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 10bar$, $n = 1$.

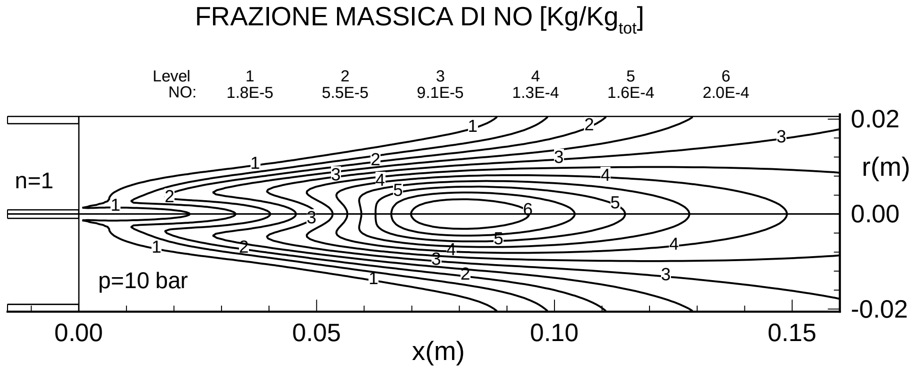

Figura 8.7: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 10bar$, $n = 1$.

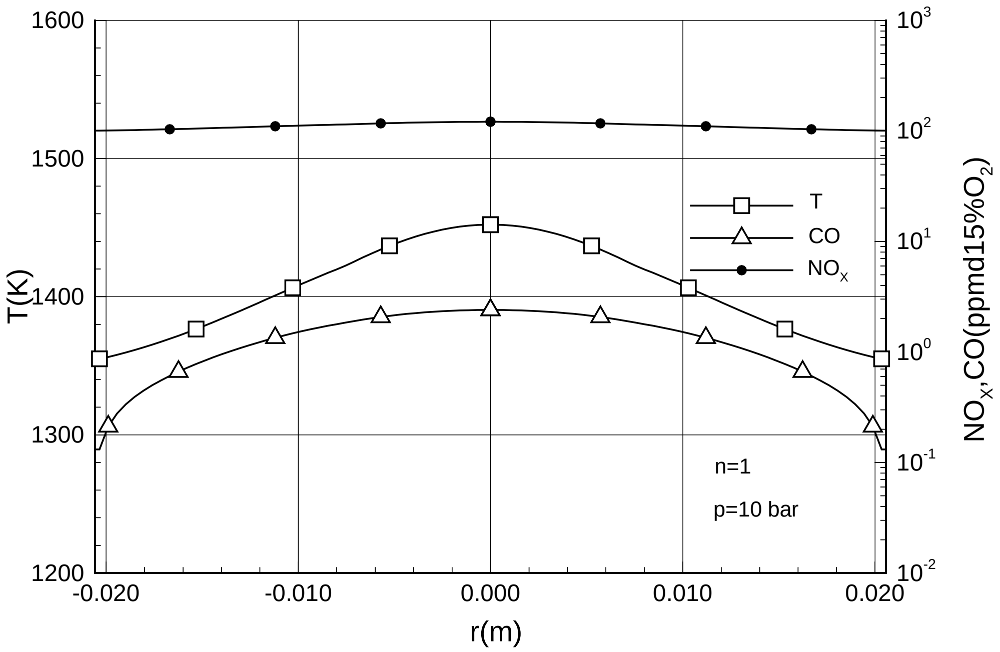

Figura 8.8: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x e della concentrazione di CO per combustione di miscela di *reforming* del metanolo all'uscita del combustore, $p = 10bar$, $n = 1$.

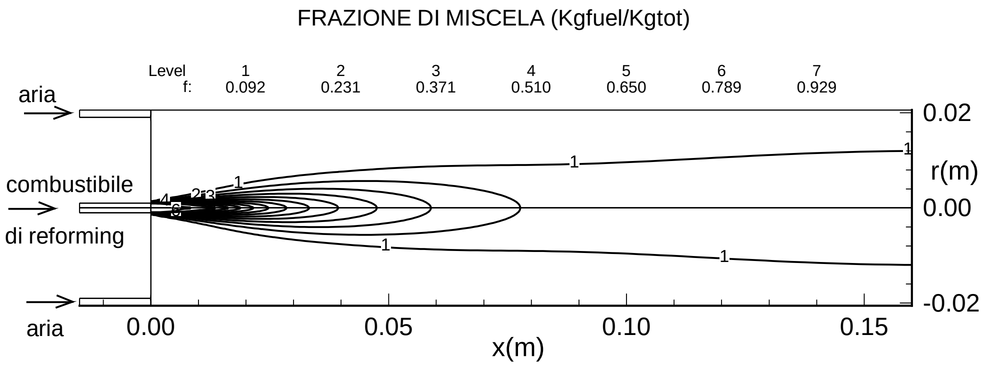

Figura 8.9: Isolinee della frazione di miscela per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 10bar$, $n = 2$.

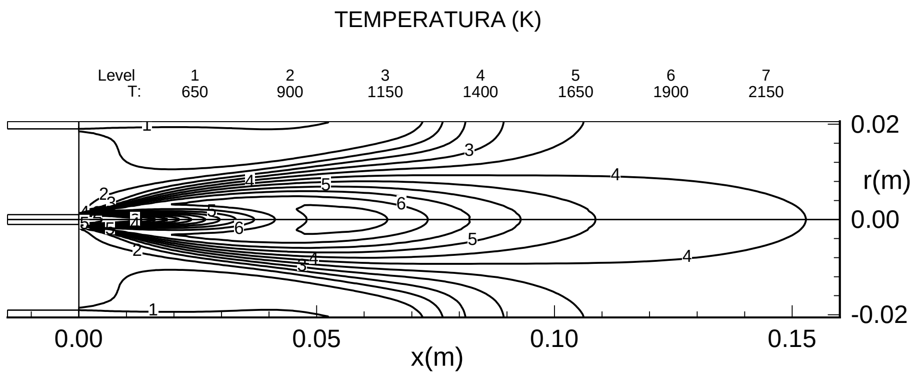

Figura 8.10: Isolinee della temperatura per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 10bar$, $n = 2$.

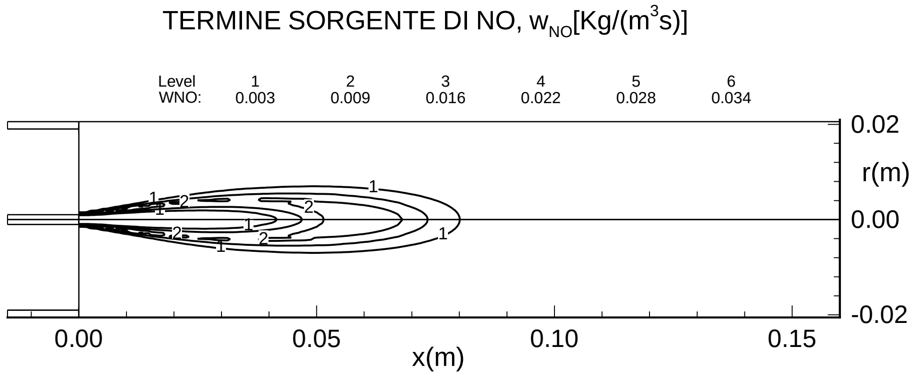

Figura 8.11: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di miscela di $reforming$ del metanolo, $p = 10bar$, $n = 2$.

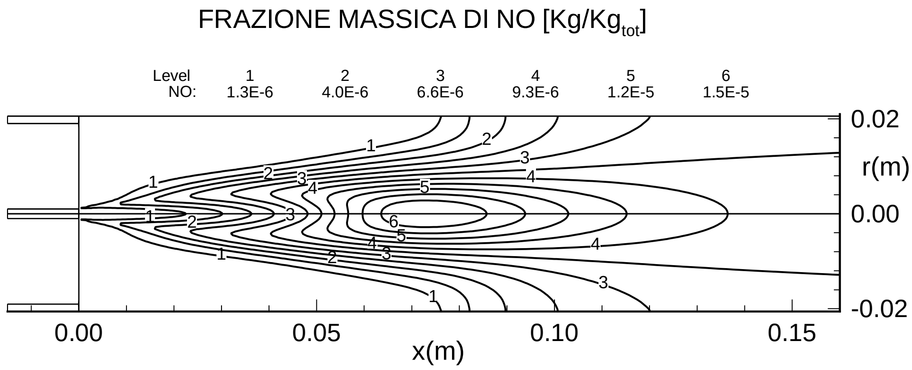

Figura 8.12: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di miscela di $reforming$ del metanolo, $p = 10bar$, $n = 2$.

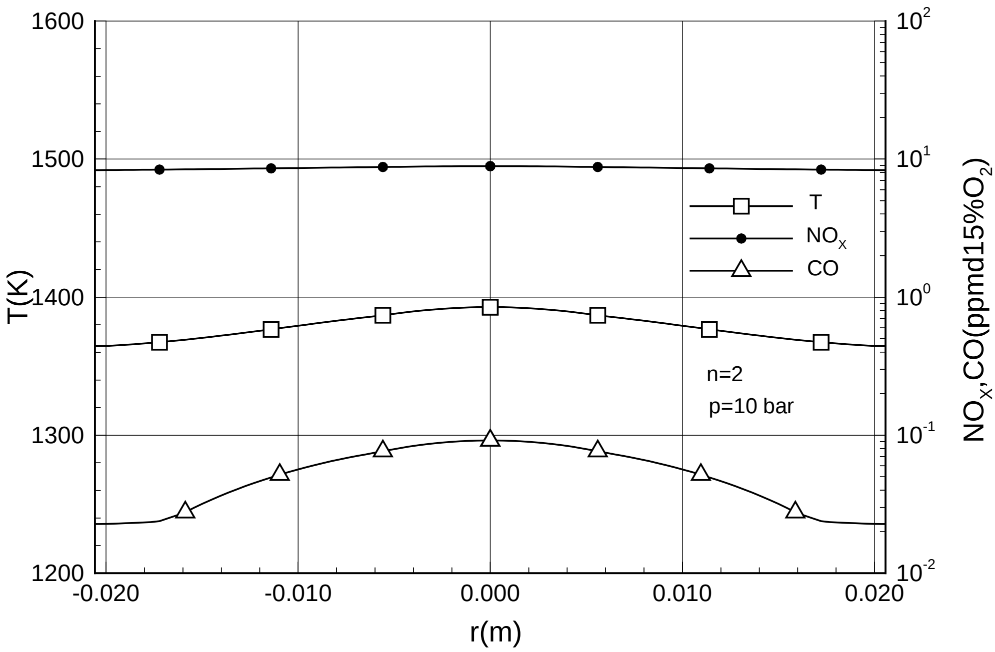

Figura 8.13: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x, della concentrazione di CO per combustione di miscela di *reforming* del metanolo all'uscita del combustore, $p = 10bar$, $n = 2$.

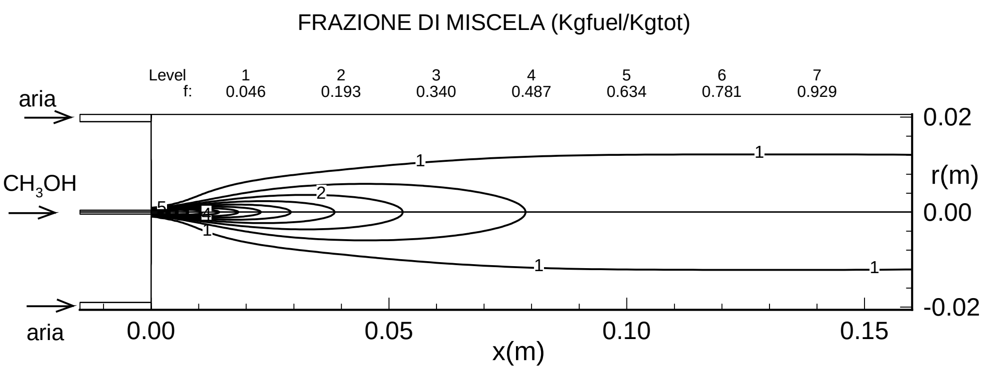

Figura 8.14: Isolinee della frazione di miscela per combustione di metanolo non riformato, $p = 10bar$.

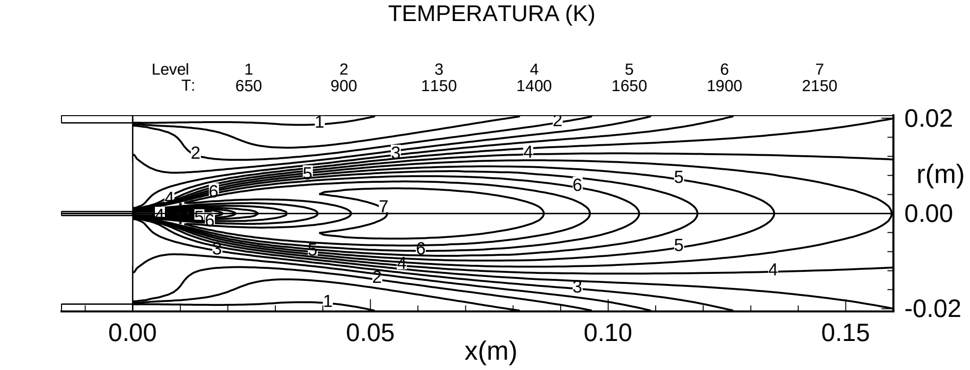

Figura 8.15: Isolinee della temperatura per combustione di metanolo non riformato, $p = 10bar$.

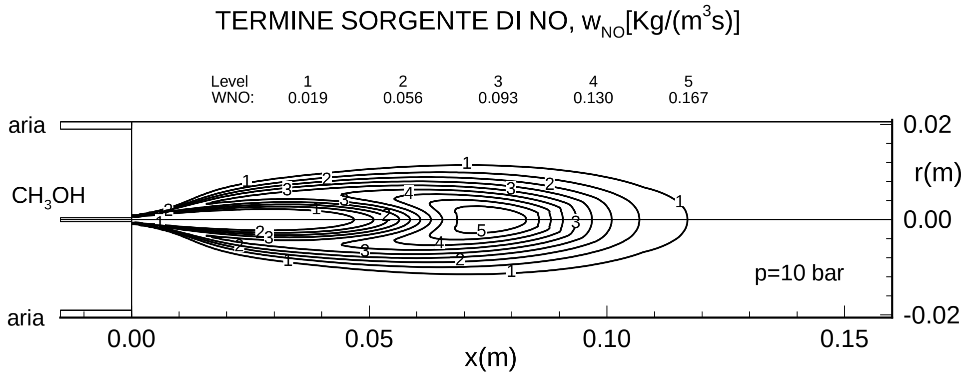

Figura 8.16: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di metanolo non riformato, $p = 10bar$.

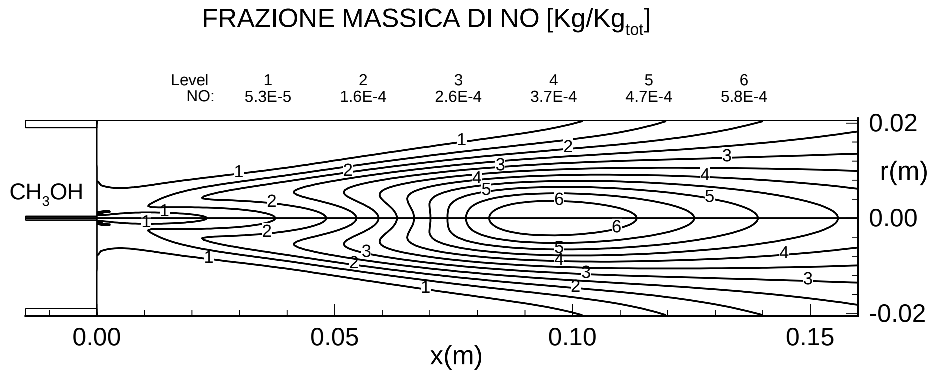

Figura 8.17: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di metanolo non riformato, $p = 10 bar$.

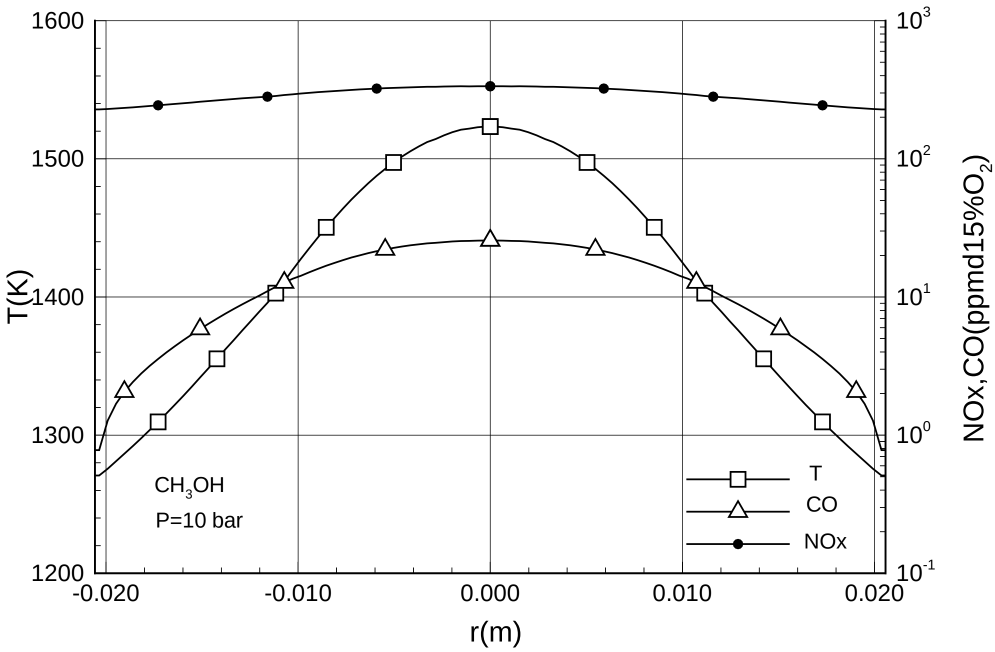

Figura 8.18: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x, della concentrazione di CO per combustione di, metanolo non riformato all'uscita del combustore, $p = 10 bar$.

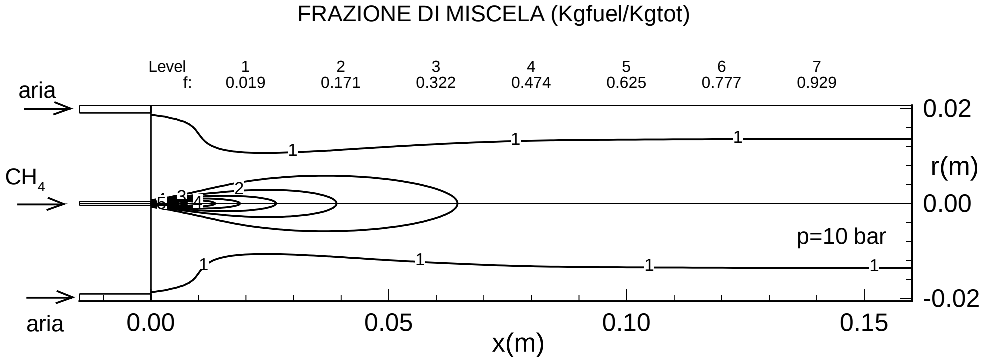

Figura 8.19: Isolinee della frazione di miscela per combustione di metano, $p = 10bar$.

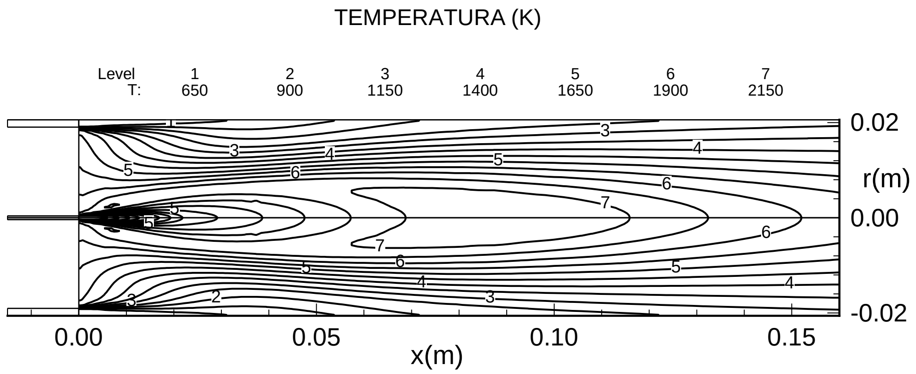

Figura 8.20: Isolinee della temperatura per combustione di metano, $p = 10bar$.

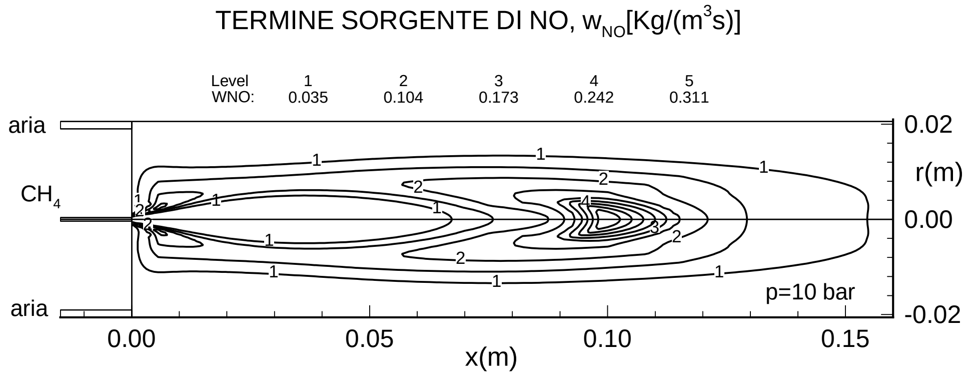

Figura 8.21: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di metano, $p = 10bar$.

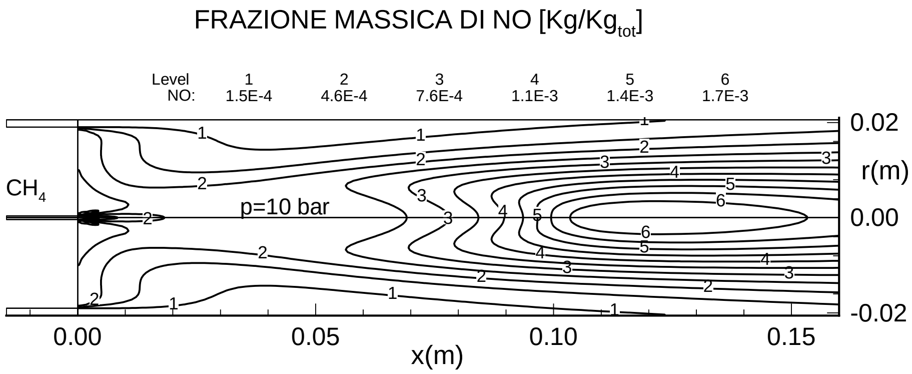

Figura 8.22: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di metano, $p = 10bar$.

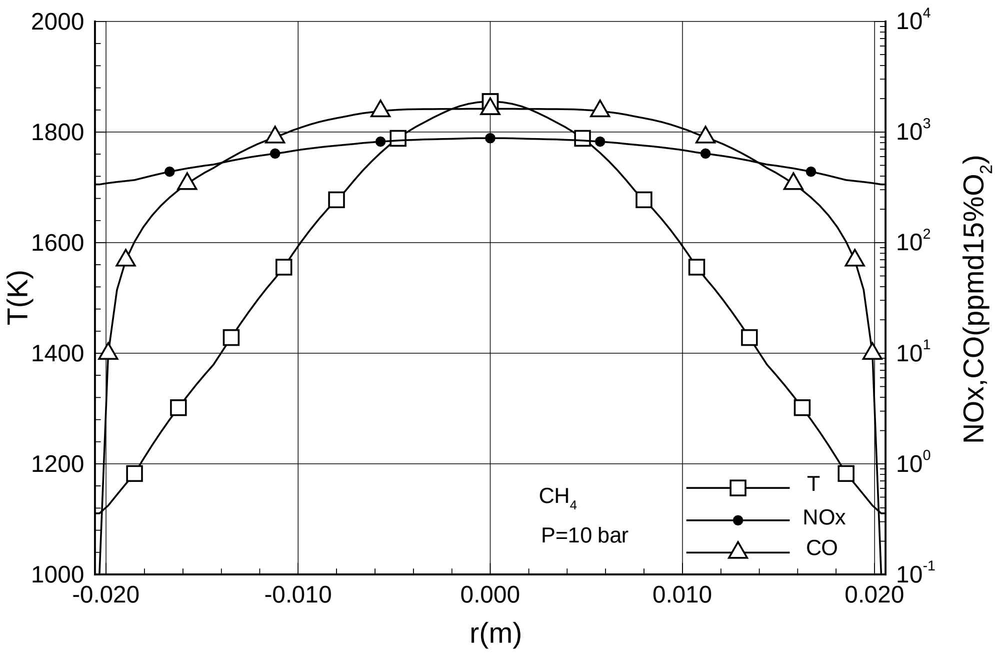

Figura 8.23: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x, della concentrazione di CO per combustione di metano, all'uscita del combustore, $p = 10bar$.

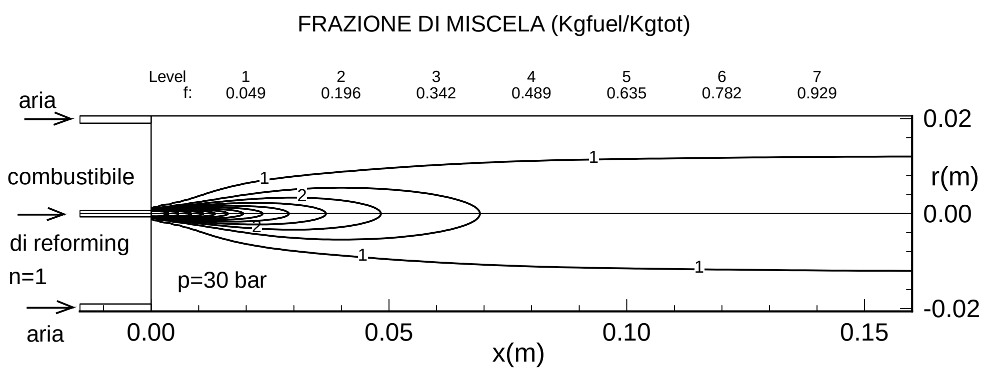

Figura 8.24: Isolinee della frazione di miscela per combustione di miscela di $reforming$ del metanolo, $p = 30bar$, $n = 1$.

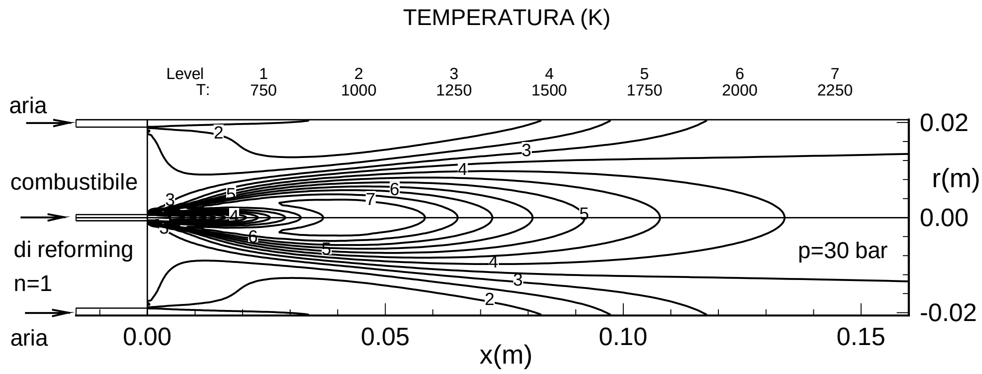

Figura 8.25: Isolinee della temperatura per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 30bar$, $n = 1$.

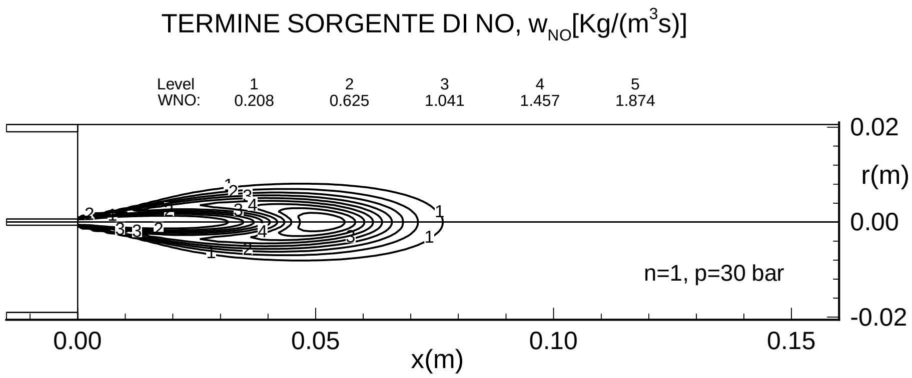

Figura 8.26: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 30bar$, $n = 1$.

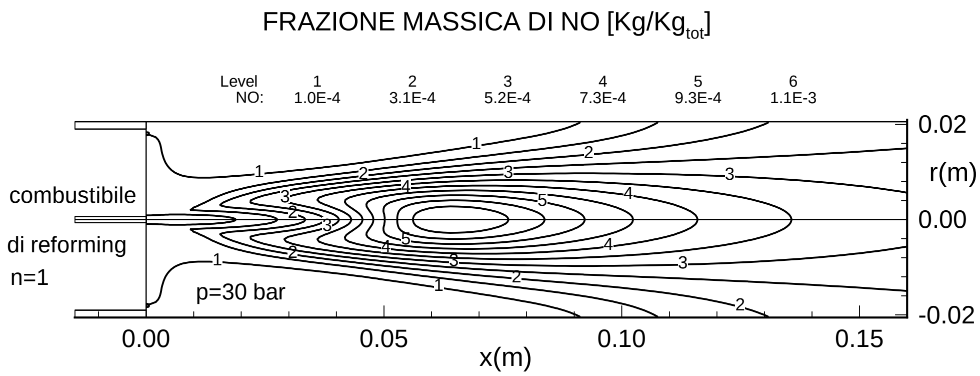

Figura 8.27: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 30bar$, $n = 1$.

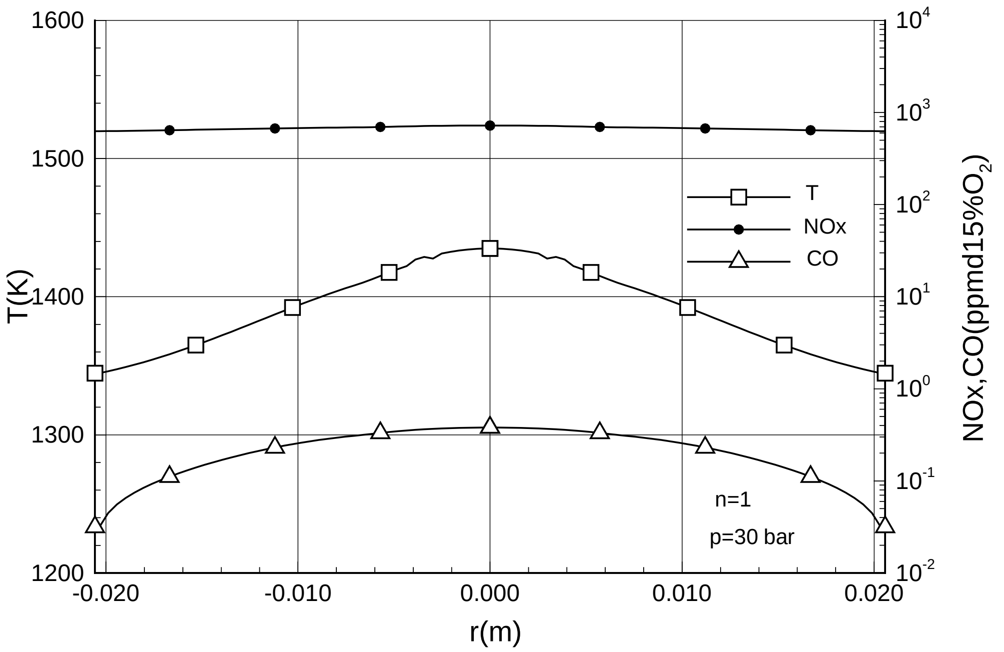

Figura 8.28: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x e della concentrazione di CO per combustione di miscela di *reforming* del metanolo all'uscita del combustore, $p = 30bar$, $n = 1$.

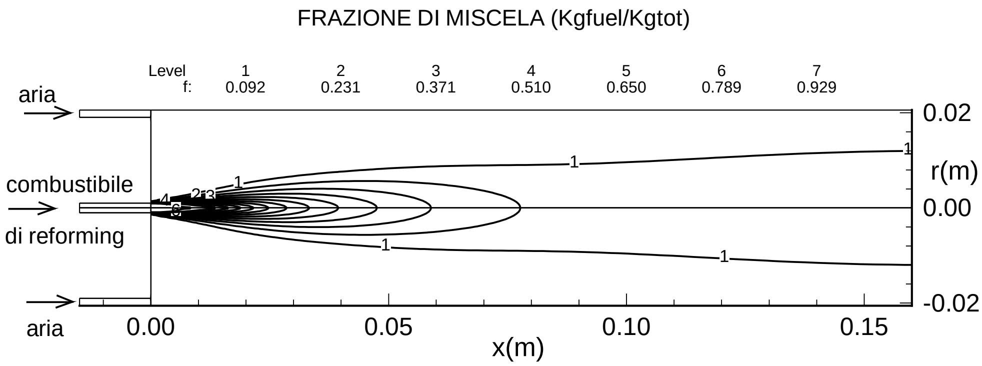

Figura 8.29: Isolinee della frazione di miscela per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 30bar$, $n = 2$.

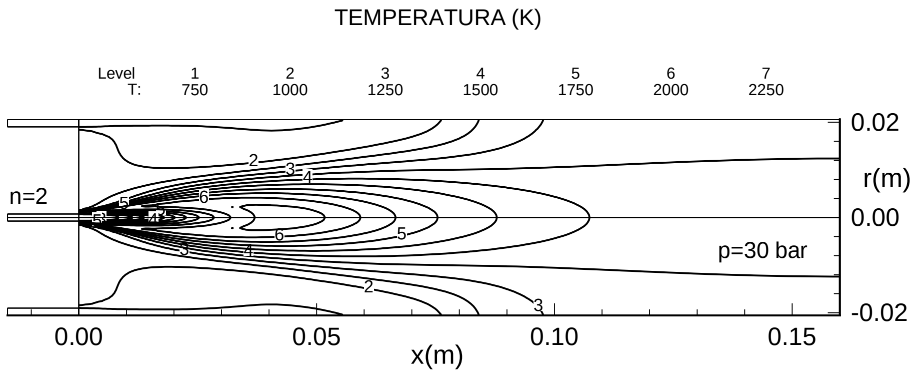

Figura 8.30: Isolinee della temperatura per combustione di miscela di *reforming* del metanolo, $p = 30bar$, $n = 2$.

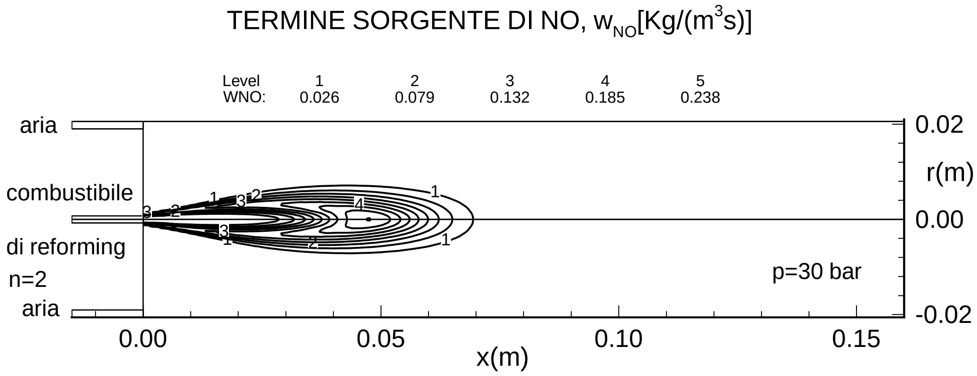

Figura 8.31: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di miscela di $reforming$ del metanolo, $p = 30bar$, $n = 2$.

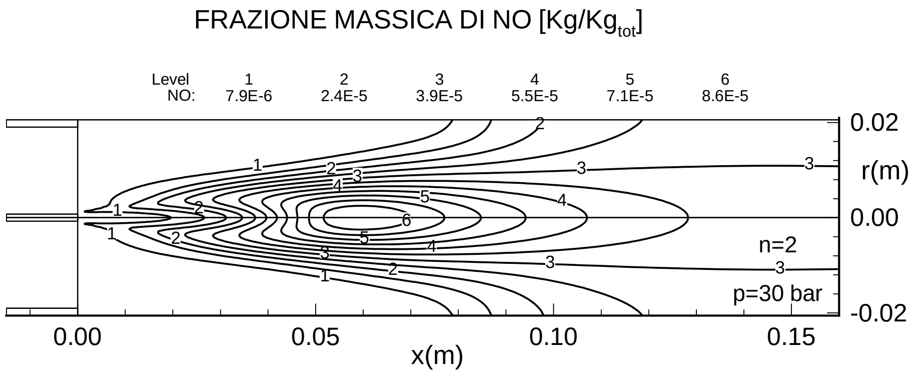

Figura 8.32: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di miscela di $reforming$ del metanolo, $p = 30bar$, $n = 2$.

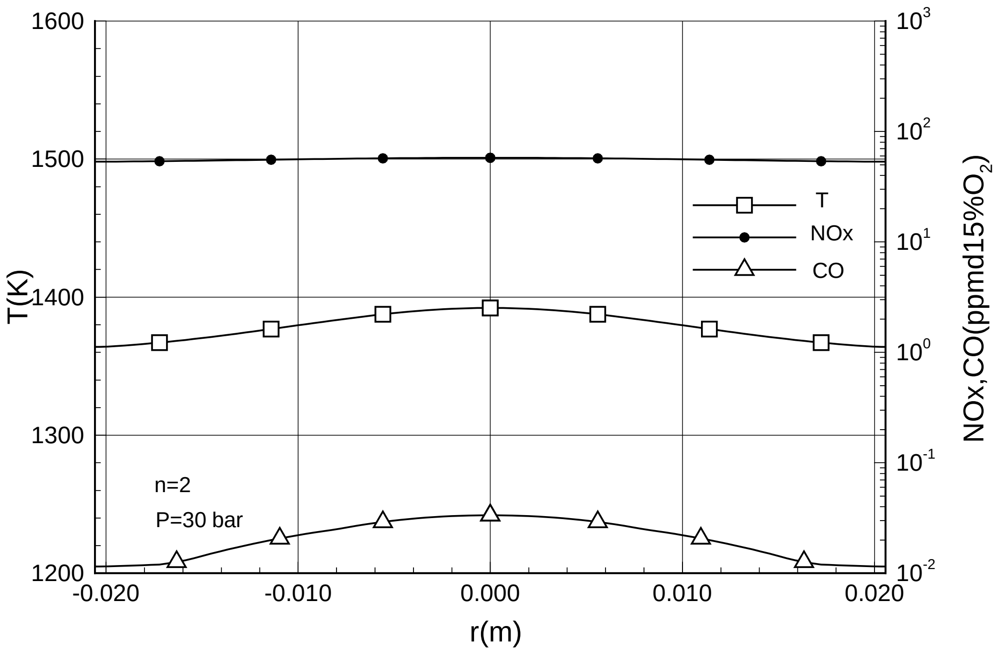

Figura 8.33: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x, della concentrazione di CO per combustione di miscela di $reforming$ del metanolo all'uscita del combustore, $p = 30bar$, $n = 2$.

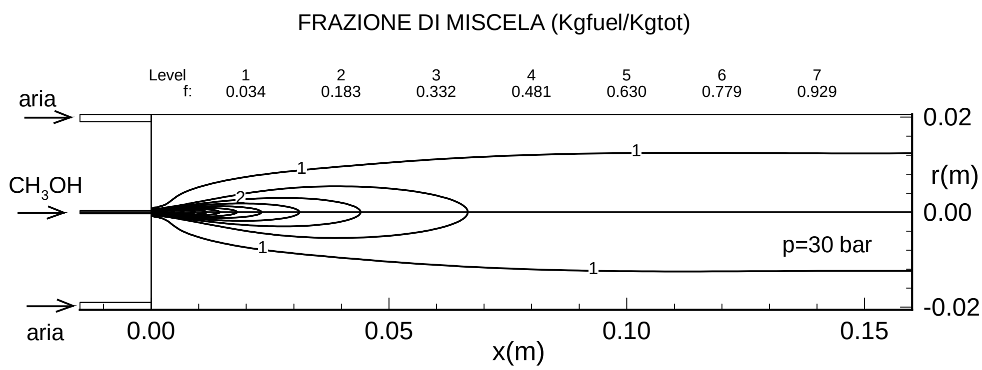

Figura 8.34: Isolinee della frazione di miscela per combustione di metanolo non riformato, $p = 30bar$.

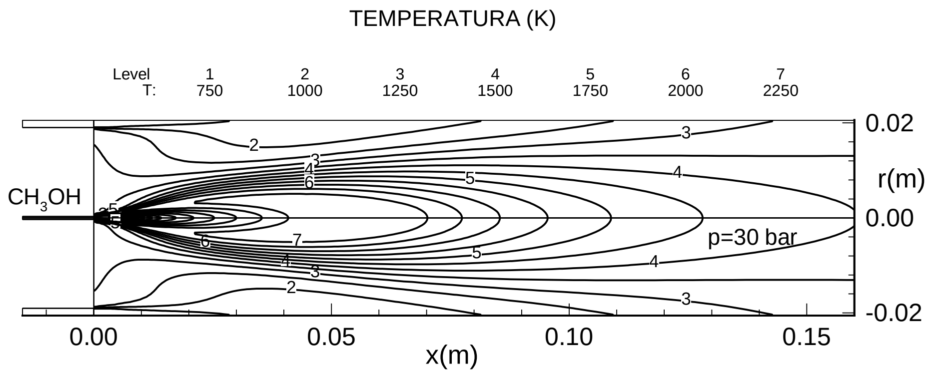

Figura 8.35: Isolinee della temperatura per combustione di metanolo non riformato, $p = 30bar$.

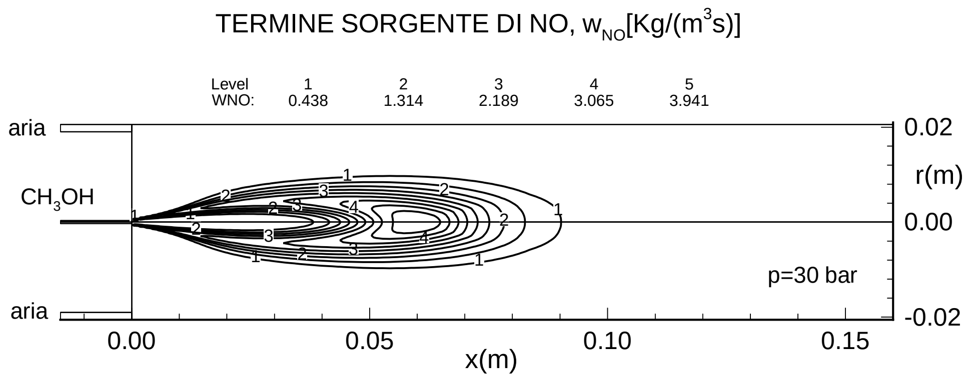

Figura 8.36: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di metanolo non riformato, $p = 30bar$.

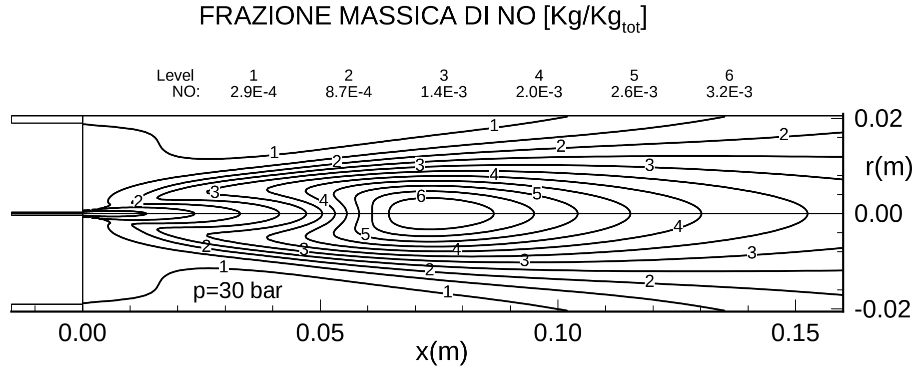

Figura 8.37: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di metanolo non riformato, $p = 30bar$.

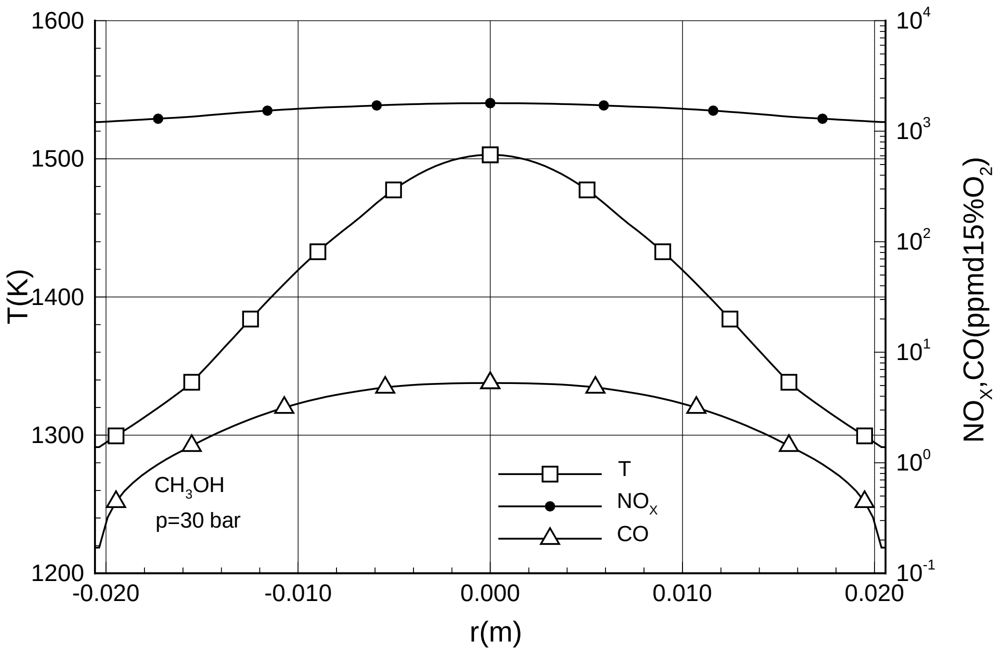

Figura 8.38: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x, della concentrazione di CO per combustione di, metanolo non riformato all'uscita del combustore, $p = 30bar$.

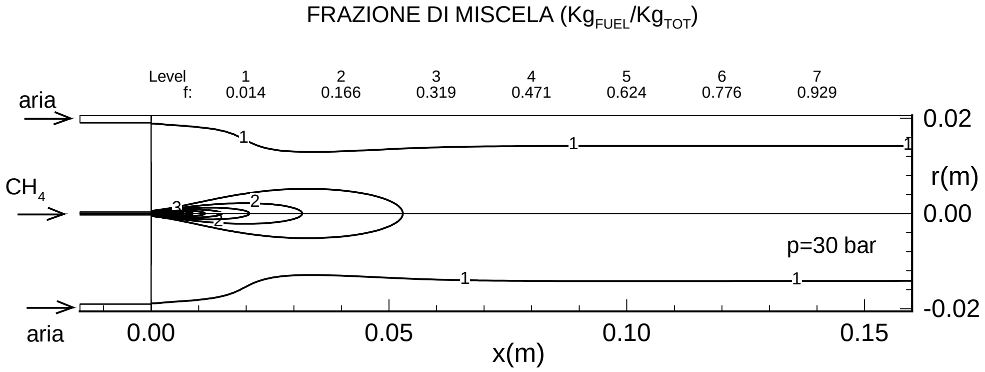

Figura 8.39: Isolinee della frazione di miscela per combustione di metano, $p = 30bar$.

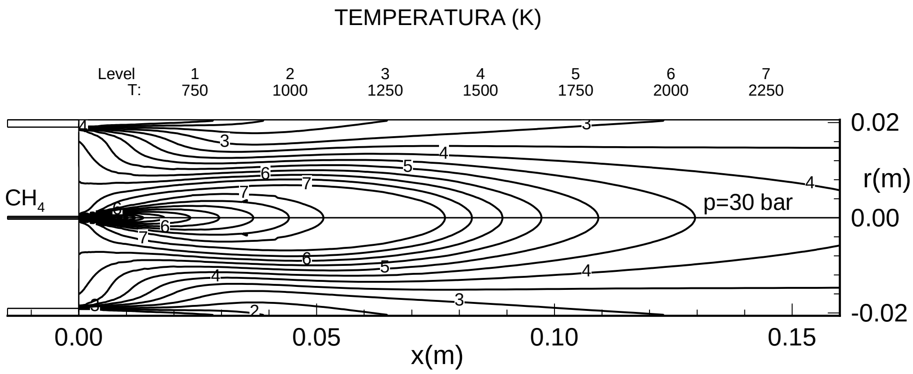

Figura 8.40: Isolinee della temperatura per combustione di metano, $p = 30bar$.

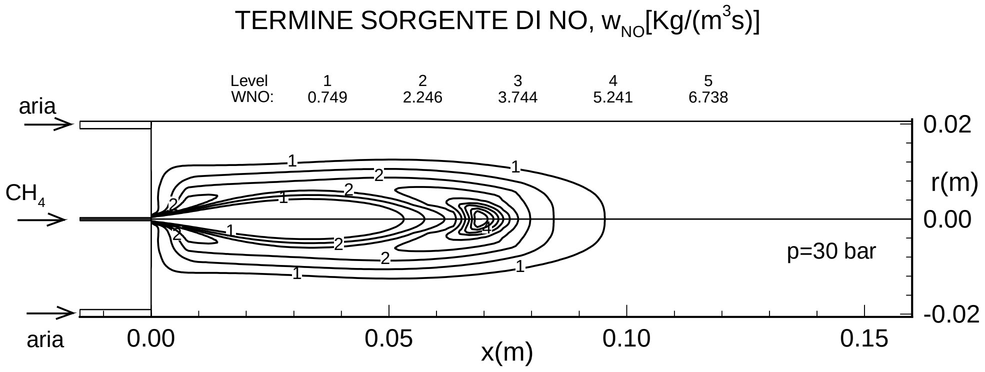

Figura 8.41: Isolinee del termine sorgente di NO, per combustione di metano, $p = 30bar$.

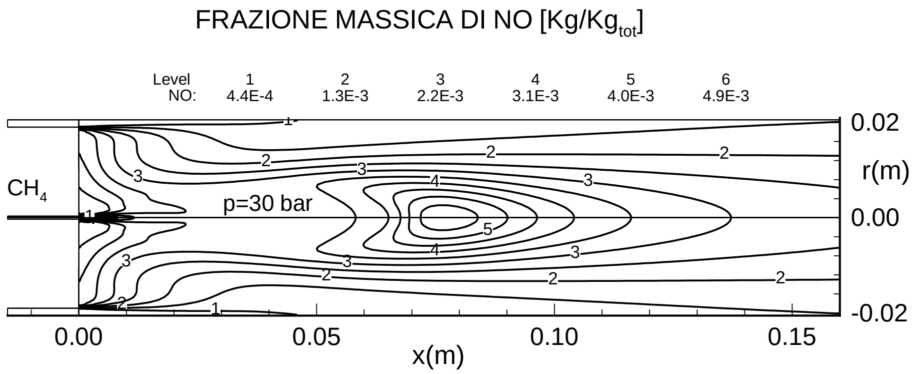

Figura 8.42: Isolinee della concentrazione di NO, per combustione di metano, $p = 30bar$.

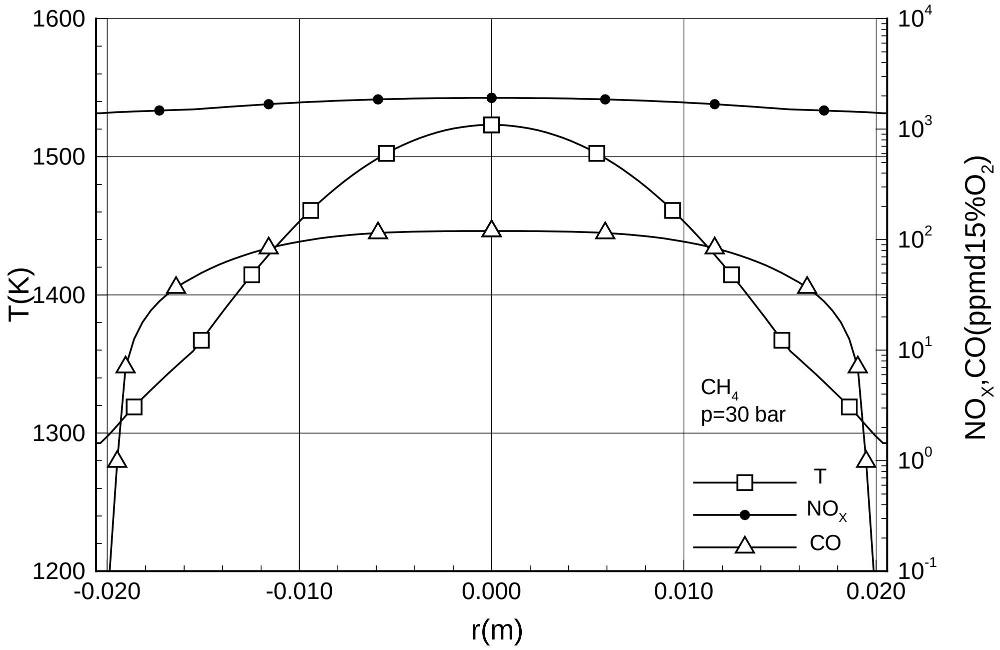

Figura 8.43: Profilo radiale della temperatura, della concentrazione di NO_x, della concentrazione di CO per combustione di metano, all'uscita del combustore, $p = 30bar$.

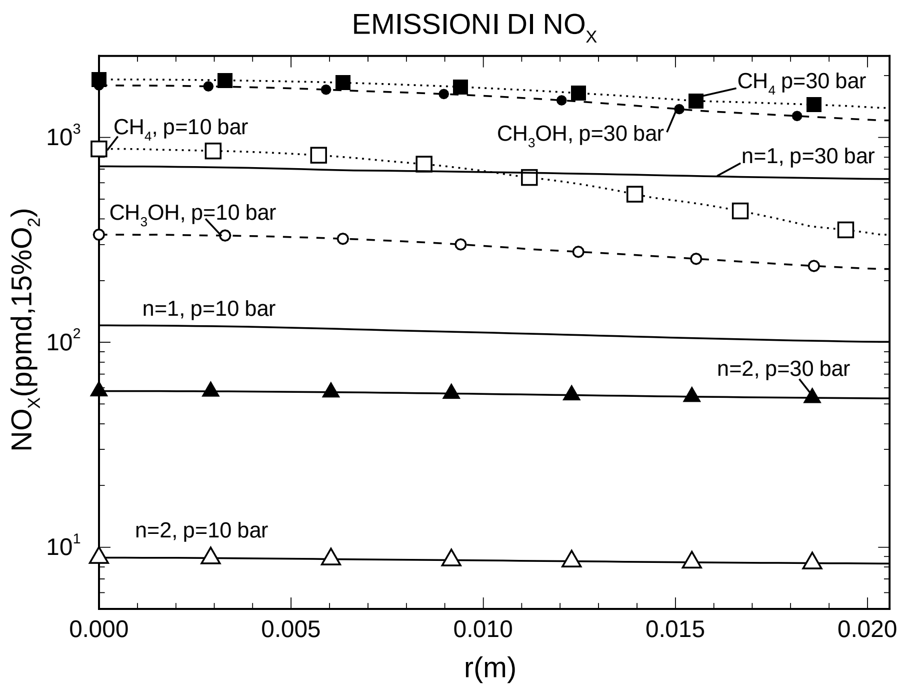

Figura 8.44: Profili radiali delle concentrazioni di NO_x nella sezione di uscita del combustore alimentato con vari combustibili per due differenti livelli di pressione.

Capitolo 9

Conclusioni

Sommario

In questo capitolo verranno esposte le conclusioni al presente lavoro sullo studio della combustione negli impianti *Chemically Recuperated Gas Turbine* ($CRGT$) alimentati con il metanolo.

Sono stati approfonditi temi quali: le potenzialita' degli impianti $CRGT$, la modellistica della combustione turbolenta, la cinetica chimica ridotta per lo studio della combustione delle miscele di *reforming* del metanolo e loro la tabulazione quando si adotti il modello con *Probability Density Function* (pdf) di forma presunta, la simulazione della produzione di ossidi di azoto, la validazione dei modelli adottati, la cinetica chimica dettagliata per le miscele di *reforming* del metanolo, lo studio del tempo di ritardo di ignizione, la previsione in via preliminare delle emissioni di NO_x e CO e N_2O in regime di combustione premiscelata e lo studio delle emissioni di NO_x e CO in regime di combustione non-premiscelata turbolento.

9.1 Le potenzialita' degli impianti $CRGT$

Gli impianti $CRGT$ sono impianti per la produzione dell'energia elettrica in cui l'energia dei gas di scarico della turbina viene utilizzata per "riformare" il combustibile (v. fig.2.1), in questo modo, considerato che le reazioni che avvengono durante il processo di *reforming* sono complessivamente endotermiche si puo' dire che il recupero avvenga per via chimica.

Nel cap.2 e' stato spiegato perche' gli impianti $CRGT$ sono particolarmente indicati per la produzione dell'energia elettrica nelle istallazioni di piccola taglia, infatti possono raggiungere rendimenti elevati tipici degli impianti combinati senza gli eccessivi oneri dovuti alla complessita' di questi ultimi.

Il metanolo appare molto promettente come combustibile per gli impianti $CRGT$ in quanto ha la peculiarita' di poter essere riformato cioe' decomposto in una miscela di idrogeno, ossido di carbonio ed inerte a bassa temperatura ($250 - 300°C$) rendendo cosi' possibile il recupero termico a livelli di temperatura in cui non si puo' effettuare la rigenerazione termodinamica.

Il metanolo puo' essere prodotto degli impianti "Integrated Gas Methanol Synthesis" ($IGMS$) che permettono di utilizzare il carbone fossile in maniera meglio compatibile con l'ambiente e consentono una produzione dell'energia elettrica a carico variabile anche se il gassificatore opera a carico costante.

Gli impianti $CRGT$ alimentati con metanolo ottengono prestazioni in termini di rendimento globale e lavoro specifico paragonabili agli impianti combinati di media tecnologia.

Sono stati individuati dei limiti per il rapporto di compressione e per la quantita' di acqua aggiunta durante il processo di *reforming* analizzando sia lo scambio termico tra i gas di scarico e la miscela combustibile nel *reformer* sia l'aumento di massa evolvente in turbina.

9.2 I modelli di combustione

Nel corso del presente lavoro e' stata focalizzata l'attenzione sugli aspetti legati alla combustione nelle turbine a gas degli impianti $CRGT$.

Nel capitolo 3 sono stati presentati i modelli numerici adottati per la simulazione della combustione turbolenta delle miscele di *reforming* del metanolo.

E' stato visto come sia praticamente impossibile, per l'elevatissimo onere computazionale richiesto, accoppiare le equazioni di Navier-Stokes alla risoluzione rigorosa della cinetica chimica per le N_s specie chimiche considerate in camera di combustione. Infatti bisognerebbe risolvere N_s equazioni di trasporto per altrettante specie chimiche (possono essere piu' di 50). Per di piu', trattandosi di combustione turbolenza si devono considerare le fluttuazioni delle variabili e le medie delle grandezze termochimiche. E' stato spiegato come l'operazione di media applicata al termine di sorgente chimica generi un numero elevato di correlazioni che devono essere modellate.

Per mezzo dei meccanismi di cinetica chimica ridotta si e' allora ridotto a uno il termine che dipende dalla chimica.

Questo metodo consiste nell'individuare un numero ridotto di reazioni che possano schematizzare il meccanismo globale. Successivamente si impone che un certo numero di reazioni sia in equilibrio. Questo nasce dall'osservazione che i tempi caratteristici della chimica sono generalmente molto piu' brevi di quelli dei fenomeni di trasporto fisico e quindi e' coerente assumere l'ipotesi di equilibrio parziale per le reazioni piu' veloci. Si individua in seguito una specie chimica fittizia come combinazione lineare delle specie chimiche considerate. Si ricava tale variabile imponendo algebricamente che il suo termine di sorgente chimica sia indipendente dalle reazioni assunte in equilibrio. La velocita' di formazione della variabile di combinata sara' allora la velocita' di reazione del meccanismo ridotto.

E' stato definito un meccanismo ridotto per lo studio delle miscele di *reforming* del metanolo. Sono stati inoltre descritti i meccanismi di cinetica chimica ridotta per il metano e per il metanolo la cui combustione verra' studiata per confrontarne le caratteristiche con quelle delle miscele riformate.

E' stato adottato il metodo *Probability Density Function*, che tramite l'introduzione di una funzione di probabilita' la cui forma viene presunta e parametrizzata rispetto alla frazione di miscela, alla variabile combinata di cui sopra e alle loro varianze, permette di ridurre il numero di correlazioni da modellare.

Tali modelli sono implementati nel codice ESPRIT-TANIT [23] che e' stato in parte sviluppato nel corso del presente lavoro, il contributo personale dello scrivente e' descritto nel par.3.6.

9.3 Le tabulazioni delle medie di variabili termochimiche

La soluzione delle equazioni di trasporto di un flusso reagente mediante il metodo della *pdf* presunta richiede il calcolo della media di alcune variabili termochimiche. Operativamente per determinare la media delle quantita' che sono, considerato il modello di cinetica chimica adottato, funzione di 4 scalari (frazione di miscela, variabile di progresso e le loro varianze) occorre risolvere un integrale doppio.

L'operazione di media deve essere effettuata ad ogni iterazione, per ogni cella dal dominio computazionale e per ogni variabile da mediare (sono minimo 4). Tale procedura e' molto onerosa dal punto di vista computazionale pertanto si e' scelto di tabulare preventivamente le grandezze richieste in funzione della frazione di miscela, della variabile di progresso e le loro varianze, in pratica la tabella e' costruita su uno spazio a 4 dimensioni. Durante l'integrazione delle equazioni di trasporto il codice estrarra' dalla tabella la variabile richiesta sostituendo cosi' l'operazione di integrazione, normalmente effettuata mediante quadrature numeriche, con una interpolazione.

E' stato calcolato che il tempo di lettura di un dato dalla tabella e' in media 4 ordini di grandezza inferiore rispetto al tempo necessario per risolvere l'integrale doppio.

La memoria impiegata per registrare i dati della tabella 4D e' elevatissima. Per ridurre drasticamente le dimensioni della tabella senza perdere in accuratezza si e' optato in questo lavoro per una tabulazione non strutturata adattiva. In questo modo si ha inoltre la certezza che nelle zone del dominio in cui le variabili tabulate presentano i gradienti piu' elevati la tabelle presenti un maggior numero di nodi.

L'algoritmo di tabulazione, sulla scorta del lavoro di Maas e Pope [38] e Biagioli[5], e' stato implementato nel presente lavoro nel codice ADAPT[52] le cui caratteristiche e risultati sono trattati nel cap.4.

9.4 Validazione del modello numerico e delle tabulazioni adattive

Il modello numerico, i meccanismi di cinetica chimica ridotta e le tabulazioni adattive di scalari termochimici sono state validate nel cap.5 mediante il confronto con i dati sperimentali su una fiamma $H_2/CO/N_2$ studiata da Correa e Gulati [17] alla General Electric.

La fiamma e' ancorata tramite uno stabilizzatore di fiamma cilindrico, il combustibile viene iniettato centralmente e l'aria entra coassialmente allo stabilizzatore (v. fig.5.1). Tale sistema crea una zona di ricircolo all'ingresso del combustore. La pressione interna alla camera di combustione e' atmosferica.

E' stata verificata l'indipendenza numerica dei risultati dalla griglia computazionale utilizzando due griglie, una “coarse” ed una “fine”.

E' stato validato il sistema di lettura delle tabelle non strutturate. I risultati prodotti utilizzando la tabulazione adattiva non si discostano da quelli prodotti utilizzando la piu' onerosa tabulazione strutturata.

Il meccanismo ridotto che considera la cinetica di ricombinazione dei radicali produce risultati in migliore accordo con le misurazioni rispetto ad una simulazione in equilibrio termochimico che, come noto, tende a sovrastimare la temperatura.

Il confronto tra i risultati numerici e le misurazioni per quanto riguarda, la frazione di miscela e la sua varianza, la temperatura, la concentrazione di idrogeno e di ossido di carbonio in diversi punti della fiamma mostra che il codice TANIT produce risultati in ragionevole accordo con i dati sperimentali.

9.5 Il modello di predizione degli NO_x

Per predire le emissioni di NO_x prodotte durante la combustione turbolenta e' stato adottato il modello solo per il cosiddetto *thermal NO* di Zel'dovich.
Poiche' la concentrazione di NO e' di regola 3-4 ordini di grandezza minore di quella delle altre specie che si formano durante la combustione questa non ha influenza sulla concentrazione delle altre specie e sulla densita'. Inoltre, il calore di reazione prodotto dalle reazioni di formazione dell'NO porta a variazioni trascurabili nella temperatura.

Pertanto il meccanismo di formazione del NO puo' considerarsi disaccoppiato dal campo termofluidodinamico.

In pratica, una volta risolto il campo termofluidodinamico, determinate quindi velocita', densita', temperatura specie chimiche etc., si integra l'equazione di conservazione per l'ossido di azoto su un campo che si puo' definire "congelato".

Il modello di formazione degli NO, e' stato implementato insieme al calcolo delle medie di grandezze termochimiche nel codice CHEMFLD [40] al quale sviluppo lo scrivente ha dato un contributo importante.

Il calcolo della media della temperatura e delle concentrazione delle specie chimiche e di altre quantita' termochimiche potra' essere effettuato in "post-processor" soltanto per le quantita' effettivamente richieste. Tali grandezze infatti non sono necessarie per la risoluzione delle equazioni di trasporto del campo termofluidodinamico; pertanto si e' scelto di non tabulare preventivamente la loro media per non "appesantire" la costruzione della tabella adattiva e non aumentarne la richiesta di memoria.

Il modello matematico di formazione degli NO e' stato validato mediante il confronto con i dati degli esperimenti condotti da Drake[20] su una fiamma di *syngas* a pressione atmosferica.

Nel combustore sperimentale il getto di aria e' coassiale al combustibile che viene iniettato centralmente (v. fig.6.2).

Il modello di predizione degli NO_x produce risultati che sono in ragionevole accordo con i rilievi sperimentali ma il modello di *thermal NO* si dimostra, come noto, poco efficace dove le temperature sono piu' basse.

Questo test completa e conferma la validazione del modello matematico adottato. Infatti le stime della temperatura e delle principali specie chimiche sono ragionevolmente accurate. E' stato ancora una volta dimostrato quanto il modello con *pdf* presunta unito ad un meccanismo di cinetica chimica ridotto ad un solo passo possa migliorare la predizione dalla temperatura in camera di combustione rispetto ad un modello in completo equilibrio termochimico. Poiche' il meccanismo adottato tiene conto della ricombinazione di radicali la loro stima e' ovviamente piu' veritiera rispetto al modello all'equilibrio.

Il calcolo della concentrazione degli ossidi di azoto dipende anche dalla temperatura e dalla concentrazione del radicale O, il modello adottato consente quindi una migliore predizione degli ossidi di azoto del modello all'equilibrio.

9.6 Il ritardo di ignizione e la previsione degli inquinanti delle miscele di *reforming* del metanolo in regime di combustione premiscelata

Nel capitolo 7.5 e' stato analizzato il ritardo di ignizione delle miscele gassose da *reforming* del metanolo.

Il tempo di ritardo di ignizione (*ignition delay time*, i.d.t.) e' un parametro di estrema importanza quando si vogliano valutare le caratteristiche di combustione di un combustibile. Infatti utilizzare un combustibile con bassi tempi di ritardo di ignizione consente di allontanarsi da condizioni di spegnimento, ottenere un buon ancoraggio della fiamma, di accorciare la camera di combustione diminuendo i tempi di residenza e quindi la produzione di ossidi di azoto.

E' noto come l'idrogeno abbia un basso ritardo di ignizione se confrontato con idrocarburi quali il metano ed il metanolo. Nelle miscele da *reforming* del metanolo l'idrogeno e' presente insieme al CO e ad altri inerti quali la CO_2 e l'acqua che aggiunta durante il processo di *reforming* porta ad un miglioramento delle prestazioni del ciclo come visto nel cap.2.

Lo scopo di questo studio e' appunto verificare se l'acqua presente nella miscela riformata possa inficiare le caratteristiche del combustibile e fino a che punto sia ragionevole aggiungere acqua nel *reforming* alla ricerca di un incremento delle prestazioni.

Per studiare il tempo di ritardo di ignizione e' stato costruito, con l'ausilio dell'analisi di sensitivita', a partire dal meccanismo di cinetica chimica dettagliato di Miller e Bowman [44] un meccanismo di cinetica chimica per le miscele riformate in aria. E' stato inoltre definito un meccanismo di cinetica chimica per il metano ed il metanolo operanti in condizioni di combustione "magra".

Le simulazioni indicano che il tempo di ritardo di ignizione per le miscele di *reforming* del metanolo per diversi valori del rapporto acqua/metanolo (n) aggiunto nel *reformer* e' fino a due ordini di grandezza inferiore rispetto al tempo di induzione calcolato per il metano nelle stesse condizioni di pressione e temperatura iniziali.

Utilizzando lo stesso meccanismo sono state calcolate le emissioni di ossidi di azoto ($NO_x = NO + NO_2$) del monossido di carbonio e del N_2O. Tale studio seppure preliminare, viste le semplificazioni effettuate (e' puramente un studio di cinetica chimica), indica come le miscele di *reforming* del metanolo possano produrre minori emissioni di NO_x rispetto al metano e al metanolo non riformato.

Di contro le emissioni previste di CO sono risultate leggermente superiori rispetto alle stesse prodotte dai combustibili tradizionali.

L'analisi mette inoltre in evidenza l'importanza delle emissioni di N_2O che in condizioni di combustione premiscelata magra, alta pressione e bassa temperatura di ingresso in turbina sono risultate superiori alle emissioni di NO_x.

9.7 Lo studio della combustione turbolenta e delle emissioni per i combustibili da *reforming* del metanolo

Nel capitolo 8 e' stata simulata la combustione secondo l'ipotesi di regime di combustione turbolenta non-premiscelata delle miscele prodotte dal *reforming* del metanolo. Sono state inoltre predette le emissioni di NO_x e CO e sono state confrontate con quelle ottenute per la combustione del metano e del metanolo non riformato nelle stesse condizioni.

E' stata ipotizzata una geometria della camera di combustione a partire dal disegno del combustore sperimentale simulato nel cap.5.

Per rendere il confronto tra i vari combustibili significativo si e' scelto di mantenere la configurazione geometrica praticamente inalterata in tutti i casi (vedi fig.8.1) ed avere una portata volumica di aria costante. La portata di combustibile e' stata determinata fissando la temperatura media in uscita dal combustore pari in tutti i casi a 1373 K, un valore tipico delle turbine a gas industriali.

La combustione e' stata studiata a due livelli di pressione distinti: 10 bar e 30 bar per rappresentare rispettivamente le turbine a gas di tipo "heavy-duty" di media tecnologia e quelle di derivazione aeronautica di piu' recente tecnologia.

Lo studio mostra che le emissioni di NO_x dei combustibili riformati possono essere teoricamente molto inferiori rispetto a quelle che si formano dalla combustione del metano o del metanolo non riformato. Queste osservazioni sono valide anche se si confrontano le concentrazioni delle specie inquinanti "pesate" con il contenuto energetico del combustibile. Si deve infatti tenere conto del minore contenuto energetico dei combustibili riformati rispetto al metanolo e al metano.

Se durante il *reforming* si aumenta la quantita' di acqua aggiunta le emissioni di NO_x diminuiscono drasticamente: per $n = 2$ (n e' il rapporto molare acqua-metanolo) la concentrazione di ossidi di azoto allo scarico per unita' di energia del combustibile e' circa un ordine di grandezza inferiore rispetto al caso con $n = 1$.

L'analisi critica dei risultati numerici rivela che la differente produzione di NO_x nei combustibili in oggetto e' principalmente causa della diversa distribuzione delle temperature nel combustore. Il termine di produzione dell'ossido di azoto dipende infatti esponenzialmente dalla temperatura. Le temperature calcolate nel combustore alimentato con il combustibili riformati sono inferiori rispetto a quelle rilevate nelle camere di combustione e tale differenza aumenta all'aumentare del rapporto n. Le temperature massime alla pressione di 10 *bar* per la combustione della miscela con $n = 1$, del metanolo e del metano non differiscono in maniera sostanziale ma dall'esame delle isolinee della temperatura si evince che la porzione del combustore interessata dalle alte temperature cresce passando dalla miscela riformata con $n = 1$ al metanolo e al metano con un conseguente aumento della produzione di NO_x

Esaminando le concentrazioni di ossido di carbonio predette nella sezione di uscita del combustore si potrebbero ripetere le considerazioni fatte nello studio degli ossidi di azoto: le miscele gassose ottenute dal *reforming* del metanolo generano meno CO di quello emesso dal metanolo e soprattutto dal metano; all'aumentare dell'acqua aggiunta nel processo di *reforming* le emissioni diminuiscono ulteriormente. Le differenze riscontrate tra i diversi combustibili e le basse concentrazioni di CO in uscita rispetto ai casi reali indicano pero' che il modello numerico utilizzato possa non essere adeguato per lo studio delle emissioni di CO.

Il CO e' stato infatti calcolato con un modello in equilibrio termochimico ed e' noto che la cinetica del CO, soprattutto alle basse temperature, e' generalmente piu' lenta delle altre reazioni per cui l'ipotesi di equilibrio non e' rigorosamente verificata.

E' noto inoltre che i modelli all'equilibrio tendono a sottostimare la presenza di CO nelle zone "povere" della fiamma ed a sovrastimarla nella parte "ricca".

9.8 Raccomandazioni per il proseguimento del lavoro

La ricerca svolta durante il lavoro di questo Dottorato di Ricerca puo' essere proseguita e approfondita con lo sviluppo dei seguenti punti:

- occorre supportare i risultati numerici sulle caratteristiche della combustione e le emissioni delle miscele ottenute dal *reforming* del metanolo con analisi sperimentali;

- per poter meglio predire le emissioni di CO si rende necessario lo sviluppo di meccanismi ridotti di cinetica chimica a piu' di un passo in modo tale da tenere in conto la velocita' di formazione/distruzione del CO. Successivamente occorre adottare ipotesi o algoritmi che consentano, visto il conseguente aumento del numero di variabili dipendenti dalla chimica, di ridurre comunque le dimensione della tabella che rappresenta il meccanismo ridotto , o, in alternativa, abbandonare il modello di *pdf* di forma presunta ed adottare il metodo del'equazione di trasporto per la *pdf* (molto oneroso dal punto di vista computazionale).

Bibliografia

[1] Amphlett, J.C., Mann, R.F., and Weir, R.D., 1988, “Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 3: Kinetics of methanol decomposition using C18HC Catalyst”, *The Canadian Jour. of Chem. Eng.*, 66 1988.

[2] Bahar, Sabla, P.E., Vinson, J.W, “Small Industrial Gas Turbine Combustor Performance With Low BTU Gas Fuels”, ASME paper, 85-GT-125, 1985.

[3] Baulch, D.L., Warnatz, J. et al, “Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement 1”, *Combustion and Flame*, 98, pp.59-79, 1994.

[4] V. Bellucci, L. Maciocco, V. Risalvato, ”Development of a Turbulent Combustion Code for Industrial Applications” Internal Report, CRS4-Tech-Rep 97/16, February 1997.

[5] Biagioli F. Modellistica della Combustione Turbolenta con Metodi *pdf*, Tesi di Dottorato di Ricerca in Meccanica Teorica e Applicata VII Ciclo, Universita' degli Studi La Sapienza - Roma, 1995.

[6] Biagioli, F. and Bruno, C., ”Finite-Rate Kinetics and *pdf* Effects in Turbulent Combustion Modeling for High Speed Propulsion”, Paper AIAA 93-4301, presented at the 29^{th} *AIAA/ASME/SAE Joint Propulsion Meeting*, Monterey, California, 1993.

[7] Bowman, C.T., “Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: technology driven by regulation”, 24^{th} *Symposium on Combustion. The Combustion Institute*, pp. 859-878, 1992.

[8] Carapellucci R., Risalvato V., Bruno C., Cau G, ”Performance and Emissions of CRGT Power Generation System with Reformed Methanol”, *Proceedings, 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Washington D.C, August 11-16, Vol.II, pp.707-712, 1996.

[9] Cau, G., Carapellucci, R., Cocco, D. ”Integrated coal gasification and methanol synthesis power plants. Part I. Assessment of the coal-to -methanol conversion

process", *Twelfth Annual International Pittsburgh Coal Conference* Pittsburgh, Pennsylvania, September 11-15, 1995.

[10] Carapellucci, R, Cau, G., Cipollone, R., "Improving gas turbine system performances trough waste-heat reformed methanol fueling", 2nd Inter. Conference Energy and Environment towards the year 2000, Capri June 3-5 1993.

[11] Carapellucci, R, Cau, G., Cipollone, R., "Capabilities of internal heat-recovery for increasing efficiency of gas turbine power plants", 1993 Asme Cogen Turbo Power, Bournemounth, September 21-23, 1993.

[12] Carapellucci, R., Cau, "Characteristics of the heat-recovery methanol CRGT power generation system", 1994 Asme Cogen Turbo Power, Portland, 25-27 October, 1994.

[13] Carapellucci, R, Cau, G., Cipollone, R., "Performances of Gas Turbine Power Plants with unconventional waste-heat recovery", Third Italian/British Workshop on Heat Engines, Florence, 8-10 October 1992.

[14] Carapellucci, R, Cau, G., Cipollone, R., " Considerazioni sugli Impianti di Turbine a Gas con recupero Chimico dell'energia termica allo scarico", Impiantistica italiana 5/1992.

[15] Carapellucci, R., and Cau, G., "Un sistema di simulazione modulare per la valutazione delle prestazioni dei sistemi energetici", *VI Convegno Gruppi combinati: prospettive tecniche ed economiche*, Genova, Italy, Novembre 12-13, 1992.

[16] Correa, S. M., Drake, M.C. et al., " Prediction and Measurement of a non Equilibrium Turbulent Diffusion Flame", 20^{th} *Symposium on Combustion. The Combustion Institute*, pp. 337-343, 1984.

[17] Correa, S. M., Gulati, A., " Measurement and Modeling of a Bluff Body Stabilized Flame", *Combustion and Flame* n.89, pp.195-213, 1992.

[18] Correa, S. M., Pope, S.B, "Comparison of a Monte Carlo PDF/Finite-Volume Mean Flow Model with Bluff-Body Raman Data", 24^{th} *Symposium on Combustion. The Combustion Institute*, 1992, pp 279-285.

[19] Dignon J., Hameed, S. *Journal of Air Pollution Control Assoc.* vol.39, pag.180, 1989.

[20] M.C. Drake, S.M. Correa, R.W. Pitz, W. Shyy, and C.P. Fenimore, "Superequilibrium and Thermal Nitric Oxide Formation in Turbulent Diffusion Flames", Combustion and Flame, 69, pp. 347-365, 1987.

[21] Eubank, C.S., Rabinowitz, M.J., Gardiner, W.C., Jr., and Zellner, R.E., "Shock-Initiated Ignition of Natural Gas-Air Mixtures," 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1981, pp.1767-1774.

[22] Fujimoto, S., Ishihara, H., and Tsuruno, S., “A study on a steam reformer for methanol”, *JSME Inter. Jour.*, 30, 267, pp. 1437-42, 1987.

[23] D. Golby, UserGuide to Tanit Version 3.7, PAC report PAC/TAN/R26 August 1997.

[24] Golovitchev, V.I., *KINETICS code documentation*, (in Russian), Novosibirsk, 1990.

[25] Golovitchev, V.I., Pilia, M.L. and Bruno, C., “Autoignition of Methane Mixtures: the effect of Hydrogen Peroxide”, *Journal of Propulsion and Power*, vol.12, n.4, p.699, 1996.

[26] Gordon, S, Mc Bride, B. J., A computer Program for Calculation of Chemical Equilibrium Composition Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, 1976.

[27] Gran, I. R., Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Chemical Kinetics in Turbulent Combustion, PhD Thesis, Institute of Mechanics and Fluidynamics of Trondheim, May 1994.

[28] Karpuk, M.E., and Shell, D.J., “Testing of a small combustion turbine burning reformed methanol”, *International Symposium on Alcohol Fuels Technology*, Ottawa, Ontario, Canada, 1984.

[29] Kelsall, J.I., Smith., M.A, Cannon, M.F., “Low Emissions Combustor Development for an Industrial Gas Turbine to Utilize LCV Fuel Gas”, *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, vol. 116, p.559, 1994.

[30] Kesser, K. F., Hoffman, M. A., Baughhn, J. W., ”Analysis of a Basic Chemically Recuperated Gas Turbine Power Plant”, *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, vol. 116, p.227, 1994.

[31] Kramlich, J.C. and Linak, W. P., “Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere and in Combustion and Industrial Systems”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 20, pp. 149-202, 1994.

[32] Janicka, J., Kollman, W., “A two-variables formalism for the treatment of chemical reactions in turbulent H_2-Air diffusion flames”, 17^{th} *Symposium on Combustion. The Combustion Institute*. Pittsburgh, pp 421-430, 1978.

[33] J.J.J. Louis, On Turbulent Combustion of Coal Gas, PhD thesis, University of Twente (Laboratory of Thermal Engineering), The Netherlands, 1997.

[34] G. Lozza, E. Macchi and P.M. Pello’, ”Thermodynamic and economic analysis of CAES plants”, *1987 Tokyo Gas Turbine Congress*, Voll.III, 305-312, 1987.

[35] P.A. Libby, F.A. Williams., *Turbulent Reacting Flow*, Academic Press, New York, 1994.

[36] Lutz, A. E., Kee, R.J, and Miller, J.A., "SENKIN: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis", Sandia National Laboratories. Report SAND87-8248. October 1988.

[37] Lutz, A. E., Kee, R.J, and Miller, J.A., "CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics." Sandia National Laboratories. Report SAND89-8009, March 1991.

[38] Maas, U., Pope, S.B., "Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low Dimensional Manifolds in Composition Space", *Combustion and Flame*, n. 88 pp 239-264, 1992.

[39] Maciocco L., "C^3 USER Manual", Internal Report, CRS4, CRS4-TECH-REP-96/40, 1996.

[40] Maciocco L., Risalvato V., "CHEMFLD Technical Report and User Manual", Internal Report, CRS4, CRS4-TECH-REP-97/71, 1997.

[41] Maciocco L., Zimont, Z.L., "Test of the TFC combustion model on high velocity premixed CH_4-AIR combustion in a channel", *Proceedings of the 20th Italian Combustion Meeting*, X-2.1, X-2.4, Chia, Italy, 2-5July , 1997.

[42] Meier, J. G., Hung, W.S.Y., Sood, V.M., "Development and Application of Industrial Gas Turbines for Medium-BTU Gaseous Fuels", *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, vol. 108, p.182, January 1986.

[43] Mellor, A., M., *Design of Modern Turbine Combustors*, Academic Press, 1990.

[44] Miller, J.A., Bowman, C.T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol.15, 1989, pp.287-338.

[45] Monat et al.," Shock Tube Determination of the Rate Coefficient for the Reaction $N_2 + O = NO + N$", 17^{th} *Symposium on Combustion. The Combustion Institute.* Pittsburgh, pp. 543-552, 1978.

[46] Norris, A.T., The Application of PDF Methods to Piloted Diffusion Flames, PhD Thesis, Cornell University, May 1993.

[47] Peeters, T., Roekaerts, D., Hoogendoorn, C. J., Modelling of turbulent nonpremixed flames, Part.1 Technical Report, J.M. Burgers Centre for Fluid Mechanics Delft University of Technology, The Netherlands, January 1995.

[48] Peeters, T., Roekaerts, D., Hoogendoorn, C. J., Modelling of turbulent nonpremixed flames, Part.4 Technical Report, J.M. Burgers Centre for Fluid Mechanics Delft University of Technology, The Netherlands, January 1995.

[49] Pope, S.B., “PDF Methods for Turbulent Reactive Flows”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 11, pp 119-192, 1985.

[50] R. Piessens, E. DeDoncker-Kapenga, C. Uberhuber, D. Kahaner, Quadpack: a Subroutine Package for Automatic Integration, *Springer Verlag Series in Computational Mathematics* v.1, 515.43/Q1S 100394Z, 1983.

[51] Risalvato V., Cau G., Bruno C. ”Combustion Characteristics of Reformed Methanol Fuels in Chemically Recuperated Gas Turbine”, *Proceedings, 1995 Yokohama International Gas Turbine Congress*, Vol.II pp.367-373, 1995.

[52] V.Risalvato, V.Bellucci ”Coaxial Jet Flame simulated using Adaptive Look-up table for Termochemical Properties” *Proceedings of the 20th Italian Combustion Meeting*, III-8.1, III-8.4, Chia, Italy, 2-5July , 1997.

[53] Sabla, P.E., Kutzko, G. G., “Combustion Characteristics of the GE LM2500 Combustor With Hydrogen-Carbon Monoxide-Based Low BTU Fuels”, ASME paper, 85-GT-179, 1985.

[54] “Ambiente e Salute in Italia”, Centro Europeo Ambiente e Salute dell’Oms, Divisione Roma, Il Pensiero Scientifico Editore, 1997.

[55] Santacesaria, E., and Carrà, S., “Cinetica dello steam reforming del metanolo”, *La rivista dei combustibili*, XXXII, 7-8, pp. 227-232, 1978.

[56] Sloss, L. L., “Emissions from Coal combustion,”, IEARCR/36, IEA Coal Research, London 1991.

[57] H.K. Versteeg and W. Malasekera, *An introduction to Computational Fluid Dynamics*, Longman, Edinburgh Gate (UK), 1995.

[58] Yamada, I. Nagaya, K. and Inoue Y., 1995, “Demonstration Tests on Reformed Methanol Gas-Turbine Power Generation Systems”, *Proceedings, 1995 Yokohama International Gas Turbine Congress*, Vol.III, pp. 243-250, 1995.

[59] Yuasa, S., Shigeta, M., Minakawa, K. and Nishida K., “Combustion Performance of Lean Premixed Type Combustors for a Hydrogen-Fueled Micro Gas Turbine”, *Proceedings, 1995 Yokohama International Gas Turbine Congress*, Vol.II, pp. 347-352, 1995.

[60] Warnatz, J., *Combustion Science and Technology*, vol. 57, pp. 89-94, 1988.

[61] Warnatz, J., ”Rate coefficients in the C/H/O system”, Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Jr., Springer-Verlag,NY, p. 197, 1984.

[62] Warnatz J., Mass U., Dibble R.W., *Combustion*, Springer-Verlag, Berlin, 1996

[63] Westbrook, C. K., Dryer, F.L., "Simplified Reaction Mechanism for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames", *Combustion Science and Technology*, vol. 27, pp.31-43, 1981.

[64] Woodley, N. H., Nordman, D.A et al., "Reformed alcohol fuels for Combustion Turbines: Technical end Economic feasibility assessment", SERI/TR 11290-1, April 1982.

Appendice A

Analisi dello scambio termico in una camera di combustione di turbina a gas

A.1 Generalita'

Nelle moderne camere di combustione (CC) i prodotti della combustione raggiungono picchi di temperatura di circa 2400 K, per proteggere i componenti della CC, si utilizza aria di raffreddamento. Quest'aria viene introdotta attraverso fessure ricavate sui *liners* (sottili gusci di metallo che si estendono dal *dome* all'ingresso in turbina).

A.2 Procedimento per il calcolo del calore trasmesso dai gas caldi all'aria di raffreddamento

Il procedimento seguito per il calcolo del calore trasmesso dai gas caldi all'aria di raffreddamento e' quello adottato da Mellor [43] di cui si riportano le assunzioni fondamentali.

Noti i parametri termodinamici dei flussi interni alla CC, scelto il fluido refrigerante e la geometria della CC si possono determinare con una analisi monodimensionale le temperature di parete del *liner* in una data sezione della CC e quindi il calore trasmesso dai gas caldi al fluido refrigerante.

In una analisi monodimensionale si suppone che calore trasmesso assialmente e circonferenzialmente (in una CC cilindrica in cui i gas si muovono in direzione assiale) sia trascurabile rispetto a quello scambiato radialmente. Un' altra semplificazione e' che lo spessore della parete del *liner* sia piccolo rispetto al raggio di curvatura della stessa.

Sulla base di queste considerazioni si puo' ammettere che il flusso di calore scambiato dai prodotti di combustione per convezione $(Q/A)_{hF}$ e per irraggiamento $(Q/A)_{RF}$ con la parete interna del *liner*, il flusso di calore trasmesso per conduzione $(Q/A)_{KL}$ attraverso le pareti del *liner*, il flusso di calore scambiato per convezione tra la parete esterna del *liner* e l'aria di raffreddamento $(Q/A)_{hB}$ piu' quello trasmesso per irraggiamento dal *liner* alla parete interna della CC $(Q/A)_{RB}$ sono uguali, cioe:

$$(Q/A)_{hF} + (Q/A)_{RF} = (Q/A)_{KL} = (Q/A)_{hB} + (Q/A)_{RB}$$

Lo schema elementare dello scambio di calore attraverso il *liner* e' visualizzato nella Fig. A [43].

A.2.1 Analisi dei risultati

Si e' considerata una CC cilindrica con un diametro interno (secondo la nomenclatura di Fig.B) $H_D = 30cm$ e lunghezza L=65 cm che utilizza metano come combustibile e aria come ossidante introdotta alla pressione $P_3 = 10bar$ (pressione normalmente utilizzata negli impianti per la produzione di energia elettrica) e alla temperatura $T_3 = 590K$, ottenuta con una compressione isoentropica dell'aria da 1 a 10 bar, temperatura dei prodotti di combustione $T_g = 2000K$ pressione $P_3 = 10bar$ e velocita' $V_f = 25m/s$.
La altezza di passaggio dell'aria H_p e la velocita' dell'aria di passaggio V_p sono state ricavate fissando la portata dell'aria di raffreddamento per unita' di superficie e di pressione pari a $0.75Kg/(sm^2atm)$. In questo caso si e' considerato $H_p = 2.4cm$ e $V_p = 31m/s$. I dati relativi alla viscosita',conduttivita' ed emissivita' dei flussi e delle superfici sono stati ricavati dalle tabelle di *Principi di trasmissione del calore. F. KREITH, pp.626-634.*
Per un tale modello si sono calcolate, ad una distanza $\mathbf{x = 4cm}$ a valle di una fessura di raffreddamento, le temperature di parete lato aria (T_{LB}) ed lato gas caldi (T_{LF}):

$T_{LB} = 886.7K$ e $T_{LF} = 898K$

valori che sono in accordo con i dati sperimentali. Si calcola quindi il flusso di calore trasmesso per unita' di superficie dal gas all'aria attraverso il *liner* (Q/A).

$(Q/A) = 0.1887MW/m^2$

La potenza asportata globalmente dall'aria e' uguale a (Q/A) moltiplicato la superficie totale del *liner*:

$P_{asp} = 0.116MW$

La potenza termica P_t ricavabile da un tale combustore si e' ottenuta moltiplicando la portata massica di aria ma per il potere calorifico del combustibile Hi (Hi=50 MJ/kg per il metano) e dividendo per il rapporto massa aria/massa combustibile (ma/mf). Supposto ma/mf=40:

$P_t = 13.5MW$
Il flusso di calore asportato dall'aria e' quindi il **0.86%** di quello totale.

Si e' ripetuto il calcolo per determinare le temperature di parete ad una distanza **x=6cm**.
Si ottiene:
$T_{LB} = 933K$ e $T_{LF} = 946K$
Le temperature calcolate sono ovviamente maggiori di quelle ricavate precedentemente perche' stiamo considerando una sezione della CC piu' lontana dal foro di ingresso dell'aria fresca.
Analogamente al caso precedente si ricava:
$(Q/A) = 0.2171MW/m^2$
$P_{asp} = 0.133MW$
Il flusso di calore asportato dall'aria e' quindi il **0.99** di quello totale.

Si e' ripetuto il calcolo per determinare le temperature di parete ad una distanza **x=2cm**.
Si ottiene:
$T_{LB} = 874K$ e $T_{LF} = 885K$
$(Q/A) = 0.1837MW/m^2$
$P_{asp} = 0.113MW$
Il flusso di calore asportato dall'aria e' quindi il **0.83** di quello totale.

Variazione della temperatura dei gas caldi

Nelle fiamme di diffusione il campo di temperatura si presenta non uniforme all'interno della CC
Di seguito e' riportato il calcolo del flusso di calore asportato (nella sezione a x=4cm) assumendo due diversi valori della temperatura media in CC
I risultati mostrano che non c'e' una grossa influenza della temperatura media sulla dissipazione di calore alla parete.

Per $Tg = 1900K$
$T_{LB} = 843K$ e $T_{LF} = 853K$
$(Q/A) = 0.167MW/m^2$
$P_{asp} = 0.102MW$
Il flusso di calore asportato dall'aria e' quindi il **0.76%** di quello totale.

Per $Tg = 2100K$
$T_{LB} = 914K$ e $T_{LF} = 926K$
$(Q/A) = 0.2MW/m^2$
$P_{asp} = 0.123MW$
Il flusso di calore asportato dall'aria e' quindi il **0.91%** di quello totale.

Variazione della pressione

Se si assume una pressione dell'aria in ingresso di 15 bar la temperatura dell'aria sara' T3=640 K e, mantenendo invariata la geometria della CC si assumera' una velocita' di passaggio dell'aria Vp=35m/s per soddisfare la condizione portata di raffreddamento per unita' di superficie e pressione costante.
Si ottiene:

$T_{LB} = 918K$ e $T_{LF} = 934K$
$(Q/A) = 0.267MW/m^2$
$P_{asp} = 0.164MW$

La potenza termica ottenibile e':

$P_t = 17.9MW$

Il flusso di calore asportato dall'aria e' quindi il **0.92%** di quello totale.

Variazione delle dimensioni della CC

E' stato calcolato il flusso di calore trasmesso dai gas caldi all'aria di raffreddamento per CC di diverse dimensioni mantenendo il rapporto lunghezza diametro pari a 2. Sono state fatte le ipotesi del primo caso (P=10 bar T3=590K e Tg=2000K). La velocita' di passaggio dell' aria e l' altezza di passaggio dell'aria sono state variate per soddisfare la condizione di portata di aria refrigerante per unita' di pressione e di superficie costante.

Per $Hd = 20cm$

$(Q/A) = 0.184MW/m^2$
$P_t = 6MW$
$P_{asp} = 0.0462MW$ cioe' circa lo 0.77% della potenza termica.

Per $Hd = 15cm$

$(Q/A) = 0.167MW/m^2$
$P_t = 3.37MW$
$P_{asp} = 0.0236MW$ cioe' circa lo 0.7% della potenza termica.

Per $Hd = 10cm$

$(Q/A) = 0.134MW/m^2$
$P_t = 1.2MW$
$P_{asp} = 0.00842MW$ cioe' circa lo 0.7% della potenza termica.

A.3 Conclusioni

Sulla base dei risultati ottenuti si puo' concludere che il flusso di calore trasmesso dai prodotti della combustione di una miscela metano-aria in una CC per Turbina a Gas all'aria di raffreddamento e' circa l'1% della potenza termica del combustore. I calcoli mostrano che questo valore non varia in maniera considerevole al variare delle dimensioni della CC, della pressione e della temperatura dei gas caldi. Si tenga conto, inoltre che questo calore non e' completamente dissipato poiche' l'aria di raffreddamento viene gradualmente immessa nella CC per la diluizione dei gas caldi provenienti dalla zona primaria. Solo una parte del calore asportato dall'aria viene trasmesso alla parete del combustore e disperso all'esterno. L'effetto di questo calore perso su quantita' come temperatura e specie chimiche all'interno della CC consistera' quindi in variazioni non superiori all'1%. Questa variazione e' senz'altro irrilevante rispetto a quella che deriva dal non modellare l'effetto delle fluttuazioni turbolente sulle proprieta' termochimiche del gas.

Calcoli effettuati [6], mediante modelli avanzati di combustione in grado di tenere conto dell'interazione chimica-turbolenza hanno evidenziato un notevole miglioramento delle predizioni di temperatura rispetto a modelli che di tale importante interazione non tengono conto.