

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA

Scuola di Ingegneria e Architettura

- Sede di Forlì -

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

Classe: LM-33

Tesi di Laurea in Sistemi energetici LM

IMPLEMENTAZIONE DI UNA
METODOLOGIA BASATA SULLA
CHIMICA CINETICA ESTESA TABULATA
PER LA SIMULAZIONE
DELL'INSORGENZA E
DELL'EVOLUZIONE DELLA
DETONAZIONE NEI MOTORI AD
ACCENSIONE COMANDATA

Candidato:

Giovanni PADOVANI

Relatore:

Ing. Stefania Falfari

Correlatori:

Chiar.mo prof. Davide Moro

Ill.mo prof. Gian Marco Bianchi

Ing. Claudio Forte

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

Ai miei genitori

*Il più grande rischio per la maggior parte di noi
non sta nel fissare un obiettivo troppo alto
e non riuscire a raggiungerlo
ma nello stabilirne uno troppo basso per ottenerlo.*
[M. BUONARROTI]

Sommario

L'analisi accurata del processo di combustione è un aspetto sempre più influente nello sviluppo di un motore a combustione interna. In particolare il fenomeno della detonazione pone dei limiti sull'efficienza dei motori ad accensione comandata. Il rapporto di compressione è limitato in fase di progettazione dello sviluppo motore, lasciando al controllo dell'anticipo di accensione il compito di ridurre le problematiche di una combustione anomala.

Nella seguente tesi si vuole implementare una metodologia per la valutazione dell'insorgere e dello sviluppo della detonazione in base alle condizioni di funzionamento del motore per differenti miscele di combustibili. Il metodo consiste nell'affiancare la cinetica chimica tabulata al risolutore CFD, KIVA-3.

La cinetica chimica permette di determinare la velocità di reazione per differenti specie durante l'ossidazione a partire da precise condizioni ambiente. Il solutore CFD potrebbe risolvere questo tipo di problema ma utilizzare dei modelli con più reazioni chimiche richiede dei tempi di simulazioni troppo elevati. La cinetica chimica tabulata consiste nella determinazione ed estrapolazione dei dati relativi all'evoluzione della detonazione utilizzando schemi cinetici con centinaia o migliaia di reazioni. In seguito alla determinazione della miscela desiderata sono state eseguite delle simulazioni utilizzando il solutore Cantera per la determinazione dell'evoluzione dell'ossigeno. È stata scelta questa grandezza come indicatore del progresso della detonazione poiché fornisce un'indicazione sullo stato di avanzamento delle reazioni. Successivamente i dati ricavati sono stati forniti al solutore CFD, tramite il quale sono state effettuate delle simulazioni per verificare i risultati ottenuti nella valutazione del comportamento di un motore ad alte prestazioni.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Dr. Andrea Comandini per la grande disponibilità, la cortesia dimostratami e per tutto il materiale fornitomi durante la prima fase di questo lavoro.

Un sentito ringraziamento alla mia famiglia che, con il loro incrollabile sostegno morale ed economico mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo. In particolare mio fratello Leonardo per i suoi validi e pronti aiuti in campo chimico.

Vorrei ringraziare immensamente la mia ragazza, Lucia, per essermi sempre stata vicino, anche nei momenti più difficili e per avermi aiutato ad affrontare questi anni in modo più sereno.

Vorrei ringraziare i miei compagni di studi, Maio e Chino, grazie ai quali la preparazione agli esami risultava più spensierata.

Vorrei ringraziare tutti i miei colleghi che all'invito "Serata al capanno??" sono sempre stati presenti ed hanno reso questi momenti uno svago dallo studio.

Vorrei ringraziare il mio amico Tony che anche se non ci frequentiamo abitualmente, le serate con lui un "trono di spade".

Vorrei ringraziare il mio amico Riccardo per le chiacchiere lo scambio di idee e la sua costante presenza.

Un ultimo ringraziamento va alla mia più fedele compagnia durante i momenti di studio: Parsifal.

Indice

Sommario	i
Ringraziamenti	ii
1 Il fenomeno della detonazione	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Combustione e detonazione nei motori ad accensione comandata . . .	2
1.3 Fattori che influenzano la detonazione	3
1.4 Detonazione	4
1.4.1 Autoaccensione della miscela	4
1.4.2 Detonazione	6
1.4.3 Accensione della superficie	6
1.4.4 Chimica dell'autoaccensione	6
2 Combustibile	11
2.1 Numero di ottani	11
2.2 Surrogati	14
2.3 Miscele	16
2.3.1 Criterio di determinazione	18
2.3.2 Determinazione di surrogati	19
3 Autoaccensione	21
3.1 Processo di accensione	21
3.2 Analisi di Semenov dell'esplosione termica	21
3.3 Analisi di Frank-Kamenetskii dell'esplosione termica	23
3.4 Limiti di accensione	24
3.5 Tempo di autoaccensione	27
3.6 Energia minima di accensione	28
3.7 Accensione comandata	29
3.8 Determinazione dei tempi di accensione	31
3.8.1 Shock Tube	32

3.8.2	Rapid Compression Machines	33
4	Cinetica chimica	35
4.1	Cos'è la cinetica chimica	35
4.2	Reazioni elementari	35
4.3	Leggi cinetiche e velocità di reazione	37
4.4	Velocità di avanzamento diretta e inversa	38
4.5	Dipendenza della velocità di avanzamento dalla temperatura	39
4.6	Dipendenza della velocità di avanzamento dalla pressione	41
4.7	Modelli cinetici	45
4.7.1	Layout del modello cinetico	46
5	Cantera	49
5.1	Descrizione matematica del sistema di equazioni	52
5.1.1	Equazioni di governo	52
5.2	Equazioni ridotte	58
5.3	Metodi numerici	60
5.3.1	Soluzioni di problemi stiff	61
5.4	Importazione Modelli	61
5.5	Metodi risolutivi Cantera	63
5.5.1	Metodo ODE	63
5.5.2	Metodo Reactor	67
6	Validazione metodo Cantera	70
6.1	Modelli cinetici analizzati	70
6.1.1	Modello TRF	70
6.1.2	Modello LLNL	71
6.1.3	Modello di Andrae a 5 specie	72
6.1.4	Modello di Zhong a 5 specie	72
6.2	Lettura Modelli	73
6.3	Definizione del tempo di accensione	73
6.4	Validazione Metodo	74
6.4.1	Determinazione Miscela	74
6.4.2	Determinazione tempo di autoaccensione	76
6.4.3	Risultati	76
6.5	Modifica del modello LLNL	81
7	Caratterizzazione detonazione	82
7.1	Introduzione	82
7.2	Cinetica chimica tabulata	83
7.3	Simulazioni	84

7.3.1	Trasformazioni PTV costante	84
7.3.2	Trasformazione a volume costante	86
7.4	Manipolazione dati	92
7.4.1	Tempo di autoaccensione per le simulazioni	93
7.4.2	Determinazione fine combustione	96
7.4.3	Estrapolazione velocità combustione	96
7.4.4	Modifica formato dei dati	100
8	Analisi prestazioni motore	104
8.1	LLNLmod-Cprog=0.35	106
8.1.1	Mono spark	108
8.1.2	Twin spark	110
8.2	LLNLmod-Cprog=0.05	112
8.2.1	Mono spark	114
8.2.2	Twin spark	116
8.3	Andrae 5-Cprog=0.35	118
8.3.1	Mono spark	120
8.3.2	Twin spark	122
8.4	Andrae 5-Cprog=0.05	124
8.4.1	Mono spark	126
8.4.2	Twin spark	128
8.5	Andrae-Cprog=0.35	130
8.5.1	Mono spark	130
8.5.2	Twin spark	131
8.6	Andrae-Cprog=0.05	132
8.6.1	Mono spark	132
8.6.2	Twin spark	133
9	Conclusioni	134
A	Stechiometria	136
	Bibliografia	139

Elenco delle tabelle

2.1	Caratteristiche fisiche dell'eptano e dell'isooottano	11
2.2	Composizione famiglie chimiche del combustibile	15
2.3	Massa molare del combustibile ULG95 e dei surrogati proposti	19
2.4	Caratteristiche fisico chimiche del ULG95 e dei surrogati	20
4.1	Parametri Arrhenius reazioni dipendenti pressione	44
4.2	Modello ridotto dell'ossidazione del metano	47
4.3	Dati termici del metano	48
6.1	Composizione surrogati utilizzati nell'articolo LLNL	71
6.2	Composizione surrogati modello Andrae con 5 specie chimiche	72
6.3	Specie chimiche riportate nei modelli	75
7.1	Range valori cinetica chimica tabulata	83
7.2	Combinazione delle simulazioni effettuate	87
7.3	Esempio di dati ottenuti con le simulazioni	89
7.4	Tempo autoaccensione per diverse definizioni di τ	95
A.1	Rapporti di stechiometria per diversi idrocarburi	137

Elenco delle figure

1.1	Confronto tra combustione normale e anormale	2
1.2	Andamento pressione combustione due fasi	8
2.1	Struttura chimica per l'eptano e per l'isooottano	12
2.2	Visualizzatore del numero di ottani	13
2.3	Percentuale elementi presenti nella benzina	15
3.1	Dipendeza del calore dalla temperatura	23
3.2	Tempo autoaccensione miscela O ₂ e H ₂	25
3.3	Limite di autoaccensione per un idrocarburo generico	27
3.4	Andamento esplosione termica	28
3.5	Tempi di autoaccensione per diversi idrocarburi	29
3.6	Sviluppo della fiamma	30
3.7	Confronto tempi autoaccensione RCM e ST	31
3.8	Diagramma dello Shock Tube e propagazione dell'onda di shock	32
3.9	Pressione e OH durante shock	33
3.10	Schema della macchina a compressione rapida	34
3.11	Pressione nella RCM	34
4.1	Variazione concentrazione di A	38
4.2	Diagramma dell'energia per una reazione	40
4.3	Andamento del coefficiente di reazione	41
4.4	Curve fall-off	43
4.5	Dipendenza dalla temperatura velocità reazione	44
5.1	Diagramma di interfaccia del toolbox Cantera	50
5.2	Esempio di reattore	51
5.3	Schema dell'integrazione di un problema stiff	62
5.4	Visualizzazione del reattore	68
6.1	Tempo autoaccensione TRF	77
6.2	Tempo autoaccensione LLNL	79
6.3	Tempo autoaccensione Andrae 5 specie	80
6.4	Tempo autoaccensione Zhong	81
7.1	Evoluzione frazione in massa ossigeno e idrocarburi	90
7.2	Evoluzione temperatura e pressione	91

7.3	Evoluzione ossigeno per diverse temperature	91
7.4	Andamento della Ossigeno e dO2	94
7.5	Punto di fine combustione	97
7.6	Nuova definizione di $C^p = 0.35$	98
7.7	Nuova definizione di $C^p = 0.05$	99
7.8	Schema a blocchi della subroutine per la scrittura del file binario . .	101
7.9	Schema a blocchi KIVA	103
8.1	LLNL-Cprog=0.35, PMI-MFB50 e MAPO-MFB50	106
8.2	LLNL-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	108
8.3	LLNL-Cprog=0.35, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ	110
8.4	LLNL-Cprog=0.05, PMI-MFB50, MAPO-MFB50	112
8.5	LLNL-Cprog=0.05, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	114
8.6	LLNL-Cprog=0.05, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ	116
8.7	Andrae5-Cprog=0.35, PMI-MFB50, MAPO-MFB50	118
8.8	Andrae5-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	120
8.9	Andrae5-Cprog=0.35, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ	122
8.10	Andrae5-Cprog=0.05, PMI-MFB50, MAPO-MFB50	124
8.11	Andrae5-Cprog=0.05, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	126
8.12	Andrae5-Cprog=0.05, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ	128
8.13	Andrae-Cprog=0.35, PMI-MFB50, MAPO-MFB50	130
8.14	Andrae-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	130
8.15	Andrae-Cprog=0.35, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ	131
8.16	Andrae-Cprog=0.05, PMI-MFB50, MAPO-MFB50	132
8.17	Andrae-Cprog=0.05, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	132
8.18	Andrae-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ	133

Capitolo 1

Il fenomeno della detonazione

1.1 Introduzione

I motori ad accensione comandata continuano, ancora oggi, ad essere la più grande risorsa per i veicoli su strada [6]. Tuttavia con la consapevolezza della riduzione della fornitura dei combustibili e dei problemi ambientali, aumentare l'efficienza dei motori è diventato uno degli argomenti principali della ricerca scientifica ed è la guida fondamentale nella progettazione del motore nell'industria dell'*automotive*.

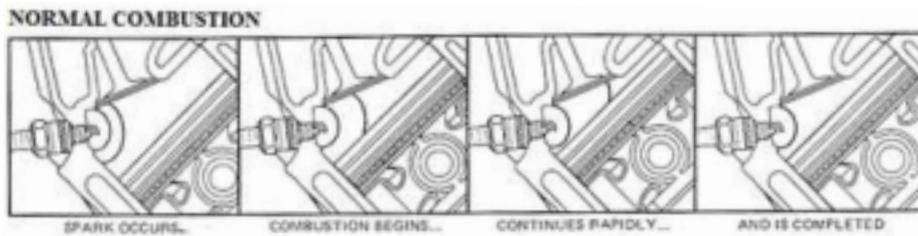
L'efficienza termica di un motore ad accensione comandata può essere incrementata aumentando il rapporto di compressione. Tuttavia questo non può essere aumentato a piacere, poiché oltre un certo valore insorge il problema della detonazione, che incorre quando la miscela aria-benzina, presente all'interno della camera di combustione, raggiunge valori di pressione troppo elevati. Questo fenomeno è un ostacolo durante la progettazione dei motori sovralimentati vista l'elevata sensibilità della detonazione all'aumentare della pressione in aspirazione.

La detonazione è un fenomeno della combustione inaccettabile che causa spiacevoli e indesiderati rumori per i passeggeri dei veicoli ed elevati danni al motore. Si ritiene che la detonazione sia associata all'autoaccensione di una porzione di miscela incombusta prima che questa venga raggiunta dal fronte di fiamma o dalla preaccensione di una porzione di gas incombusto a contatto con la camera di combustione incandescente.

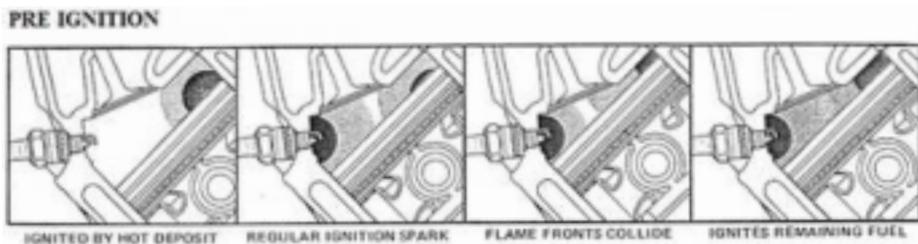
Gli studi sulla detonazione del motore hanno comportato molto lavoro di ricerca, sia dal punto di vista meccanico modificando la geometria della camera di combustione sia dal punto di vista chimico modificando la struttura molecolare del combustibile. Tuttavia la comprensione del fenomeno è ancora limitata dalla inadeguata comprensione dei processi fisici e chimici che portano alla detonazione. Risulta, inoltre, essere una grande sfida andare a caratterizzare il fenomeno a causa della variazione ciclica delle caratteristiche significative della detonazione.

1.2 Combustione e detonazione nei motori ad accensione comandata

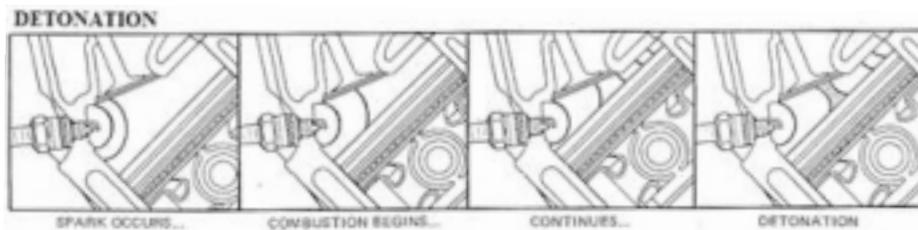
L'inizio della combustione nei motori ad accensione comandata avviene nel momento preciso in cui la candela rilascia una scarica elettrica, subito prima della fine della corsa di compressione. Lo scocco della scintilla genera la fiamma, la quale continua a crescere e si propaga attraverso la miscela di aria-benzina presente nella camera di combustione.



(a) Combustione ottimale



(b) Combustione anomala: dovuta alla superficie incandescente



(c) Combustione anomala: dovuta all'autoaccensione della miscela

Figura 1.1: Confronto tra combustione normale e anomala

L'avanzamento del fronte di fiamma comprime la miscela incombusta. L'azione combinata di questo fenomeno con la compressione che avviene in seguito al moto del pistone, fanno sì che la pressione della miscela aumenti molto velocemente. Quando il composto non ancora raggiunto dalla fiamma giunge a valori di pressione e temperatura critici, si innesca il fenomeno di ossidazione spontanea. Questo

comportamento generalmente viene definito *autoaccensione*.

Nel momento in cui una porzione di miscela auto accende si ha un rapido rilascio di energia con conseguente aumento locale della pressione e temperatura. Nel punto di innesco si sviluppa un'onda di pressione che induce a delle vibrazioni sulla testata del blocco motore che causano un rumore metallico tipico di questo fenomeno, detto anche *battito in testa*. Questo disturbo non è accettabile. In oltre si ha un incremento di temperatura e di pressione che possono portare a seri danni al motore.

1.3 Fattori che influenzano la detonazione

La velocità delle reazioni cineto-chimiche della miscela dipende dalla temperatura, dalla pressione, dalla concentrazione e dalla composizione chimica. Ogni fattore che influenza la temperatura e la pressione incide sugli effetti termodinamici e chimici della miscela. Si riportano di seguito una serie di fattori che risultano importanti in relazione allo sviluppo della detonazione:

- **Fasatura di accensione:** variazione dell'istante nel quale ha inizio la combustione. Ritardando il tempo di innesco si hanno dei bassi valori di pressione, poiché si allontana dal PMS la fase di combustione, mettendo a disposizione un volume più grande per l'espansione del gas. Al contrario, se l'accensione viene anticipata si ha un picco di pressione. La detonazione è più frequente se la fasatura è anticipata perché si raggiungono elevati valori di temperatura della miscela.
- **Rapporto di compressione:** aumentando tale rapporto il volume spazzato dal pistone a pari dimensione della camera di combustione, durante la fase di compressione, diventa più piccolo. Questo porta ad un aumento della pressione dei gas presenti nel cilindro, di conseguenza un aumento del rapporto di compressione aumenta la pressione e la temperatura della miscela.
- **Rapporto aria-benzina:** a diversi valori di AFR (*Air-Fuel Ratio*), la miscela mostra un comportamento diverso. Cambiando il rapporto aria-benzina variano le proprietà termodinamiche, influenzando la velocità di combustione e l'energia rilasciata, che a sua volta incidono sulla pressione e temperatura.
- **Pressione di aspirazione:** elevati valori di pressione in aspirazione forzano una grande quantità di miscela, aria-combustibile, ad entrare nel cilindro. Un'elevata pressione iniziale ed un'elevata efficienza volumetrica fanno sì che la pressione, a fine della fase di compressione, sia maggiore.
- **Ricircolo gas di scarico:** l'uso del ricircolo dei gas di scarico (*Exhaust Gas Recirculation: EGR*) aumenta la capacità termica della miscela riducendo la

temperatura finale. Ciò limita così la tendenza a detonare. In compenso, visto l'elevato numero di specie chimiche reattive presenti nei gas di scarico, queste possono favorire l'autoaccensione per via chimica.

- **Regime:** le reazioni chimiche richiedono del tempo affinché si inneschino. Ad un basso numero di giri, il tempo necessario affinché tutta la miscela bruci potrebbe essere pari o più grande del tempo di reazione, permettendo così che parte del composto ossidi.
- **Miscelazione:** il moto del fluido (turbolenze, swirl e tumble) va a modificare l'omogeneità della miscela, che ha un effetto significativo sul processo di combustione. Locali disomogeneità del composto possono portare ad una combustione incompleta o, in caso contrario, ad una elevata temperatura della zona limitata.
- **Geometria della camera di combustione:** la forma generica della camera di combustione, così come la posizione della candela, interessano l'area frontale della fiamma e la distanza che deve percorrere. Lunghe distanze implicano lunghi tempi di percorrenza aumentando il rischio che la miscela riesca ad auto accendere.
- **Temperatura di aspirazione:** la temperatura alla fine del processo di combustione dipende dal suo valore iniziale. Più è alta la temperatura all'aspirazione, più alta sarà la temperatura alla fine della corsa di compressione aumentando la velocità di reazione delle miscela.

1.4 Detonazione

Le cause della detonazione sono state oggetto di ricerca senza, però, trovare una spiegazione generale.

In letteratura si possono trovare diverse teorie sul fenomeno: **autoaccensione**, **detonazione** e **accensione delle superficie**.

1.4.1 Autoaccensione della miscela

L'autoaccensione nei motori ad accensione comandata è associata ad un alta velocità di reazione e di rilascio energetico. Nella fase di compressione, la miscela è compressa dal moto del pistone e la temperatura aumenta gradualmente fino a che la candela non innesca il composto ad un ben determinato angolo di manovella, prima del Punto Morto Superiore (PMS).

Il gas combusto espande seguendo il fronte di fiamma, di conseguenza i gas incombusti che vi si trovano davanti vengono compressi sia dal pistone sia dalla propagazione della fiamma. Quando inizia la fase di espansione la compressione dovuta al fronte di fiamma viene parzialmente compensata dall'aumento del volume messo a disposizione dei gas. La velocità di avanzamento della fiamma è maggiore di quella del pistone durante la prima parte della fase di espansione. Questo fa sì che i gas incombusti continuino ad essere compressi. Durante la compressione dei gas incombusti, la temperatura e la pressione aumentano gradualmente e le reazioni chimiche che si sviluppano a bassa temperatura per gli idrocarburi iniziano a produrre elementi reattivi che possono portare all'auto innesco quando la temperatura oltrepassa un certo limite. Quando l'autocombustione ha inizio, questa è accompagnata da un veloce rilascio di energia ed un forte aumento di pressione e temperatura. Questo fenomeno è un complesso processo chimico che coinvolge centinaia di reazioni in differenti campi di temperatura.

Modalità di autoaccensione

Studi teorici hanno dimostrato che ci sono diverse modalità di autoaccensione in funzione del gradiente di temperatura nel punto nel quale ha avuto inizio il fenomeno. Essi sono:

- **Deflagrazione:** la chimica dell'autoaccensione si innesca a bassa temperatura ma ha un elevato gradiente di temperatura ($>100 \text{ K mm}^{-1}$). Quando inizia il processo chimico le molecole inizialmente stabili perdono un atomo di idrogeno, diventando così dei radicali. In seguito si ha la deflagrazione e la formazione della fiamma che va a propagarsi attraverso il gas incombusto generando un'onda di pressione debole, la quale si attenua quando si espande nella miscela fresca. La deflagrazione non va a incidere sulla chimica dell'autoaccensione degli altri centri di reazione, inoltre non provoca la detonazione e può essere utile per il completamento della combustione e l'eliminazione degli idrocarburi incombusti.
- **Esplosione termica:** avviene ad alta temperatura ed attorno al punto di reazione si sviluppa un gradiente di temperatura piccolo. In questa modalità le reazioni chimiche procedono ad elevata velocità portando all'accensione simultanea tutta la miscela incombusta. Come risultato dell'elevato rilascio di energia, si genera un'onda di pressione forte ed una moderata detonazione. Tuttavia non vi è alcun legame tra il fronte di pressione e quello di reazione, per cui le onde di pressione non sono sufficientemente forti per creare dei danni al motore.

- **Detonazione in sviluppo:** lo sviluppo della detonazione inizia ad un range di temperature intermedio e presenta un gradiente moderato. Questo fenomeno si chiama detonazione in sviluppo. Il fronte di reazione dell'autoaccensione si propaga ad una velocità prossima a quella del suono e combinandosi con l'onda di pressione si sostengono a vicenda. Questo fenomeno comporta una combustione supersonica con un picco di pressione molto elevato, che, anche se di breve durata, può causare molti danni. Delle tre modalità sopra citate questa è la più dannosa.

1.4.2 Detonazione

A differenza della teoria dell'autoaccensione alcuni ricercatori credevano che una delle maggiori cause della detonazione fosse la velocità di fiamma che raggiungesse valori sonici. Consumando la miscela ad una velocità più elevata rispetto al caso in cui la velocità di combustione fosse normale, arrivando così ad elevati valori di pressione e forti onde di pressione. Questa teoria suggerisce che ogni autoaccensione che incorra nella miscela sia solo una fase intermedia del meccanismo di detonazione. Comunque sia la detonazione completa è difficile che si verifichi nel motore a combustione interna, a causa della mancanza di spazio per lo sviluppo completo.

1.4.3 Accensione della superficie

L'altro fenomeno anormale della combustione è l'accensione della superficie. Questo processo ha origine nell'accensione della miscela a causa del calore generato dalle valvole o dalla candela surriscaldate, da depositi incandescenti di combustibile, oppure da qualsiasi altra zona estremamente calda all'interno della camera di combustione. Spesso questo evento si può innescare da depositi di carbonio.

L'accensione della superficie ha luogo prima che la candela inneschi la miscela. Ciò porta alla formazione di uno o più fronti di fiamma opposti alla direzione del fronte causato dallo starter. Questo processo porta a valori di pressione e temperatura molto più alti rispetto alla combustione normale, perché inizia prima rispetto al caso ottimale e sia perché la combustione potrebbe partire da più punti. Per questi motivi questo fenomeno può portare alla detonazione nel motore.

1.4.4 Chimica dell'autoaccensione

La miscela di gas diventa chimicamente attiva nel momento in cui la compressione ha inizio. In questa fase le reazioni chimiche procedono con velocità di reazioni piuttosto bassa consumando una piccola quantità di combustibile. Quando la pressione o la temperatura eccedono un valore critico, le reazioni della miscela accelerano e

rilasciano una quantità di calore maggiore di quella che la miscela circostante può assorbire, il che porta all'autoaccensione delle altre particelle del composto.

Regime di temperatura Il fenomeno di ossidazione degli idrocarburi presenti nel combustibile è un processo di reazioni chimiche molto complesso, e coinvolge un gran numero di specie e reazioni simultanee, interdipendenti e intermedie. Il processo normalmente ha inizio da un gruppo di reazioni in cui si ha l'eliminazione di un atomo di idrogeno da una molecola di idrocarburo, ottenendo così una particella con elevata reattività: il *radicale*. In seguito si ha una serie di reazioni in cui i radicali reagiscono con i reagenti formando, tra l'altro altri radicali. Le reazioni di propagazione sono caratterizzate dalla produzione di più radicali rispetto a quelli che vengono consumati. Questa viene chiamata catena di reazione ramificata. Questo tipo di catena aumenta il numero di radicali accelerando il processo chimico ed infine si trasformano in prodotti stabili.

L'intero processo chimico si può dividere in tre regimi di temperatura, ognuno dominato da reazioni che sviluppano differenti tipologie di radicali e differenti percorsi di reazione. Naturalmente, la camera di combustione, la temperatura, la pressione e il rapporto aria-benzina influiscono sulla posizione dei confini tra ciascun regime.

- **Regime a bassa temperatura:** durante la fase di compressione la temperatura dei gas incombusti è in un range compreso tra i 450 K e 600 K, all'interno del quale i ratei di reazione sono piuttosto bassi. Grazie alla bassa velocità del pistone durante i primi istanti di questa fase, il tempo di permanenza per la miscela in questo range di temperature è tale per cui iniziano a svilupparsi le prime reazioni e si ha un primo rilascio di energia. Questo fenomeno è molto evidente alle basse velocità.
- **Regime di coefficiente della temperatura negativo (NTC):** quando la temperatura raggiunge il regime compreso tra i 650–850 K, un'ulteriore aumento di temperatura produce un forte abbassamento della velocità di reazione. Esso si chiama coefficiente di temperatura negativo (*Negative Temperature Coefficient*) o regime di fiamma-fredda, dove la chimica della combustione mostra un andamento non lineare rispetto alla variazione della temperatura. Il comportamento della miscela, in questa zona, è molto importante perché le reazioni chimiche giocano un ruolo critico nel determinare il tempo di autoaccensione.
- **Range di temperatura intermedia:** all'aumentare della temperatura, le reazioni chimiche entrano nel range di temperature intermedie (800–1000 K) e il comportamento sopra descritto potrebbe scomparire. Generalmente la detonazione si verifica in questo range di temperatura. Difatti le reazioni che si

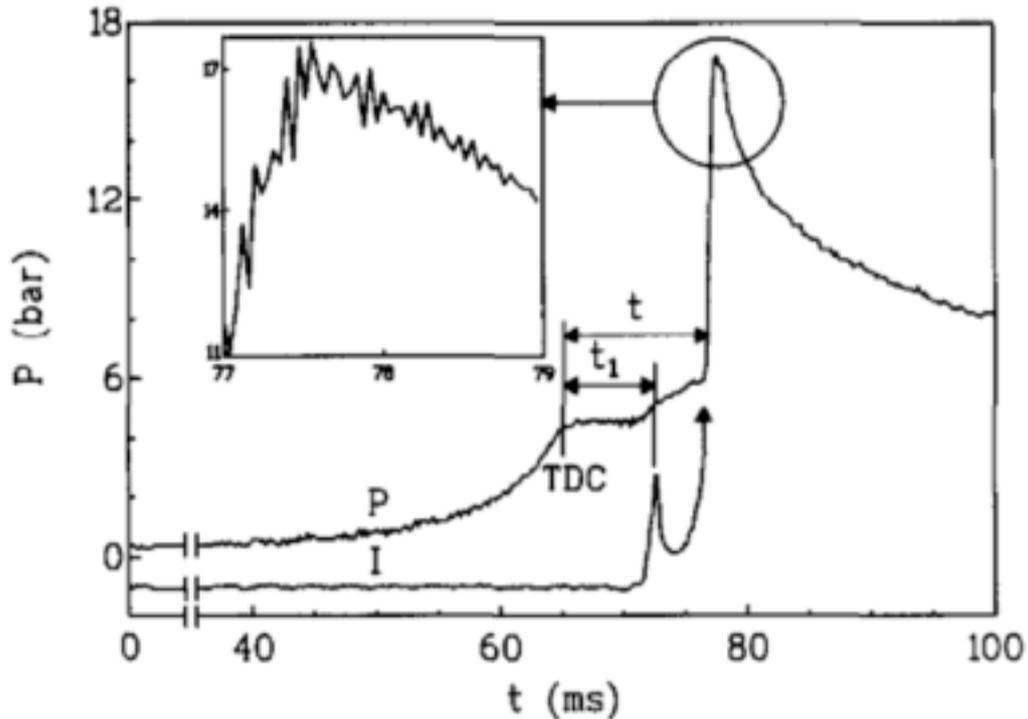


Figura 1.2: Andamento della pressione durante l'autoaccensione a due fasi

sviluppano a temperatura bassa e intermedia giocano un ruolo fondamentale nella determinazione delle caratteristiche della detonazione.

- **Range di temperatura elevata:** quando il processo di reazione raggiunge questo range (oltre 1000 K) le reazioni chimiche che si sviluppano sono fortemente esotermiche e si generano dei radicali liberi, che conseguentemente accelerano la velocità di accensione con rilascio di energia esplosivo.

In genere l'autoaccensione degli idrocarburi può essere caratterizzata da una o due fasi di accensione in base alla struttura e dal numero di atomi di carboni presenti nella molecola del combustibile.

L'autoaccensione costituita da due fasi è caratteristica degli alcani: composti organici costituiti solamente da carbonio e idrogeno aventi formula bruta C_nH_{2n+2} , come il metano CH_4 o l'eptano C_7H_{16} . La Figura 1.2 mostra l'evoluzione della pressione nella camera di compressione di una macchina a compressione rapida utilizzata per lo studio dell'autoaccensione, in questo caso, per l'eptano. La prima fase avviene dopo un tempo t_1 dal PMS ed è caratterizzata da un modesto aumento della pressione, dovuto dal comportamento della zona a coefficiente negativo (NTC). Quando la temperatura è sufficientemente alta si ha lo sviluppo completo dell'autoaccensione

che porta ad un notevole aumento di pressione, dopo un tempo t dal punto morto superiore.

Per certi idrocarburi come l'isooctano, la quantità di calore rilasciata a bassa temperatura è minima, ciò comporta una durata della zona NTC molto breve. Quando la temperatura è sufficientemente alta, le ramificazioni generate a bassa temperatura sono talmente numerose che si innesca direttamente l'autoaccensione a fase singola. La maggior parte degli idrocarburi, se compressi a bassa temperatura, presentano un processo di autoaccensione a due stadi. Mentre se vengono compressi a temperature via via più alte il tempo di ritardo di autoaccensione diventa più piccolo. Generalmente il tempo di ritardo di autoaccensione dipende dal numero di ottani del combustibile: idrocarburi con elevato numero di ottani hanno un tempo di ritardo elevato.

Modellazione dell'autoaccensione

I modelli per l'autoaccensione della miscela possono essere di due categorie: *correlazioni empiriche* o *modelli di cinetica chimica*.

Le correlazioni empiriche sono state ottenute abbinando alla funzione di Arrhenius dati sperimentali sui tempi di autoaccensione. Per una data miscela di aria-benzina ad una pressione p e temperatura T , la correlazione è della forma:

$$\tau = A \cdot p^{-n} \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (1.1)$$

Dove τ indica il tempo di ritardo di autoaccensione, A e B sono parametri dipendenti dal tipo di combustibile. Per verificare l'insorgere della detonazione è necessario integrare l'equazione (1.1). L'autocombustione avviene se il valore del tempo di autoaccensione così ottenuto oltrepassa una certa soglia. Tuttavia l'abilità di questo modello di predire l'insorgere dell'autoaccensione, quindi della detonazione, con sufficiente precisione non è molto chiara. Oltre a questo, le correlazioni empiriche sono troppo semplici e non riescono a dare informazioni sul tipo di processo.

Negli ultimi dieci anni la modellazione numerica che utilizza la cinetica chimica ha guadagnato molta importanza per modellare il comportamento dell'autoaccensione di miscele di gas. Ciò è stato reso possibile grazie sia alla migliore comprensione della chimica degli idrocarburi sia alle tecnologie informatiche avanzate, con le quali i calcoli numerici possono essere ottenuti ad un costo accettabile. Esistono quattro fattori che indicano come la cinetica chimica sia molto importante ed usata:

- Disponibilità di una grande quantità di dati sugli elementi chimici;
- Miglioramento della tecnica per la determinazione dei ratei di reazione;
- Sviluppo di un'efficiente solutore di equazioni *stiff*;

- Continua crescita delle dimensioni e della velocità dei computer.

Nonostante ciò, questo approccio numerico non è ideale, poiché manca la conoscenza delle fasi di reazione e il costo computazionale è eccessivo viste la difficoltà di esaminare migliaia di equazioni. Questi motivi hanno giocato un ruolo restrittivo nei confronti dei modelli di cinetica chimica.

I modelli della cinetica chimica in base al numero di reazioni e di specie incluse si possono classificare in: dettagliato, semi dettagliato, ridotto, scheletrico e globale. Questi modelli devono contenere la chimica inerente la fiamma fredda e quella inerente ai range di temperatura bassa e alta.

Capitolo 2

Combustibile

I combustibili per automobili hanno differente struttura e composizione, ed una differente resistenza alla detonazione. Di seguito vengono riportati: la metodologia con il quale definire i surrogati per la simulazione della benzina nei modelli di cinetica chimica, gli effetti della struttura degli idrocarburi sulla resistenza alla detonazione e la definizione del numero di ottani.

2.1 Numero di ottani

Il *Numero di Ottani* (NO) rappresenta la resistenza di un combustibile a detonare.

Nel 1927 Graham Edgar sviluppò la scala degli ottani sulla quale era possibile verificare le caratteristiche delle benzine all'epoca in commercio. Scelse di utilizzare una miscela composta da due isomeri di idrocarburi, essi dovevano essere facili da produrre ed avere un alto livello di purezza. La scelta degli isomeri ricadde sul *n-eptano*, ed un ottano chiamato *2,4,4 trimetilpentano*, che lui sintetizzò per primo, ora noto come *isoottano*. Come si può vedere in Tabella 2.1, questi due elementi presentano delle caratteristiche fisiche molto simili.

	Solidificazione °C	Evaporazione °C	Densità g ml ⁻¹	Calore Latente MJ kg ⁻¹
n-Eptano	-90.7	98.4	0.684	0.365 a 25 °C
Isoottano	-107.45	99.3	0.692	0.308 a 25 °C

Tabella 2.1: Caratteristiche fisiche dell'eptano e dell'isoottano

La resistenza alla detonazione dipende dalla disposizione degli atomi di carbonio e di idrogeno nella molecola. Di fatti i l'isoottano e il n-eptano hanno delle caratteristiche fisiche molto simili ma il loro numero di ottani corrisponde agli antipodi della scala degli ottani.

Durante l'ossidazione degli idrocarburi, gli atomi di idrogeno vengono rimossi in seguito alle reazioni che avvengono con i radicali (OH e HO₂), atomi di ossigeno e di idrogeno.

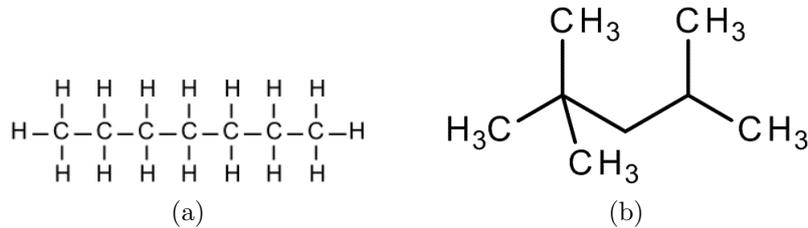


Figura 2.1: Struttura chimica per l'eptano e per l'isooctano

La forza dei legami carbonio-idrogeno dipende da come gli atomi di carbonio sono legati nella struttura molecolare. Una catena rettilinea di legami C-H, come quella mostrata in Figura 2.1a per l'eptano, ha i legami secondari più deboli rispetto a quella mostrata dall'isooctano(2.1b). Di conseguenza il valore di ottani di un idrocarburo dipende dalla sua struttura molecolare. Se è costituito da una catena rettilinea questo presenta un gran numero di specie che facilmente si decompongono, facilitando così l'autoaccensione, mentre un idrocarburo con catene ramificate o aromatiche presenta una resistenza molto più elevata all'autocombustione.

Il dr. Edgar testò questi due elementi e si accorse che l'isooctano non detonava mai a qualunque condizione di funzionamento, mentre l'eptano detonava sempre. Decise quindi di assegnare il massimo valore della scala all'isooctano (100) ed il minimo al n-eptano (0). Per la caratterizzazione della scala determinò il numero di ottani di diversi composti, ottenuti miscelando in diverse quantità i due elementi. Visto che il valore dell'eptano è nullo, il numero di ottani della miscela dipende solamente dall'isooctano. In particolare dipende dalla quantità presente nella miscela, ad esempio un composto con un numero di ottani pari a 80, è costituito per l'80% da isooctano e per il 20% da eptano.

Per determinare il numero di ottani della benzina in commercio comparò la resistenza alla detonazione di questa con la scala che aveva ottenuto in seguito ai suoi test.

Quando la scala era stata sviluppata il numero di ottani del combustibile commerciale era compreso tra 40 e 75, mentre la benzina con il più alto livello antide-tonante arrivava fino a 87 se veniva aggiunto del piombo tetraetile come additivo. Oggigiorno in seguito a norme ambientali questo additivo è stato bandito, inoltre grazie ai metodi innovativi sviluppati dalle compagnie petrolifere si ottengono dei combustibili con un numero di ottani superiore a 97.

I motori ad accensione comandata richiedono dei combustibili con un ben definito numero di ottani, il quale dipende dal progetto del motore. Se viene utilizzato una



Figura 2.2: Visualizzatore del numero di ottani

benzina con un NO minore rispetto al minimo richiesto per quel motore, si incorrerà nella detonazione.

Esistono diversi indici che specificano le capacità antidetonanti della benzina. Il valore di questi indici viene determinato in seguito ad una prova eseguita su un sistema particolare. Questo sistema è costituito da un motore 4 tempi monocilindrico dotato di rapporto di compressione variabile (**CFR** *Cooperative Fuel Research Engine*). Le prove consistono nella determinazione del rapporto di compressione tale per cui si ha la detonazione della benzina. In seguito viene determinata la miscela di isoottano e n-eptano che presenta lo stesso comportamento per quel rapporto di compressione.

- **RON** (*Research Octane Number*) Risulta essere la forma più comune come indice di ottani. Questa prova consiste viene effettuata ad una velocità di rotazione del motore pari a $600RPM$. Il valore che assume il RON è pari alla percentuale di isoottano presente nella miscela.
- **MON** (*Research Motor Number*) Questa è una prova molto più severa. In questo caso il combustibile prima di essere iniettato viene preriscaldato, la velocità di rotazione del motore è pari a $900RPM$, infine viene variato l'anticipo. In questo modo la benzina è soggetta ad uno stress maggiore. Generalmente il MON è minore del RON, la differenza tra i due dipende dalla composizione della miscela il divario può essere pari a 12 unità nella scala degli ottani.
- **S** (*Sensitività*) Questo indice è un parametro molto importante per la caratterizzazione dell'autoaccensione della miscela. La sensitività è definita come la

differenza tra il RON e il MON. Le miscele costituite da isoottano e n-eptano hanno una sensitività nulla, visto che il RON e il MON risultano uguali. Questo indice viene utilizzato per quelle miscele che comprendo altri idrocarburi oltre agli alcani già presenti.

- **AKI** (*Anti Knock Index*) Rappresenta la media dei valori rilevati nelle prove RON e MON.

$$AKI = \frac{RON + MON}{20} \quad (2.1)$$

- **OI** (*Octane Index*) L'indice di ottano fornisce una chiara classificazione delle performance del motore a differenti condizioni di funzionamento e per differenti combustibili. L'equazione (2.2) indica che l'autoaccensione della miscela a qualsiasi condizione di funzionamento del motore, dipenda sia dal RON sia dal MON oppure dal RON e dalla sensitività.

$$OI = (1 - K) \cdot RON + K \cdot MON = RON - K \cdot S \quad (2.2)$$

K rappresenta il fattore che include l'influenza delle condizione di funzionamento ed S è la sensitività del combustibile.

2.2 Surrogati

Le benzine commerciali contengono una grande quantità di elementi, che dipendono dal greggio di estrazione e dal processo di raffinazione. Inoltre, definire una composizione universale risulta quanto mai impossibile visto che la composizione del carburante varia da paese a paese. Ad esempio, la legislazione europea porta a distinguere una diversa composizione tra i paesi settentrionali e meridionali e a sua volta un diverso composto tra le stagione estiva e quella invernale.

Nell'articolo di [15] è riportata la classificazione degli elementi presenti nella benzina commerciale. In seguito a diverse analisi eseguite con la gascromatografia si è ottenuta una benzina "media", chiamata *ULG95*. In Figura 2.3 si possono vedere le quantità delle varie specie che sono presenti in maniera preponderante nella miscela. La Tabella 7.2 mostra in dettaglio la classificazione e la concentrazione delle due componenti più presenti per ogni famiglia chimica.

Per modellare il comportamento di una benzina, vengono usati dei surrogati costituiti da un numero limitato di elementi. La selezione degli elementi e la loro quantità è basata sulle caratteristiche fisiche e chimiche fondamentali da modellare, dal punto di vista fisico (densità, caratteristiche di evaporazione ...) o da un punto di vista chimico (tempo di autoaccensione, velocità di fiamma ...). Va comunque precisato che la composizione di un surrogato non è dettata esclusivamente dalla

Famiglie chimiche	Specie	Quantità (mol %)	Quantità (vol %)
Alcani lineari		10.7	10.7
	n-Pentano	4.1	3.8
	n-Eptano	3.3	3.8
Alcani ramificati		35.1	39.8
	Isopentano	11.1	10.3
	Isoottano	6.9	9.1
Cicloalcani		10.9	8.8
	Ciclopentano	8.5	6.4
	Cicloesano	0.9	0.8
Aromatici		31.7	31.2
	Benzene	0.6	0.4
	Toluene	11.7	9.9
Olefine		5.7	4.8
	2,2 dimetilbutano	1.7	1.4
	Ciclopentene	0.9	0.6
Ossigenati		5.9	4.7
	Etanolo	1.8	0.9
	MTBE	3.8	3.7

Tabella 2.2: Composizione famiglie chimiche con la più alta percentuale presenti nel combustibile

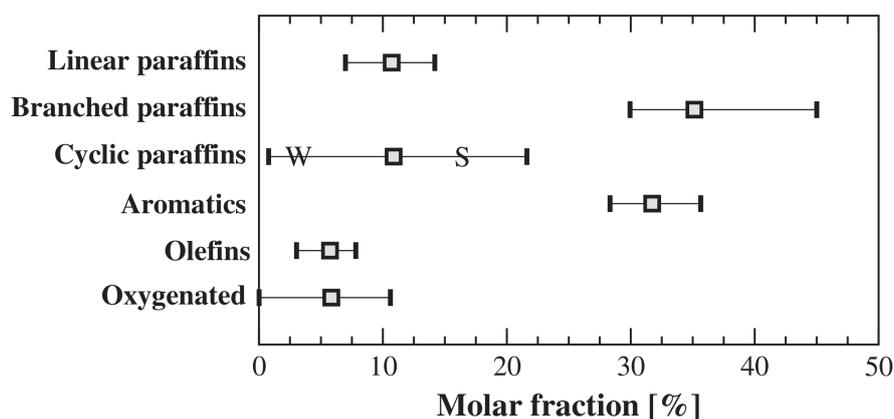


Figura 2.3: Percentuale degli elementi presenti nella benzina commerciale europea; S e W indicano la quantità di cicloalcani presenti, rispettivamente, nelle benzine estive ed invernali

determinazione dei tempi di autoaccensione, ma anche dall'approssimarsi di altre importanti proprietà fisiche di una benzina durante il funzionamento del motore (potere calorifico inferiore, rapporto aria-benzina, inquinanti, ...). Un secondo parametro per la determinazione di quale specie chimica inserire nel modello dipende dal livello di conoscenza della cinetica chimica.

La costruzione di un surrogato si compone di due aspetti: la scelta degli elementi e il criterio per determinare la quantità di elementi da inserire.

2.3 Miscele

I composti rappresentativi possono essere specie chimiche presenti nella benzina o facenti parte di una delle famiglie caratteristiche.

La benzina contiene principalmente alcani ramificati e aromatici, questo a conferma del suo elevato numero di ottani. Per queste famiglie i surrogati più ovvi sono l'isooottano e il toluene, per molte ragioni. In primo luogo questi hanno un elevato numero di ottani (rispettivamente hanno RON 100 e 118) e sono presenti in elevate quantità. In secondo luogo sono molto simili al combustibile per quanto riguarda le caratteristiche fisico-chimiche (densità, potere calorifico inferiore, contenuto di carbonio e idrogeno). Un altro fattore da non sottovalutare è che la cinetica chimica di questi elementi è stata ampiamente studiata in un range di condizioni rappresentative di funzionamento del motore. Oltre all'isooottano, si potrebbe pensare di introdurre l'isopentene per migliorare la cinetica del surrogato. Oltretutto, si ridurrebbe il peso molare del surrogato visto che inserendo solamente gli altri due composti, la miscela sarebbe costruita da specie chimiche aventi 7 e 8 atomi di carbonio (C_7 e C_8).

Gli alcani lineari sono presenti con una percentuale pari al 10.7 mol% ed è molto importante che siano presenti in un surrogato. Questo perché riduco l'indice di ottani del surrogato che altrimenti sarebbe troppo elevata nel caso in cui si usasse una miscela composta da isooottano e toluene. Per questa famiglia le specie chimiche più presenti sono il n-eptano e il n-pentano, di queste solo la prima risulta essere la più indicata da integrare nel surrogato, per due motivi: ha una resistenza alla detonazione molto bassa, e la cinetica chimica di questa specie è ben nota, in letteratura vi sono molti modelli chimici validati.

Uno dei surrogati più utilizzati è composto da una miscela di isooottano e n-eptano i quali formano il *carburante di riferimento primario*, *PRF* ([13], [5], [3], [2], [1]). Questa miscela binaria non è soddisfacente per la determinazione del tempo di autoaccensione, poiché sarebbero necessarie differenti miscele per simulare il comportamento a diverse condizioni di funzionamento del motore. Questo comportamento può essere dovuto al fatto che questa tipologia di combustibile comprende

solo alcani ramificati o lineari, e non considera tutte le altre famiglie di elementi chimici presenti nel combustibile.

Per migliorare la determinazione del tempo di autoaccensione viene aggiunto un terzo elemento in modo tale che la sensitività del combustibile non sia nulla. Il surrogato più usato è una miscela costituita da isoottano, n-eptano e toluene, questo composto viene generalmente chiamato *carburante di riferimento toluenico (TRF)*. Dati sperimentali hanno confermato la capacità di questo surrogato di stimare in maniera accettabile il tempo di autoaccensione delle benzine. Questo è possibile grazie agli studi che sono stati effettuati, i quali hanno reso possibile il miglioramento dei modelli chimici.

Per aumentare la somiglianza con la benzina bisogna aumentare le famiglie incluse. Usando come base questi tre elementi, le altre specie devono essere scelte per andare a migliorare le proprietà del surrogato. Ad esempio, bisognerebbe scegliere delle specie con massa molare minore rispetto a quella della benzina poiché gli elementi già selezionati sono più pesanti. Inoltre i valori di RON e MON dovrebbe essere simili a quelli della benzina, mentre la sensibilità dovrebbe essere maggiore. Questo perché, così facendo la resistenza alla detonazione delle specie aggiuntive non andrebbe a distorcere l'equilibrio ottenuto dalla miscelazione del TRF. Un aumento di sensibilità mantenendo inalterato il RON e il MON è impossibile per il TRF, questo perché vi è un elevato contenuto di idrocarburi insensibili (isoottano e n-eptano).

Gli ossigenati sono presenti in minore quantità (Tabella 7.2), questi sono additivi che vengono introdotti durante la produzione della benzina dal greggio. La scelta è tra poche specie: etanolo, metil-t-butil etere (MTBE) e Etil-t-butil etere (ETBE). Tra questi il più indicato è sicuramente l'etanolo, poiché ha un basso peso atomico e la cinetica chimica è più conosciuta. Inoltre l'aggiunta di questo elemento è in linea con le direttive europee, che stanno imponendo una sempre maggiore percentuale di questo elemento.

La famiglia degli alcani ciclici, è presente con la stessa quantità degli alcani lineari. Questa specie chimica è la chiave per la formazione di inquinanti aromatici che possono portare alla formazione del particolato. Gli elementi più presenti sono il cicloesano e il ciclopentano, i quali hanno un basso peso molare ed un numero di ottani in linea con quello affermato sopra.

In fine la famiglia degli olefine sono la specie tra quelle indicate con la percentuale più bassa. Questa famiglia ha la caratteristica di avere un forte propensione alla formazione del particolato. Spesso vengono usati 1-esene e il diisobutilene (2,2,4 trimetil-1-pentene) ma non rispecchiano le specifiche indicate difatti hanno, rispettivamente, il numero di ottani e il peso molare maggiori.

2.3.1 Criterio di determinazione

In base al numero di elementi che si introducono nel surrogato si possono realizzare una grande quantità di differenti miscele. Difatti in letteratura ci sono una grande quantità di possibili surrogati per la simulazione del comportamento della benzina ma non vi è una chiara metodologia nella definizione delle proporzioni del composto. La definizione di un surrogato richiede la precisa conoscenza delle caratteristiche che si vogliono emulare.

Volendo determinare il tempo di autoaccensione, i vincoli scelti per caratterizzare questo valore sono il RON e il MON della miscela. La benzina differisce dagli altri idrocarburi, come la benzina avio o il diesel, nella densità, potere calorifico inferiore e la massa molare. Le caratteristiche fisico chimico degli idrocarburi dipendono dal peso atomico dalle specie presenti nella miscela. Come conseguenza di ciò un secondo vincolo da rispettare è il contenuto di carbonio, idrogeno e ossigeno. Inoltre per poter predire il rilascio del calore totale, il potere calorifico inferiore del surrogato deve essere simile a quello della benzina che si vuole riprodurre.

La determinazione della composizione del surrogato richiede la formulazione matematica dei vincoli selezionati. Bisogna individuare le condizioni per il mantenimento del contenuto atomico dell'idrogeno, del carbonio, e dell'ossigeno o in alternativa dei loro rapporti H/C e P/C e della massa molare. Questi ultimi valori sono più pertinenti rispetto al contenuto atomico dei singoli elementi. Si ottiene quindi un sistema di sei equazioni:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (2.3)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i H_i}{\sum_{i=1}^n x_i C_i} = H/C \quad (2.4)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i O_i}{\sum_{i=1}^n x_i C_i} = P/C \quad (2.5)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i M_i = M \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^n f(x_i, RON_i) = RON \quad (2.7)$$

$$\sum_{i=1}^n g(x_i, MON_i) = MON \quad (2.8)$$

Dove n è il numero di componenti del surrogato, x_i è la frazione molare di ogni specie i -esima, H_i , C_i , O_i sono rispettivamente il numero di atomi di idrogeno, carbonio e

ossigeno delle i -esima specie, M_i è la massa molare della i -esima specie, mentre il RON_i e il MON_i sono i rispettivi valori per i diversi elementi.

Le funzioni $f(x_i, RON_i)$ $g(x_i, MON_i)$, in letteratura sono riportate in diversi modi perché il numero di ottani di una miscela non è semplicemente il valore medio pesato delle singole specie. L'articolo di [15] viene dimostrato che usando funzioni anche più complesse i risultati non cambiano di molto. Si può quindi pensare di impiegare $f(x_i, RON_i) = x_i RON_i$ e $g(x_i, MON_i) = x_i MON_i$

2.3.2 Determinazione di surrogati

La metodologia illustrata è stata applicata per la determinazione di differenti surrogati che riescano a ricreare il comportamento della benzina ULG95. Questi surrogati si differenziano in base al numero degli idrocarburi selezionati.

La miscela TRF è ad oggi il miglior compromesso di surrogato. Quindi, come primo composto si può considerare una miscela di isoottano, eptano e toluene, verrà identificato con il nome di *Sur95t*. Può essere preso in esame un secondo surrogato contenente degli ossigenati, ottenendo così una miscela a quattro componenti con l'aggiunta dell'etanolo (*Sur95o*).

La composizione del surrogato a tre elementi può essere determinata risolvendo il sistema composto dalle equazioni (2.3), (2.4) e (2.7). Per quanto riguarda la seconda miscela il sistema di equazioni si arricchisce dell'equazione (2.5).

Come si può vedere dalla Tabella 2.3 un surrogato ternario è già sufficiente per recuperare grossolanamente la classificazione delle famiglie chimiche della benzina. L'aggiunta di un componente consente di aumentare ulteriormente l'affinità del surrogato con la benzina che si vuole riprodurre. In Tabella 2.3 è riportata in frazione molare la quantità di elementi presenti nella benzina e nei surrogati selezionati.

Idrocarburi	ULG95 (%)	Specie chimiche	Sur95t (%)	Sur95o (%)
Paraffina lineare	10.7	Eptano	13.7	15.8
Paraffina ramificata	35.1	Isoottano	42.8	34.1
Aromatici	31.7	Toluene	43.5	42.3
Ossigenati	5.9	Etanolo	-	7.6

Tabella 2.3: Massa molare del combustibile ULG95 e dei surrogati proposti

Nella Tabella 2.4 sono riportate le caratteristiche fisiche e chimiche della benzina e dei surrogati scelti. Come si può vedere la sensitività dei surrogati ben riproduce quella della benzina. Inoltre, la densità e il potere calorifico inferiore dei surrogati (LHV) hanno valori molto simili a quelli del ULG95. Al contrario, però, essi hanno una massa molare sovrastimata, perché gli elementi introdotti hanno tutti un massa più elevata della benzina.

Grandezze miscela	ULG95	Sur95o	Sur95t
RON	95.0	95.0	95.0
MON	85	87.8	86
Rapporto H/C	1.801	1.801	1.801
Rapporto O/C	0.011	0.000	0.011
Massa molare (g/mol)	94.3	102.7	97.5
Densità a 298 K (kg/m ³)	749	750	755
LHV (kJ/kg)	42801	42893	42229

Tabella 2.4: Caratteristiche fisico chimiche del ULG95 e dei surrogati

Capitolo 3

Autoaccensione

3.1 Processo di accensione

L'*accensione* è quel processo, dipendente dal tempo, che ha inizio con la formazione dei reagenti e che si evolve progressivamente in una fiamma. Alcuni esempi di processi di accensione includono: l'accensione comandata (avviene nei motori benzina ed è indotta dalla candela), l'autoaccensione (che si verifica nei motori Diesel) e la fotoaccensione causata dalla generazione dei radicali in seguito alla foto-dissociazione. La risoluzione del problema, essendo dipendente dal tempo, richiede ingenti risorse computazionali. Tuttavia, così come nei problemi stazionari, può essere ottenuta una comprensione qualitativa del fenomeno andando ad analizzare la componente analitica.

Di seguito vengono riportati due casi che verranno analizzati: accensione omogenea (Semenov 1935) e accensione non omogenea (Frank-Kamenetskii 1955).

Se il calore ceduto nel sistema di reazioni è più veloce rispetto a quello scambiato con l'ambiente circostante, la teoria di Semenov è più adatta. La teoria di Frank-Kamenetskii è migliore nel caso in cui lo scambio con l'ambiente sia più veloce rispetto a quello con il sistema.

3.2 Analisi di Semenov dell'esplosione termica

Nella sua analisi della *esplosione termica*, Semenov considera un sistema spaziale omogeneo: pressione, temperatura e composizione sono uniformi. Inoltre, la chimica è approssimata ad una reazione:



Con la velocità di reazione del primo ordine si ottiene

$$r = -M_F c_F A \cdot \exp(-E/RT) \quad (3.1)$$

Dove: M_f è la massa molare del combustibile, c_F è la concentrazione, A il fattore pre esponenziale ed E l'energia di attivazione. Nelle fasi iniziali dell'accensione, il consumo di combustibile è basso considerandolo in questa fase trascurabile, si ottiene:

$$c_F = c_{F,0} \quad (3.2)$$

$$\rho = \rho_0 = M_F c_{F,0} \quad (3.3)$$

$$r = -\rho A \cdot \exp(-E/RT) \quad (3.4)$$

Con c_0 il valore della concentrazione iniziale. Il flusso di calore j_q verso l'ambiente circostante (superficie del contenitore) è proporzionale alla differenza di temperatura tra l'ambiente e il sistema:

$$j_q = \chi S \cdot (T - T_W) \quad (3.5)$$

T indica la temperatura del sistema, T_W la temperatura del muro, S la superficie del sistema, χ il *coefficiente di scambio termico* (W m^{-2}). Questo approccio è particolarmente semplice ma χ dipende dalle condizioni effettive, in particolare dalla geometria. Il comportamento della temperatura nel tempo può essere calcolato dal bilancio tra il calore prodotto P e il calore ceduto, L , all'ambiente.

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = P - L = (h_F - h_P) \cdot \rho A \cdot \exp(-E/RT) - \chi S \cdot (T - T_W) \quad (3.6)$$

Il comportamento qualitativo del sistema si può vedere andando a plottare il termine di produzione e quello di perdita del calore (Figura 3.1). Il calore ceduto cresce linearmente con la temperatura come, si può vedere dall'equazione (3.5); mentre il calore prodotto ha un aumento esponenziale con la temperatura (3.2). Le curve P_1, P_2 e P_3 mostrano la dipendenza con la temperatura: a differenti valori di energia di attivazione e del coefficiente A .

Considerando la curva P_3 , il calore prodotto e quello perso sono uguali quando le due curve si intersecano. L'intersezione mette in evidenza una condizione di funzionamento detto *punto di stazionarietà*. Si possono vedere due di questi punti: $T_{S,1}$ e $T_{S,2}$. Se il sistema si trova a valori di temperatura $T < T_{S,1}$, il calore prodotto è maggiore. La temperatura del sistema aumenta fino a che il calore generato e quello perso si eguagliano. In quel punto si raggiunge la $T_{S,1}$.

Per temperature $T_{S,1} < T < T_{S,2}$ il calore rilasciato è maggiore ed il sistema si raffredda fino al raggiungimento della temperatura pari a $T = T_{S,1}$. Questo punto

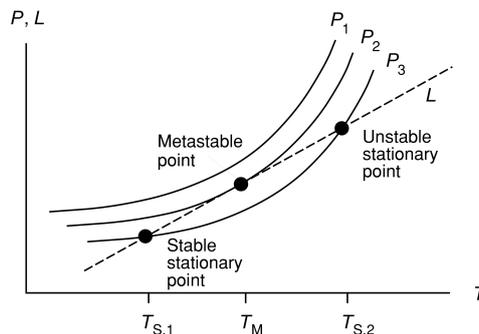


Figura 3.1: Illustrazione schematica della dipendenza dalla temperatura del calore prodotto P e del calore ceduto L

viene detto *punto stabile*, mentre il valore di temperatura pari a $T_{S,2}$ è un *punto instabile*. Se il sistema ha una temperatura $T > T_{S,2}$ il calore prodotto è maggiore di quello ceduto, la temperatura aumenta, le reazioni chimiche accelerano ulteriormente, e può generarsi un'esplosione. Il punto per cui $T = T_M$ è detto *punto metastabile*. Qualsiasi deviazione di temperatura causa un'evoluzione nel sistema. Un aumento infinitesimo porta all'esplosione del sistema; mentre una riduzione infinitesima di temperatura, riduce il calore prodotto rispetto a quello ceduto, così che il sistema evolva fino al punto $T_{S,1}$. Come mostra Figura 3.1 la curva P_1 non presenta nessun punto di intersezione con la linea L . In questo caso non è un punto stazionario, ed il calore prodotto è sempre più grande di quello scambiato con l'esterno. Il sistema esplose per qualsiasi valore di temperatura iniziale. Per un sistema adiabatico il calore ceduto è nullo, quindi nel caso di sistema esotermico ed adiabatico, questo esploderà. Comunque sia la Figura 3.1 mostra che esiste una curva del calore prodotto critica (P_2), tale per cui si interseca con la curva L solo in un punto.

3.3 Analisi di Frank-Kamenetskii dell'esplosione termica

L'analisi dell'esplosione termica di Frank-Kamenetskii estende l'analisi di Semenov, sostituendo la legge di trasferimento del calore Newtoniana (equazione:3.5) con la più realistica legge di Fourier, che riguarda la diffusione di energia nel sistema dalla parete. Come conseguenza, la temperatura del sistema non è uniforme. In questo caso andremo a considerare una geometria monodimensionale (lastre infinite, cilindro infinito o sfera) per semplificare il problema.

L'equazione dell'energia può essere scritta come:

$$\frac{\lambda}{r^i} \frac{d^2 r^i T}{dr^2} = \rho A \cdot (h_P - h_F) \cdot \exp(-E/RT) \quad (3.7)$$

L'esponente i nella equazione 3.7 permette il trattamento di diverse geometrie. In questo caso per $i = 0$ piastre piane, $i = 1$ per geometrie cilindriche (solo dipendenza radiale), e $i = 2$ per geometrie sferiche.

Può essere istruttivo riformulare l'equazione:(3.7) introducendo un' *adimensionalizzazione*. La variabile adimensionalizzata per la temperatura è: $\Theta = (E/RT_W^2)(T - T_W)$, dove T_W denota la temperatura a parete, che qui è assunta essere costante. Il raggio r è scalato del raggio generale del sistema r_0 , quindi $\tilde{r} = r/r_0$. Inoltre, $1/\epsilon$ rappresenta l'energia di attivazione adimensionalizzata ($1/\epsilon = E/RT_W$), e definisce δ come una costante caratteristica del sistema, che è data da:

$$\delta = \frac{h_P - h_F}{\lambda} \cdot \frac{E}{RT_W^2} \cdot \rho r_0^2 A \cdot \left(-\frac{E}{RT_W} \right) \quad (3.8)$$

Usando questa definizione, si ottiene un'equazione differenziale piuttosto semplice:

$$\frac{d^2 \Theta}{d\tilde{r}^2} + \delta \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \epsilon\theta}\right) = 0 \quad (3.9)$$

Le condizioni al contorno sono: $\Theta = 0$ per $r = 1$ (temperatura costante alla superficie) e $d\Theta/dr$ per $r = 0$ (annullando il gradiente di temperatura al centro del contenitore, condizione di simmetria).

Si può dimostrare che questa equazione ha una soluzione stazionaria solo quando δ è più piccolo di un valore limite δ_{crit} che dipende dalla geometria. Per $\delta > \delta_{crit}$ si ha l'esplosione del sistema, mentre per $\delta < \delta_{crit}$ si ottiene un comportamento stabile.

Se le caratteristiche del reagente sono note ($h_P, h_F, \rho, A, \lambda$) la temperatura di parete T_W può essere calcolata per diversi r_0 in base al serbatoio, tale per cui il sistema non esploda ma rimanga stabile.

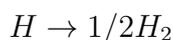
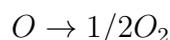
3.4 Limiti di accensione

La domanda a quale temperatura, pressione e composizione la miscela può accendere è molto importante. Per esempio un composto di idrogeno e ossigeno situato all'interno di un contenitore ad un certo valore di temperatura e pressione può essere soggetto ad un'accensione spontanea dopo un certo intervallo di tempo, definito *tempo di autoaccensione* o *tempo di induzione* (che può essere di ore o di qualche microsecondo).

Ad alcune condizioni hanno luogo solamente le reazioni, dette, lente. Questo fenomeno è illustrato dal *diagramma di esplosione* $p - T$: le zone in cui la miscela

si accende sono separate da una curva rispetto alla zona in cui l'accensione non può avvenire spontaneamente (Figura 3.2).

Il *limite di esplosione* è stato scoperto nel 1920. La simulazione numerica, dove le equazioni di conservazione dipendenti dal tempo potevano essere risolte è stata possibile solo dal 1980 (Maas e Warnatz 1988). Le simulazioni mostrarono che le reazioni della sola miscela erano inadeguate a spiegare le simulazioni ottenute. Si raggiungono valori accettabili aggiungendo le reazioni che si hanno sulla parete del contenitore. Le reazioni della superficie sono la ricombinazione dei radicali modellati come reazioni non elementari:



Comunque sia la determinazione quantitativa del limite di esplosione è piuttosto complesso. Il procedimento può essere espresso in maniera qualitativa (vedi Figura 3.2).

Considerando una miscela di idrogeno e ossigeno alla temperatura di 800 K ed a bassa pressione ($p < 5$ mbar) questa non può accendersi autonomamente. Le specie reattive (radicali) che si formano nel gas, in seguito alle reazioni chimiche, si diffondono nel contenitore molto velocemente fino a che la diffusività non sia

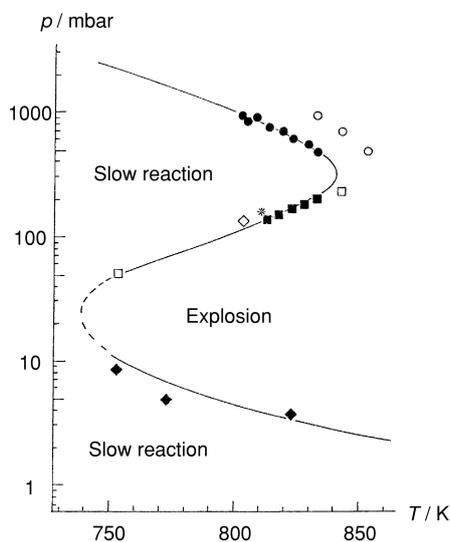


Figura 3.2: Tempo di autoaccensione per una miscela di idrogeno e ossigeno; punti: dati sperimentale, linea: simulazione

inversamente proporzionale alla densità. Quindi l'accensione non ha luogo fino a che si hanno reazioni lente.

Quando la pressione aumenta, sopra un certo valore definito *limite di prima accensione*, si può osservare l'accensione spontanea della miscela. Questo perché il rateo di diffusione dei radicali verso la parete, dove vengono distrutti, è minore del rateo di produzione di questi.

Il limite di prima esplosione dipende molto dalla natura chimica delle pareti del contenitore, in quanto esso è il risultato del processo simultaneo di ramificazione delle molecole del gas e quello di terminazione delle molecole alla parete. Questa sensibilità al tipo di superficie si può notare osservando i diversi limiti di prima accensione al variare del materiale con il quale sono fatte le pareti del serbatoio (vetro, ferro, alluminio, rame)

Al di sopra di 100 mbar, mantenendo la temperatura a 800 K, non si osservano fenomeni di accensione spontanea. Il secondo limite di accensione dipende dalla differenza tra la ramificazione delle catene molecolari o dalla terminazione di queste, nella miscela. A bassa pressione, gli atomi di idrogeno reagiscono con le molecole di di ossigeno in una delle reazioni di ramificazione più importanti:



I prodotti di questa reazione, OH e O , reagiscono rapidamente con il combustibile per produrre H che può in seguito reagire nella reazione di ramificazione vista in precedenza, producendo altri radicali. I radicali aumentano esponenzialmente, garantendo così le basi per un'accensione esplosiva. La reazione con il terzo corpo compete con la reazione di ramificazione



Questa reazione produce l'idroperossido il quale è un radicale relativamente reattivo; questa reazione è essenzialmente una reazione di terminazione. Così come le reazioni con un terzo corpo, il coefficiente di reazione aumenta con la pressione, più velocemente rispetto ad una reazione bimolecolare. A certi valori di pressione, il rateo di una reazione trimolecolare è maggiore di quello di una bimolecolare. Questa concorrenza è il motivo per cui si ha un secondo limite di esplosione.

Ad alti valori di pressione, si può osservare un altro limite ulteriore. Questo *terzo limite di esplosione* è il *limite termico di esplosione*, che è governato dalla differenza tra il calore prodotto, dalle reazioni chimiche, e quello perso attraverso la parete del recipiente. Il calore generato per unità di volume aumenta all'aumentare della pressione, tale che ad alta pressione si può difatti osservare un'ulteriore soglia di esplosione.

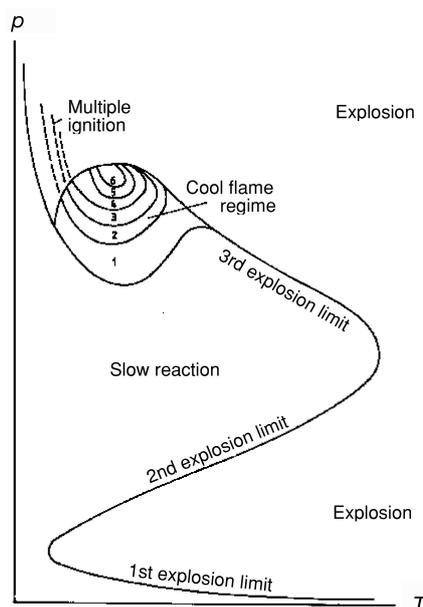


Figura 3.3: Limite di autoaccensione per un idrocarburo generico

Come spiegato, si può notare che il limite di esplosione non è un processo lineare; lo studio dello sviluppo dell'autoaccensione ha contribuito significativamente a capire il processo di combustione.

La presenza di questi limiti non si hanno solo nelle miscele di idrogeno e ossigeno, ma sono osservabili in qualsiasi miscela di ossigeno e idrocarburi. In seguito a processi chimici supplementari, questi limiti di esplosione sono molto più complessi (Figura 3.3), specialmente nella regione ad alta pressione. Dove, l'accensione della miscela, ha luogo in seguito ad un impulso di luce breve (*iniezione multistadio*) o dove la combustione avviene a bassa temperatura (*fiamma fredda*).

3.5 Tempo di autoaccensione

Mentre nei processi di accensione puramente termici la temperatura aumenta immediatamente, si osserva che in esplosioni di miscele aria-idrocarburi, questa avviene dopo un certo: *tempo di autoaccensione*. Il tempo di ritardo di autoaccensione è caratteristico per quelle reazioni governate da meccanismi a catena ramificata (Figura 3.4).

Durante il ritardo di accensione, la quantità di radicali aumenta con andamento esponenziale. Tuttavia, la quantità di combustibile consumato, e l'energia rilasciata sono ancora molto piccoli. Quindi durante questo periodo la temperatura rimane pressoché costante.

In fine, la quantità di radicali presenti diventano abbastanza, per cui vi sia un consumo significativo di combustibile e si instaura una combustione molto rapida. Il tempo di accensione dipende dal tipo di criterio usato: consumo di carburante, formazione di CO , formazione di OH , aumento di volume in un serbatoio a pressione costante oppure l'aumento di temperatura in un serbatoio adiabatico.

A causa della dipendenza dalla temperatura delle reazioni elementari, il tempo di accensione dipende fortemente dalla temperatura, come si può vedere dalla Figura 3.5.

3.6 Energia minima di accensione

Energia minima di accensione è la quantità minima di energia necessaria per innescare una miscela di combustibile e aria, ad esempio mediante una scarica elettrostatica. Accensione di una miscela aria/carburante è possibile solo quando il rilascio del calore in prossimità della zona di accensione è maggiore della perdita di calore ceduto per conduzione. Il processo dove una quantità di miscela non si accende autonomamente ma avviene tra una fonte si chiama *accensione indotta*. Durante questo fenomeno una piccola porzione di volume di miscela viene portata ad alta temperatura. All'interno di questo volume l'accensione avviene con una successione di propagazioni della fiamma attraverso la miscela fresca. Specialmente per questioni di sicurezza la comprensione dell'energia minima di accensione è importante.

Poiché il motore ad accensione comandata è largamente utilizzato, in letteratura è presente una vasta quantità di materiale che tratta l'energia richiesta alla candela per accendere una data quantità di miscela a diversi valori di pressione e temperatura. La ricerca sull'accensione indotta è afflitta dalla vicinanza degli elettrodi che

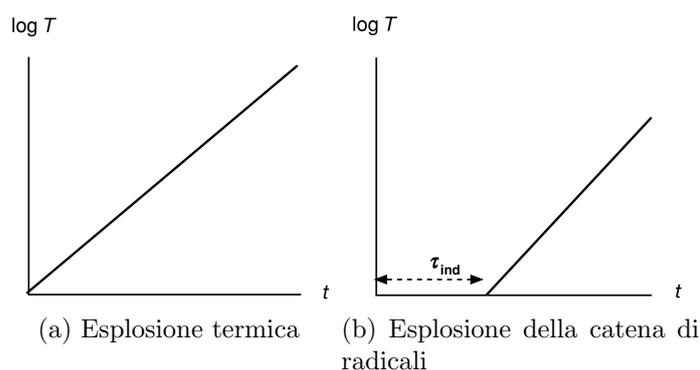


Figura 3.4: Andamento semplificato dell'esplosione termica e per reazione a catena in un sistema adiabatico

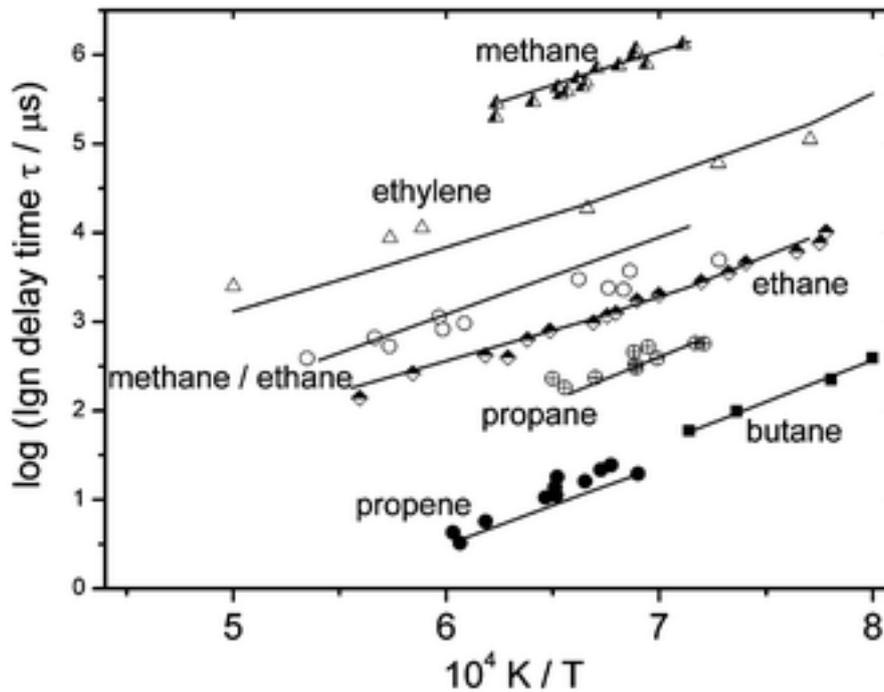


Figura 3.5: Tempi di autoaccensione per diversi idrocarburi

alzano questioni sulla chimica della superficie e sulla quantità di energia che va ad aumentare la temperatura locale e di quanta di questa vada a sua volta a generare radicali liberi direttamente tramite l'impatto elettronico.

3.7 Accensione comandata

Il limiti di accensione, l'autoaccensione e l'energia minima sono problemi che giocano un ruolo fondamentale nei motori ad accensione comandata. Il processo di accensione si può dividere in tre fasi: disgregazione, formazione dell'arco elettrico e scarica elettrica; queste fasi hanno tutte particolari proprietà. La scarica che si ha nel piccolo gap tra gli elettrodi dipende da diversi fattori, come: energia di scarica, composizione del gas, calore disperso e molti altri.

Nella prima fase dell'accensione, le proprietà della miscela sono dominate dall'onda d'urto che viene emessa durante l'espansione del canale di plasma. Questo induce un campo di moto caratteristico ed una aumento delle dimensioni del canale creatosi dal quale ha inizio l'accensione.

In un processo di scarica completo, solo una parte dell'energia rilasciata è messa a disposizione per l'accensione della miscela. La restante energia è persa a causa: della conduzione termica, dell'espansione d'onda d'urto e della radiazione. In seguito alla

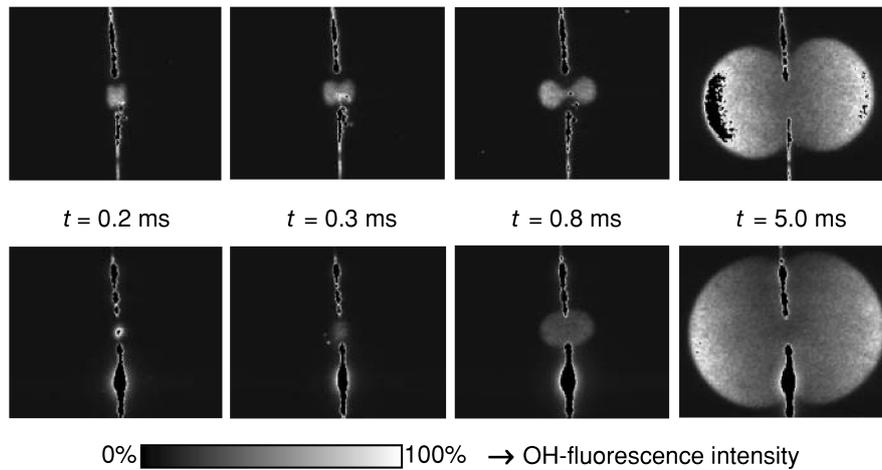


Figura 3.6: Sviluppo temporale della fiamma durante lo scoccare della scintilla. In alto la distanza dell'elettrodo è di 2mm, nelle immagini inferiore la distaza è pari a 3mm

scarica elettrica le reazioni chimiche che avvengono riescono a sopperire all'energia dispersa; così la fiamma può crescere oltre le dimensioni di criticità, in caso contrario potrebbe spegnersi.

La scintilla ha approssimativamente una forma cilindrica, si può quindi eseguire una descrizione 2D del fenomeno. Nelle indagini sperimentali si ha cura di fornire scariche uniformi e lente per generare condizioni ben definite. Viene riportato di seguito un esempio, dove si può vedere la formazione e la propagazione della fiamma (Figura 3.6). Si può vedere come la forma del fronte di fiamma dipenda molto dalla distanza tra gli elettrodi.

In una tipica applicazione motoristica, l'accensione avviene in un fluido turbolento, il volume dove ha inizio la combustione viene deformato, anche se la fiamma è ormai formata può accadere che si possa estinguere a causa di questo moto. L'accoppiamento tra accensione e moto turbolento, può essere approfondito tramite uno studio diagnostico per mezzo di laser.

La caduta di tensione necessaria per far partire il processo di combustione, aumenta all'aumentare della pressione. Negli ultimi 40 anni, l'efficienza dei motori è aumentata a seguito dell'aumento del rateo di compressione, e grazie all'utilizzo della sovralimentazione. Entrambi questi processi portano ad una aumento della pressione al momento dello scoccare della scintilla, questo fa sì che sia richiesto un maggior voltaggio. Come conseguenza di questa richiesta, il materiale con il quale sono fatti gli elettrodi erodono più velocemente. A seguito di questo e del continuo aumento della pressione all'interno dei motori si sta pensando di usare per l'accensione un fascio laser, eliminando il problema degli elettrodi.

L'accensione laser avviene in seguito ad un raggio laser pulsato di sufficiente potenza, focalizzato in un determinato punto all'interno della camera di combustione. Nel punto di focalizzazione il campo elettrico generato è tale per cui si genera un canale di plasma il quale assorbe molta dell'energia del laser. Al contrario della candela tradizionale, in questo caso all'aumentare della pressione l'energia richiesta dal laser diminuisce.

3.8 Determinazione dei tempi di accensione

Per la determinazione dei tempi di accensione vengono utilizzati prevalentemente due sistemi:

- *Shock Tube*
- *Rapid Compression Machines*

Come si può vedere dalla Figura 3.7, questi sistemi forniscono tempi di accensione per range di temperatura differenti. Generalmente lo Shock Tube viene usato per alti valori di pressione, mentre l'altro sistema viene utilizzato per valori più bassi.

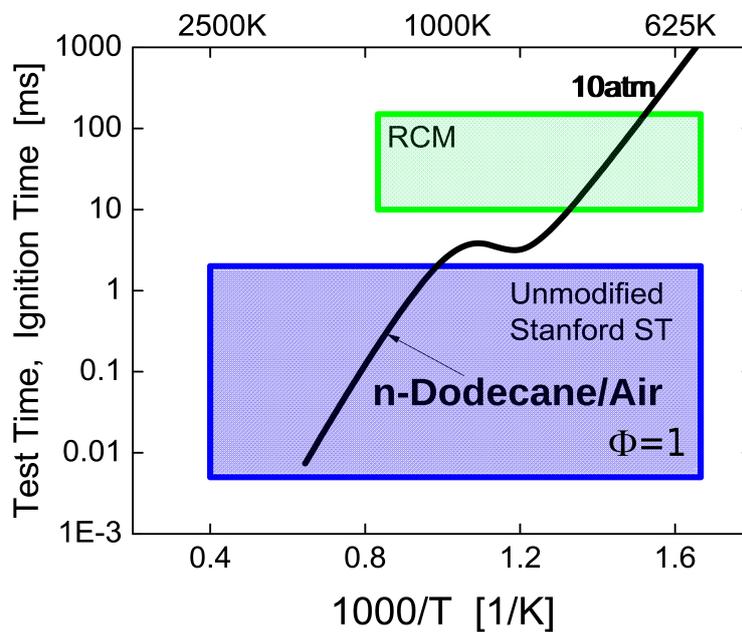


Figura 3.7: Confronto dei tempi di autoaccensione per Shock Tube e Rapid Compression Machine

3.8.1 Shock Tube

Questo sistema è costituito da due sezioni: una chiamata sezione pilota e l'altra sezione test o condotta. In quest'ultima è contenuta la miscela reagente. I condotti sono riempiti con il gas a differente pressione e sono separate da un diaframma. Il gas nella sezione pilota è un gas inerte e si trova ad una pressione più elevata, che continua a crescere fino a che non avviene la rottura del diaframma. Questo fa sì che si crei un'onda d'urto nella sezione condotta ed un'onda di espansione nella sezione pilota, così come mostra la Figura 3.8. L'onda d'urto incidente, viaggia attraverso tutta la sezione di test fino ad essere riflessa dalla parete di fondo. Similmente l'onda di espansione viene riflessa dalla parete della sezione pilota. La determinazione del tempo di accensione avviene tramite la variazione della pressione, infatti lo Shock Tube presenta nella sezione finale del segmento di test una serie di sensori di pressione per rilevarne la variazione.

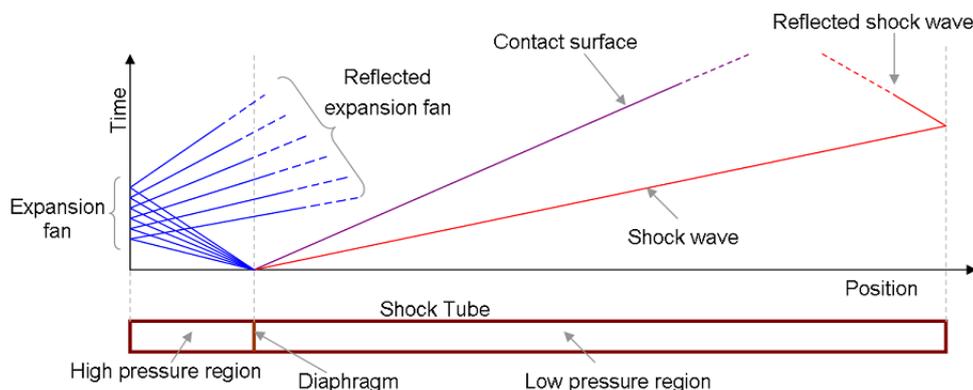


Figura 3.8: Diagramma dello Shock Tube e propagazione dell'onda di shock

L'onda di shock è una regione molto sottile, dove l'attraversamento da parte del flusso porta ad una rapida variazione di stato. Può essere vista come una superficie di discontinuità. Il flusso attraverso l'onda d'urto soddisfa le condizioni di bilancio in massa, della variazione della quantità di moto e dell'energia. Ottenendo così la variazione di velocità, temperatura, pressione, così come il numero di Mach che si hanno in seguito al passaggio dell'onda di shock.

Il diaframma è usato per separare le zone che si trovano a differente pressione, generalmente questo viene scelto in base all'onda d'urto che si vuole ottenere. La rottura di questo elemento può avvenire per differenza di pressione o in seguito ad un'incisione effettuata tramite un sistema che si trova all'interno dello Shock Tube. Nel primo caso la membrana dovrebbe essere progettata per la cosiddetta pressione di rottura che dipende dal tipo di materiale scelto e alle dimensioni del tubo, utilizzato per l'esperimento.

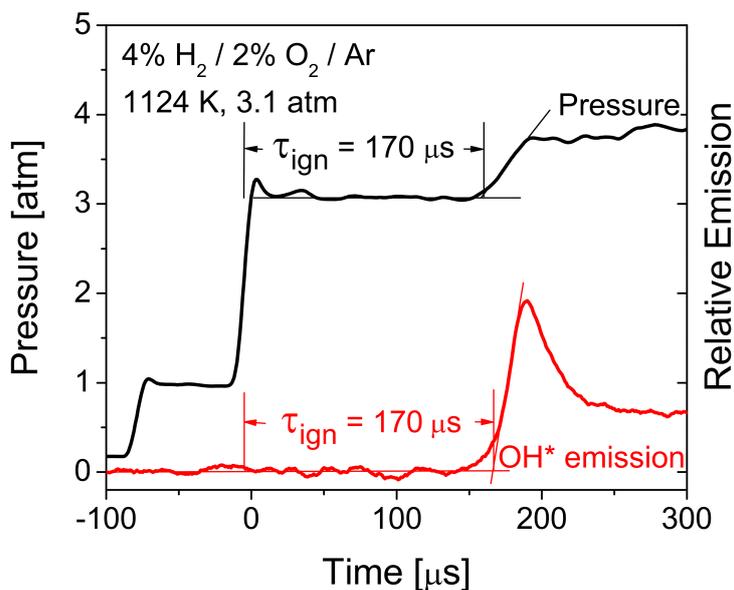


Figura 3.9: Variazione della pressione e dell'emissione di OH durante la propagazione dell'onda d'urto

In seguito alla rottura del diaframma il gas, che si trova nella sezione condotta, viene compresso dall'onda di pressione in seguito ad una trasformazione adiabatica. Come si può vedere dalla Figura 3.9 si ha un primo innalzamento della pressione in seguito alla rottura del diaframma, ed un secondo incremento dopo la riflessione dell'onda di shock. In seguito all'onda riflessa la miscela si troverà ad un determinato valore di pressione e temperatura, da questo istante le reazioni chimiche che avvengono danno inizio al processo di accensione della miscela. Il tempo di ritardo di accensione, è il tempo intercorso dall'istante in cui avviene la compressione dovuta alla riflessione dell'onda di shock al momento in cui avviene l'accensione della miscela.

3.8.2 Rapid Compression Machines

La macchina a compressione rapida, come si può vedere nella Figura 3.10, è un sistema a corsa singola che comprime la miscela di aria e benzina uniformemente. Il sistema è costituito dal cilindro di reazione, dal pistone e dal cilindro pilota. La compressione è garantita dal moto del pistone; il tempo e la velocità con la quale avviene dipende dalla pressione che è stata impostata nella sezione condotta. Al contrario di quello che avviene nei motori a combustione, il pistone una volta raggiunto il punto morto superiore viene bloccato, ottenendo così una camera di combustione a volume costante.

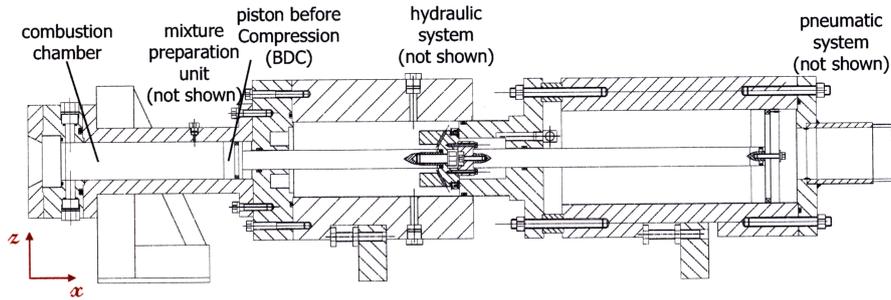


Figura 3.10: Schema della macchina a compressione rapida

Dalla Figura 3.11 si può vedere il primo picco di pressione, dovuto alla compressione che avviene in seguito al moto del pistone. Il secondo incremento di pressione è dovuto alla combustione della miscela. Il tempo intercorso tra la fine del primo incremento e l'inizio del secondo è il ritardo di accensione.

Questo sistema, rispetto allo Shock tube presenta una forte perdita di energia in seguito alla compressione e alla combustione della miscela. Difatti per ottenere delle simulazioni della macchina a compressione rapida bisogna considerare anche lo scambio termico del sistema con l'ambiente esterno. Se questo non venisse considerato i valori di pressione e temperatura che si otterrebbero sarebbero molto più elevati rispetto ai valori ottenuti nelle prove.

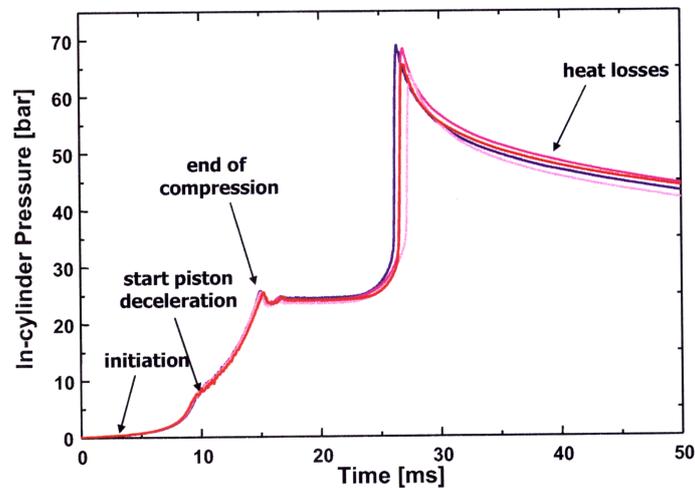


Figura 3.11: Andamento della pressione nella macchina a compressione rapida

Capitolo 4

Cinetica chimica

4.1 Cos'è la cinetica chimica

La cinetica chimica è quel ramo della chimica che studia la velocità con la quale avvengono i processi di reazione. Include, inoltre, la ricerca sui fattori che influenzano la velocità delle reazioni chimiche, fornisce informazioni per quanto riguarda i meccanismi di reazione e gli stati di transizione, nonché la realizzazione di modelli matematici che possono descrivere il comportamento e le caratteristiche di una determinata reazione chimica. La determinazione della velocità di reazione avviene tramite prove sperimentali, da cui derivano le costanti e le leggi di reazione.

Di seguito vengono discusse le basi della cinetica chimica, analizzando le diverse tipologie di reazione.

4.2 Reazioni elementari

La reazione (4.1) non è una reazione elementare.



Vedremo in dettaglio come una molecola d'acqua non sia il risultato della collisione di tre molecole reattive.

Reazioni come quella vista in (4.1) sono chiamate *reazioni globali* o *reazioni totali*. Generalmente questo tipo di reazioni hanno una legge di reazione molto complessa. Le reazioni generali sono la conseguenza di un gran numero di reazioni molto semplici dette *reazioni elementari*. La risoluzione di queste reazioni elementari richiede molto tempo. La formazione dell'acqua (4.1) e.g. può essere descritta da 38 reazioni elementari.

Una *reazione elementare* avviene a livello molecolare esattamente come è descritta dal meccanismo di reazione.

La reazione del radicale ossidrile (OH) con una molecola di idrogeno (H₂) formano una molecola di acqua e un atomo di idrogeno così come descritto dalla reazione elementare:



In seguito al moto delle molecole nel gas, i radicali di idrossile collidono con le molecole di idrogeno. Nel caso di una collisione non reattiva, le due molecole collidono e rimbalzano. Mentre nel caso di una reazione reattiva, le molecole reagiscono producendo H₂O e H in seguito alla collisione.

Il concetto di usare delle reazioni elementari ha molti vantaggi: l'ordine di reazione di una di queste è sempre costante (in particolare non dipende dal tempo e dalle condizioni della reazione) e può essere determinato molto facilmente, basta solo guardare alla *molecolarità della reazione* che si sta considerando.

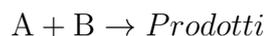
Sono stati osservati solo tre possibili valori:

- *Unimolecolare*: descrive il rimaneggiamento o la dissociazione di una molecola

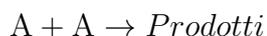


Le reazioni unimolecolari hanno un andamento del primo ordine: se raddoppia la concentrazione iniziale, raddoppia la velocità di reazione.

- *Bimolecolare*: Sono le reazioni più frequenti. Procedono in accordo con l'equazione di reazione

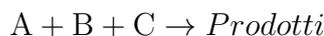


oppure

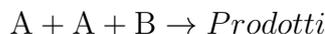


Le reazioni bimolecolari hanno sempre un andamento di secondo grado. Raddoppiando la concentrazione di ogni specie, quadruplica la velocità di reazione.

- *Trimolecolari* Sono di solito le reazioni di combinazione. Seguono una legge del terzo ordine,



oppure



oppure



Generalmente la molecolarità ha lo stesso ordine della reazione elementare.

4.3 Leggi cinetiche e velocità di reazione

Siano A, B, C, ... le differenti specie chimiche che partecipano ad una reazione, questa può essere scritta come



Le leggi cinetiche descrivono la formulazione empirica della *velocità di reazione*. Questo rappresenta la velocità di consumo di una specie in quella specifica reazione. Considerando la specie A

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (4.5)$$

Dove, a, b, c, \dots sono gli ordini di reazione rispettivi delle specie A, B, C, ... e k è il coefficiente della velocità di reazione.

Nel caso in cui la quantità di una specie sia preponderante, la sua variazione può essere considerata trascurabile. Considerando che [B], [C], ... rimangono pressoché costanti durante la reazione, si può valutare un coefficiente effettivo ottenuto dai coefficienti delle specie la cui quantità è notevole ed usare $-k_{exp} = k \cdot [B]^b [C]^c \dots$, ottenendo una versione semplificata della (4.5)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{exp} [A]^a \quad (4.6)$$

La variazione nel tempo della concentrazione della specie A si determina integrando l'equazione differenziale, ottenendo così risultati differenti al variare del parametro a :

- **Ordine di reazione di primo grado:** imponendo $a=1$ si ottiene

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_{exp}(t - t_0) \quad (4.7)$$

Dove $[A]_0$ e $[A]_t$ sono, rispettivamente, le concentrazioni della specie A nell'istante t_0 e t .

- **Ordine di reazione del secondo ordine:** in questo caso si pone $a=2$ e si ottiene

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_{exp}(t - t_0), \quad (4.8)$$

- **Ordine di reazione di terzo grado:** ponendo $a=3$ si ottiene

$$\frac{1}{[A]_t^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_{exp}(t - t_0). \quad (4.9)$$

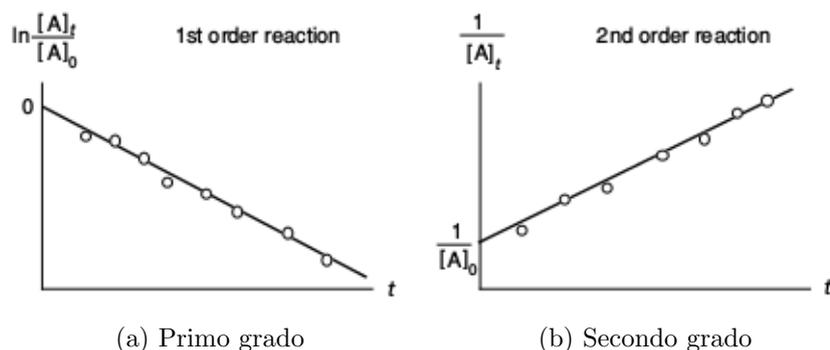


Figura 4.1: Andamento nel tempo della concentrazione della specie A con ordine di reazione di primo e secondo grado

In Figura 4.1 si può vedere l'andamento dell'ordine di reazione in funzione del tempo. Nel caso dell'ordine di reazione di primo grado, usando sistema logaritmico, la concentrazione decresce nel tempo in maniera lineare con pendenza pari a $-k_{exp}$. Mentre nel secondo grafico, si può vedere che la variazione di $\frac{1}{[A]_t}$ aumenta linearmente nel tempo all'aumentare di t con velocità pari a k_{exp} .

4.4 Velocità di avanzamento diretta e inversa

La velocità di reazione inversa della relazione (4.5) si ottiene analogamente alla (4.6), per quanto riguarda la specie A:

$$\frac{d[A]}{dt} = k^{(r)}[D]^d[E]^e[F]^f \dots \quad (4.10)$$

Nel caso in cui la reazione si trovi in uno stato di equilibrio, la velocità di reazione diretta ed inversa hanno lo stesso valore (il coefficiente di reazione diretta viene indicata con l'apice (f), mentre quello della reazione inversa è espressa con (r)). A livello macroscopico non viene osservata nessuna reazione netta, quindi per l'equilibrio chimico si può scrivere:

$$k^{(f)}[A]^a[B]^b[C]^c \dots = +k^{(r)}[D]^d[E]^e[F]^f \dots \quad (4.11)$$

Oppure

$$\frac{[D]^d [E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b [C]^c} = \frac{k^{(f)}}{k^{(r)}} \quad (4.12)$$

Il primo termine corrisponde alla costante di equilibrio della reazione che può essere determinata dai dati termici, ottenendo così una relazione fondamentale tra la velocità di reazione diretta e inversa:

$$K_c = \frac{k^{(f)}}{k^{(r)}} = \exp(-\Delta_R \bar{A}^0 / RT) \quad (4.13)$$

Dove $\Delta_R \bar{A}^0$ corrisponde all'energia minima di attivazione, cioè la minima energia che le molecole debbono possedere perché la reazione proceda.

4.5 Dipendenza della velocità di avanzamento dalla temperatura

Una caratteristica della velocità delle reazioni chimiche è che dipenda fortemente dalla temperatura in maniera non lineare. In accordo con Arrhenius (1889), la dipendenza dalla temperatura può essere descritta dalla *legge di Arrhenius*

$$k = A' \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (4.14)$$

Più recentemente, misure accurate hanno dimostrato una dipendenza dalla temperatura, ed anche, del *fattore pre-esponenziale* A' , il quale comunque sia è molto piccolo rispetto alla dipendenza esponenziale,

$$k = AT^b \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (4.15)$$

L'energia di attivazione E_a corrisponde all'energia da dover oltrepassare per ottenere la reazione (Figura 4.2). Il valore massimo corrisponde all'energia di legame della molecola, ma può essere anche più piccola se i nuovi legami si formano simultaneamente alla rottura di quelli precedenti.

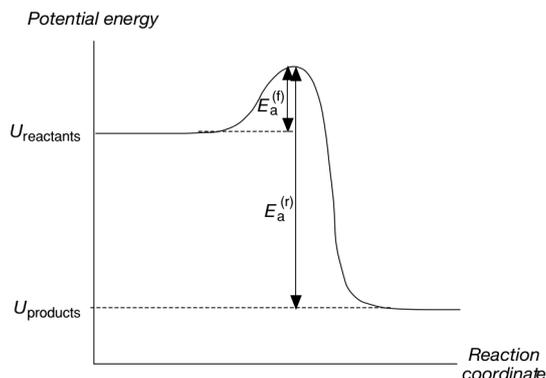


Figura 4.2: Diagramma dell'energia per una reazione

In accordo con l'equazione (4.14) si ottiene una dipendenza lineare di k con la temperatura ($\log k = \log A - \text{const}/T$); la dipendenza con la temperatura del fattore pre-esponenziale $A \cdot T^b$ è spesso trascurato a causa dell'incertezza numerica. Figura 4.3 mostra la dipendenza dei fattori di alcune reazioni elementari (la reazione dell'alogeno con idrogeno). Il coefficiente k è riportato con andamento logaritmico rispetto all'inverso della temperatura.

Per vanificare l'effetto dell'energia di attivazione, o per alte temperature, il termine esponenziale dell'equazione (4.14) deve essere 1. Così il coefficiente della velocità di reazione è governato solamente dal fattore pre-esponenziale A' o $A \cdot T^b$.

Questo fattore ha un significato differente per reazioni unimolecolari, bimolecolari e trimolecolari:

- Per reazioni unimolecolari, il reciproco di A corrisponde ad una vita media di una molecola attiva. Nelle reazioni di dissociazione la vita media è calcolata tramite la frequenza di vibrazione di rottura del legame. Generalmente, il fattore pre-esponenziale è il doppio della frequenza della vibrazione del legame.
- Per reazione bimolecolari, il fattore A' corrisponde al prodotto tra la velocità di collisione e la probabilità di reazione. Così questa è un limite superiore per la velocità di reazione.
- Per reazione trimolecolari, la collisione con un terzo elemento rimuove energia alla reazione. Se, per esempio, due atomi di idrogeno collidono e formano

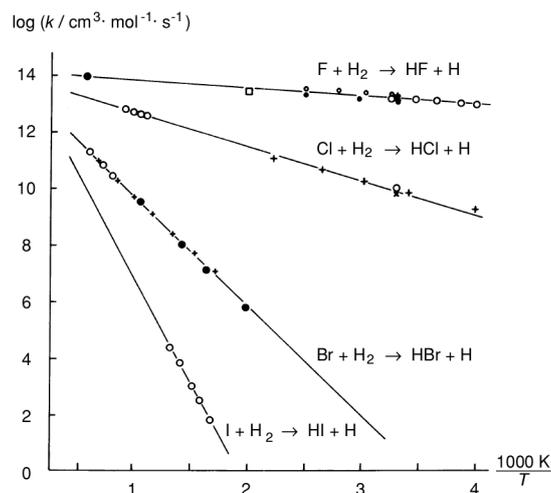


Figura 4.3: Andamento del parametro k per alcune reazioni tra gli atomi di alogeno e le molecole dell'idrogeno

una molecola di idrogeno per un breve periodo, questa molecola si dissocia immediatamente a causa dell'eccesso di energia presente nella molecola.

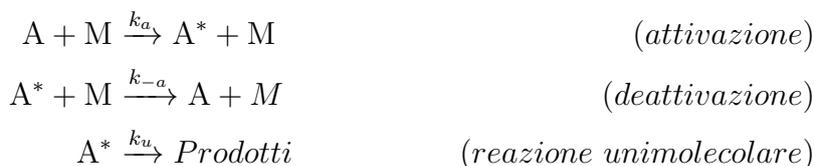
Ad un esame più attento una reazione con tre elementi corrisponde a due reazioni bimolecolari in rapida successione. Essa la si può esprimere come una sequenza di reazioni costituite da due elementi ed è conveniente perché porta ad una vasta gamma di fattori pre-esponenziali ed E_a è molto piccolo o addirittura negativo.

4.6 Dipendenza della velocità di avanzamento dalla pressione

La dipendenza dalla pressione del coefficiente della velocità di reazione durante la dissociazione (per le trasformazioni unimolecolari) e la ricombinazione (per le reazioni bimolecolari) è un indicatore di quanto queste reazioni non siano elementari; quest'ultima è difatti una sequenza di più reazioni.

Nel caso più semplice, per il problema della dipendenza dalla pressione si può usare il *modello di Lindemann*. In accordo con questo modello, la decomposizione unimolecolare è possibile solo se l'energia presente nella molecola è sufficiente a rompere i legami. Perciò, è necessario che prima della reazione, l'energia della molecola aumenti in seguito all'impatto con un'altra molecola chiamata M . In seguito, la molecola così eccitata può decomporre nei prodotti, oppure si può disattivare attraverso

una successiva collisione.



In accordo con l'equazione (4.6) la velocità di reazione è dato da:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_u [A^*]$$

e

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A][M] - k_{-a} [A^*][M] - k_u [A^*]$$

Assumendo che la concentrazione delle specie intermedie A^* è quasi stazionaria:

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0, \quad (4.16)$$

Si ottiene per la concentrazione della specie intermedia $[A^*]$ e la formazione dei prodotti:

$$[A^*] = \frac{k_a [A][M]}{k_{-a} [M] + k_u} \quad (4.17)$$

e

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_u [A][M]}{k_{-a} [M] + k_u} \quad (4.18)$$

Si possono distinguere due casi estremi: reazioni ad alta pressione ed a bassa pressione.

Nel primo caso la concentrazione delle collisioni con il parametro M è molto piccola, quindi $k_{-a}[M] \ll k_u$ ottenendo una reazione del secondo ordine:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a \cdot [A][M] = k_0 \cdot [A][M] \quad (4.19)$$

A bassa pressione il coefficiente della velocità di reazione viene chiamato in letteratura k_0 . È proporzionale alla concentrazione della specie A e alla presenza dell'elemento M , perché l'attivazione è lenta a bassa pressione.

Nel caso dell'alta pressione, l'elemento M ha una concentrazione più elevata inoltre $k_{-a}[M] \gg k_u$, ottenendo così una reazione del primo ordine:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_u k_a}{k_{-a}} [A] = k_\infty \cdot [A] \quad (4.20)$$

Ad alta pressione la velocità della reazione viene chiamato k_∞ . In questo caso k non dipende dalla concentrazione dell'elemento di collisione, perché ad alta pressione gli urti avvengono molto frequentemente e, pertanto, la decomposizione della molecola A^* è limitata dalla velocità di attivazione.

Il meccanismo di Lindemann mette in evidenza che l'ordine delle reazioni complesse dipende dalle condizioni alle quali avvengono. Comunque sia, questo è un modello semplificato.

Risultati più accurati per la dipendenza dalla pressione delle reazioni unimolecolari può essere ottenuto dalla *Teoria delle Reazioni Unimolecolari*. Questa teoria prende in considerazione non solo una specie di attivazione ma molte più specie con diversi livelli di attivazione.

Se la legge della velocità di una reazione unimolecolare può essere scritto come $d[P]/dt = k[A]$ e il coefficiente dipende dalla pressione e temperatura, la teoria delle reazioni unimolecolari ricade nel campo detto di *fall-off*. In questo caso, vi sono diverse curve che descrivono il comportamento di k al variare della temperatura e pressione. Generalmente viene plottato il logaritmo di k rispetto al logaritmo della pressione.

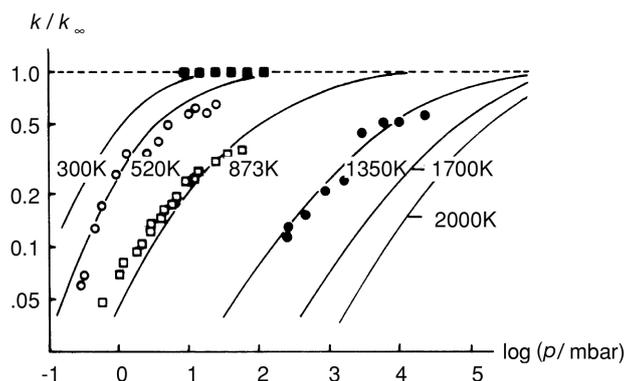


Figura 4.4: Curve *fall-off* della reazione $OH + SO_2 \xrightarrow{+M} HOSO_2$ per differenti temperature da 150 e 1500 K

Le curve di *fall-off* hanno una forte dipendenza con la temperatura. Quindi il coefficiente della velocità di reazione unimolecolare mostra una differente dipendenza della temperatura a differenti valori di pressione, come si può ben vedere in Figura 4.4. Questa immagine mostra un tipico andamento delle curve di *fall-off*. Per valori di pressione tali che $p \rightarrow \infty$, il coefficiente di velocità di reazione k tende al valore asintotico chiamato k_∞ . A bassa pressione il coefficiente di reazione è proporzionale ad $[M] = p/RT$. Dall'equazione (4.20) si può vedere che la variazione di

[P] ha una dipendenza lineare con [M]. Per lo stesso ragionamento, il coefficiente di velocità di reazione k diminuisce all'aumentare della temperatura.

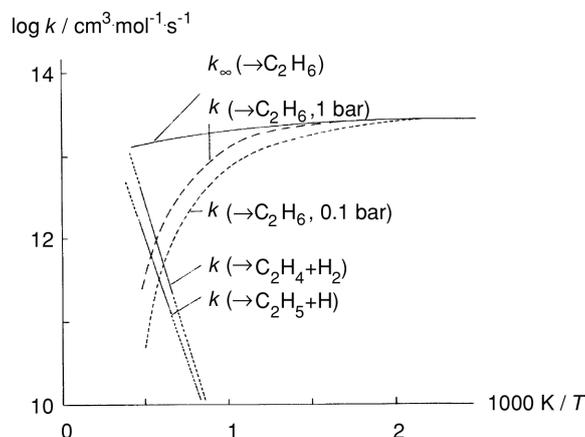


Figura 4.5: Dipendenza della temperatura della velocità della reazione $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{prodotti}$

Come si può vedere dalla Figura 4.4, 1. La Figura 4.5 mostra il coefficiente della reazione inversa della reazione unimolecolare vista in Figura 4.4, per l'equazione (4.13), ha la stessa dipendenza dalla pressione della reazione in avanti.

Bisogna eseguire un trattamento adeguato della dipendenza dalla pressione per le reazioni perché molti esperimenti sulle reazioni chimiche avvengono a pressione pari a quella atmosferica o inferiore, mentre la combustione avviene a valori ben più elevati. Un formalismo spesso usato è quello *F-Center treatment of Troe*, dove vengono usati dieci parametri per determinare il coefficiente k a specifici valori di pressione e temperatura, come si vede dalla tabella Tabella 4.1

Reazione		A	b	E
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	-	1.57E+13	0.0	0.0
-	LOW	5.98E+19	-0.8	0.0
-	TROE	0.5	0.0	0.0

Tabella 4.1: Esempio dei parametri di Arrhenius per le reazioni dipendenti dalla pressione

La prima linea contiene l'equazione di reazione e i parametri dell'equazione di Arrhenius validi per l'alta pressione, la seconda linea i parametri di Arrhenius per bassa pressione e la terza linea quattro parametri: $a, T^{***}, T^* e T^{**}$ che sono usati per determinare il valore del centro di F_{cent} (che descrive il centro della regione di *fall-off*)

$$F_{cent} = a \cdot \exp\left(\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{T}{T^{**}}\right) + (1 - a) \cdot \exp\left(\frac{T}{T^{***}}\right)$$

Questo viene usato per valutare il valore di F attraverso:

$$\log F = \log F_{cent} \left\{ 1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d \cdot (\log P_r + c)} \right] \right\} \quad (4.21)$$

con

$$\begin{aligned} c &= 0.4 - 0.67 \log F_{cent} \\ n &= 0.75 - 1.27 \log F_{cent} \\ d &= 0.14 \\ P_r &= k_0 \cdot [M] / k_\infty \end{aligned}$$

Infine

$$k = k_\infty \cdot \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) \cdot F \quad (4.22)$$

4.7 Modelli cinetici

Il modello cinetico è la rappresentazione matematica delle reazioni chimiche e permette di comprendere e descrivere i processi chimici, come la decomposizione del cibo o la crescita di microrganismi. Inoltre, è possibile realizzare modelli cinetici capaci di simulare l'ossidazione del combustibile. Tali modelli risultano essere un elemento molto utile per determinare le caratteristiche di autoaccensione di un motore ad accensione comandata, come il tempo di accensione, il calore rilasciato e i prodotti finali della combustione. Ci sono cinque categorie di modelli cinetici: dettagliati, concentrati, ridotti, scheletrici e globali.

Essi si differenziano in base al numero di reazioni e di specie chimiche che essi contengono:

Categoria	Specie	Reazioni
Dettagliato	>100	>1000
Concentrato	>100	>1000
Ridotto	10	10 -100
Scheletrico	10	10
Globale	<10	<10

Modello dettagliato: questo tipo di modello include tutte le importanti reazioni elementari e le singole specie utilizzando i migliori parametri di reazione e dati termochimici. Tuttavia, vi sono delle incertezze nella selezione delle reazioni e dei ratei di reazione. Questi vengono spesso sviluppati per un singolo idrocarburo. Tali meccanismi vengono validati solo su una gamma piuttosto ristretta di condizioni. Essi consistono in centinaia di specie chimiche e migliaia di reazioni elementari.

Modello concentrato: questa tipologia di modello utilizza una descrizione semplificata per le reazioni di propagazione primarie ed intermedie ed una trattazione di cinetica chimica più dettagliata per le reazioni secondarie. Ciò comporta un minor numero di specie intermedie rispetto ad un modello completo. Questa tipologia di modello è ampiamente usata nel calcolo numerico per la determinazione del tempo di autoaccensione della miscela.

Modello ridotto: questo modello contiene solo gli elementi più critici del meccanismo completo, un gran numero di studiosi hanno realizzato differenti metodi di riduzione di modelli completi in maniera sistematica.

Modello scheletrico: nonostante il ridotto numero di reazioni, questo modello è in grado di simulare il processo a doppia accensione presente in alcuni idrocarburi e determinare il tempo di autoaccensione di uno specifico combustibile.

Modello globale: modelli globali descrivono la chimica in termini di alcuni dei principali reagenti e prodotti in una o più relazioni globali funzionali. L'incentivo di sviluppare questo tipo di modello è quello di minimizzare il numero di reazioni così da poter applicarlo ad uno studio tramite CFD (*computational fluid dynamic*). La struttura di un modello globale, in genere, segue la catena di ramificazione. In generale, la chimica ad alta temperatura è descritta da una o due reazioni, le restanti descrivono il processo a temperatura bassa e intermedia.

4.7.1 Layout del modello cinetico

Un modello cinetico si presenta con un layout ben definito. Inizialmente vengono specificati gli elementi chimici che saranno utilizzati; in seguito vengono riportate tutte le specie chimiche presenti ed infine vi è la lista delle reazioni. Ogni linea o porzione di questa che presenti il punto esclamativo (!) è considerata un commento e viene quindi ignorata.

In Tabella 4.2 è riportato lo schema ridotto di ossidazione del metano, come esempio di un modello cinetico. Nella sezione *REACTIONS*, a fianco di ogni reazione, sono riportati in ordine i valori di A', n, E necessari a risolvere l'equazione di

```

ELEMENTS
O H C N
END
SPECIES
H2      O      O      CO2
OH      H2O     HO2     H2O2
CH3     CH4     CO      CO2
CH2O    CH3OH    C2H2    C2H4
C2H6    CH2CO    N2      -
END
REACTIONS
2O = O2                1.200E+17  -1.000  .00
H + O = OH            5.000E+17  -1.000  .00
O + CH3 = H + CH2O   5.060E+13  .000    .00
O + CO = CO2         1.800E+10  .000    2385.00
H + O2 = HO2         2.800E+18  -.860   .00
2H = H2              1.000E+18  -1.000  .00
H + OH = H2O         2.200E+22  -2.000  .00
H + CH3 = CH4        13.90E+15  -.534   536.00
H + CH2CO = CH3 + CO 5.000E+13  .000    8000.00
H2 + CO = CH2O       4.300E+07  1.500   79600.00
2OH = H2O2           7.400E+13  -.370   .00
OH + CH3 = CH3OH     2.790E+18  -1.430  1330.00
2CH3 = C2H6          6.770E+16  -1.180  654.00
C2H4 = H2 + C2H2     8.000E+12  .440    86770.00
O + C2H2 = CH2CO     1.02E+07   2.000   1900.00
END

```

Tabella 4.2: Modello ridotto dell'ossidazione del metano

Arrhenius (4.14). Più in generale, in un modello più complesso e completo, oltre alla presenza di reazioni uni e bimolecolari, vi sono anche le reazioni trimolecolari che si rappresentano come visto in Tabella 4.1.

Ogni specie chimica presente nel modello deve presentare anche dei dati termici associati ad essa, generalmente caricati su un altro file. Questi elementi devono contenere: il nome della specie, la forma della specie (gas, liquida o gassosa) e i range di temperatura nel quale calcolare i dati termodinamici.

Le caratteristiche termiche sono così strutturate:

- **Riga 1:** nome della specie, data (spesso non specificata), simboli atomici dell'elemento, fase in cui si trova l'elemento, bassa e alta temperatura.

- **Riga 2:** coefficienti $a_1 \dots a_5$ da inserire nelle equazioni (4.23), per il limite superiore di temperatura.
- **Riga 3:** coefficiente a_6, a_7 per alti valori di temperatura e $a_1 \dots a_3$ per il limite inferiore.
- **Riga 4:** coefficienti $a_4 \dots a_7$ per il limite inferiore di temperatura.

```

THERMO ALL
300.000 1000.000 5000.000
!1
CH4      121286C  1H      4  G  300.000  5000.000  1000.00      1
1.68347900e+00  1.02372400e-02  -3.87512900e-06  6.78558500e-10  -4.50342300e-14  2
-1.00807900e+04  9.62339500e+00  7.78741500e-01  1.74766800e-02  -2.78340900e-05  3
3.04970800e-08  -1.22393100e-11  -9.82522900e+03  1.37221900e+01  4

```

Tabella 4.3: Dati termici del metano

Per ogni specie bisogna calcolare: il calore specifico a volume costante (C_p^0/R), l'entalpia molare (H^0/RT) e l'entropia molare (S^0/R). Il suffisso 0 indica che ognuno di questi termini è stato calcolato allo stato standard di 1 bar. La determinazione di questi parametri richiede la conoscenza di sette coefficienti.

$$\begin{aligned}
\frac{C_{pk}^0}{R} &= a_1k + a_2kT_k + a_3kTk^2 + a_4kT_k^3 + a_5kT_k^4 \\
\frac{H_K^0}{RT_k} &= a_1k + \frac{a_2k}{2}T_k + \frac{a_3k}{3}Tk^2 + \frac{a_4k}{4}T_k^3 + \frac{a_5k}{5}T_k^4 + \frac{a_6k}{T_k} \\
\frac{S_k^0}{R} &= a_1k \log T_k + a_2kT_k + \frac{a_3k}{3}Tk^2 + \frac{a_4k}{4}T_k^3 + \frac{a_5k}{5}T_k^4 + a_7k
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Capitolo 5

Cantera

Cantera è un software che risolve problemi che coinvolgono processi di cinetica chimica, termodinamica e di trasporto. Può essere usato per effettuare simulazioni chimiche con modelli di grandi dimensioni, per calcolare le proprietà termodinamiche e di trasporto della miscela, per valutare i tassi di reazione delle specie chimiche, condurre analisi sui percorsi di reazione, simulare processi di reazione utilizzando una serie di reattori e per modellare fluidi non ideali.

Il software lavora con la *programmazione ad oggetti*, che rappresentano delle componenti del simulatore (la miscela di gas, il reattore, il modello cinetico, la superficie di interazione ...). In questo modo gli script possono essere costruiti in maniera intuitiva, creando ed assemblando i componenti. Cantera fornisce le funzionalità avanzate necessarie per scopi di ricerca, tra cui, algoritmi veloci ed efficienti, la capacità di lavorare con meccanismi di reazione di grandi dimensioni, ed è possibile interfacciarsi con diverse piattaforme di programmazione: Fortran, C++, Python e MATLAB. Cantera è un software open-source, in questo modo è possibile andare a vedere come si comportano le funzioni, e personalizzarle in base al proprio uso.

Cantera può essere utilizzato su quattro diverse piattaforme di programmazione. Python è il più popolare linguaggio di scrittura orientata ad oggetti e MATLAB è l'ambiente più usato per la soluzione di problemi numerici. Entrambi hanno un buon supporto per la grafica e per le operazioni vettoriali. Hanno una relativa facilità di utilizzo e possono essere usati in maniera interattiva. I programmi Fortran90 e C++, sono i linguaggi di compilazione più utilizzati. Fortran è tradizionalmente il linguaggio dominante per il calcolo scientifico, specialmente la più vecchia versione Fortran77. Fortran90 ha molte caratteristiche moderne, che si trovano in altri linguaggi di programmazione, come il supporto per la programmazione orientata. L'uso di C++ per il calcolo scientifico sta aumentando rapidamente, in seguito allo sviluppo di un efficiente compilatore, eliminando così le differenze tra C++ e Fortran.

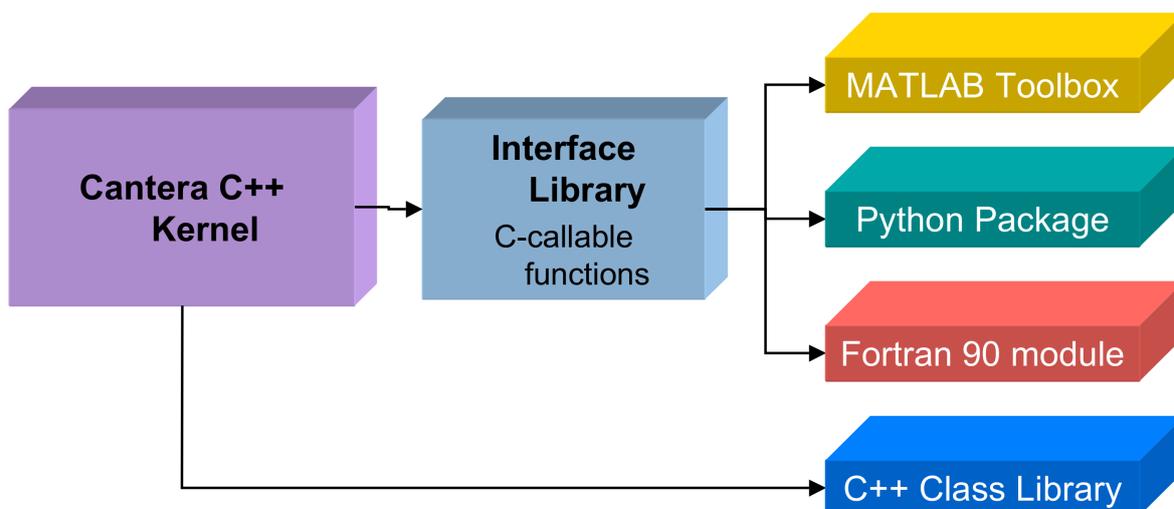


Figura 5.1: Diagramma di interfaccia del toolbox Cantera

Cantera è stato realizzato in modo tale che le funzioni e l'ambiente di lavoro avessero la stessa forma.

Listing 5.1: Codice Fortran90

```

1 use Cantera
  gasmix_t gas
3 gas = IdealGasMix('chem.cti')
  call setState_TPX(gas, 300.0, OneAtm, 'CH4:1, O2:2')
5 write(*,*) 'molar enthalpy = ', enthalpy_mole(gas)

```

Listing 5.2: Codice C++

```

1 include "Cantera.h"
  IdealGasMix gas("chem.cti");
3 gas.setState_TPX(300.0, OneAtm, "CH4:1, O2:2");
  cout << "molar enthalpy = ", gas.enthalpy_mole();

```

Listing 5.3: Codice Python

```

1 from Cantera import *
2 gas = IdealGasMix("chem.cti")
  gas.setState_TPX(300.0, OneAtm, "CH4:1, O2:2")
4 print "molar enthalpy = ", gas.enthalpy_mole()

```

Listing 5.4: Codice MATLAB

```
gas = IdealGasMix('chem.cti');
```

```

2 set(gas, 'T', 1001.0, 'P', OneAtm, 'X', 'CH4:1, O2:2');
  disp('molar enthalpy = ', enthalpy_mole(gas));

```

Tra le opzioni messe a disposizione si è scelto di utilizzare MATLAB.

La risoluzione di un problema di cinetica chimica prevede l'importazione da parte del codice di un file contenente le reazioni chimiche e successivamente l'impostazione dei valori di temperatura, pressione e composizione della miscela, come si può vedere nello script 5.4. Da ora in avanti negli esempi riportati si omette il caricamento del file e l'impostazione dei parametri iniziali, poiché si considerano quelli illustrati dell'esempio 5.4. Il file *chem.cti* contiene al suo interno lo schema cinetico del metano. In questo codice (5.4), il gas viene considerato come un gas ideale.

Oltre alla determinazione della velocità di reazione è possibile realizzare reattori complessi. Generalmente un reattore può essere utilizzato per creare differenti reazioni, è costituito da un volume all'interno del quale si trova un composto perfettamente miscelato. È possibile ottenere contenitori a volume variabile, avente più ingressi e uscite e pareti in grado di trasmettere calore con l'ambiente circostante (Figura 5.2).

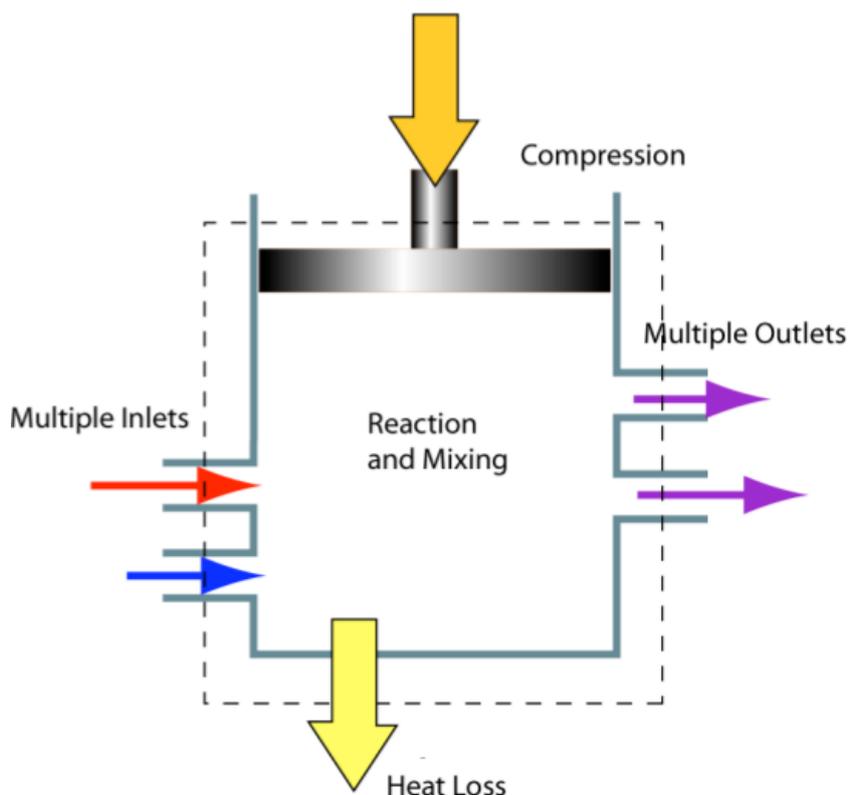


Figura 5.2: Esempio di reattore

5.1 Descrizione matematica del sistema di equazioni

Un modello matematico che coinvolga un problema di cinetica chimica deve integrare un solutore per risolvere il sistema di equazioni composto dalla conservazione della massa e dell'energia del sistema. Il livello di complessità del processo di scrittura del codice dipende dalle proprietà del sistema e dal metodo di calcolo applicati. Il modello può rappresentare la combustione di un gas omogeneo in un reattore a volume costante, come la RCM, oppure la simulazione della combustione di un gas disomogeneo all'interno di un volume variabile, come nel caso dei motori ad accensione comandata.

Di seguito viene riportato il sistema di equazioni che il solutore deve risolvere per un sistema zero dimensionale

5.1.1 Equazioni di governo

Nel caso in cui il sistema sia costituito da un singolo volume, è necessario applicare la conservazione della massa e dell'energia.

Gas ideale

La miscela si suppone che risponda alla legge dei gas perfetti

$$pV = nRT \quad (5.1)$$

Dove p è la pressione, V il volume del gas, n il numero di moli, R la costante universale dei gas e T la temperatura.

Conservazione della massa

La massa totale, del volume di controllo, è influenzata dalla portata che si ha attraverso l'ingresso e l'uscita del sistema.

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \dot{m}_{l_{out}} \quad (5.2)$$

Dove, il pedice l_{in} e l_{out} indicano rispettivamente l -esimo ingresso ed uscita. $\dot{m}_{l_{in}}$ indica la portata in ingresso mentre $\dot{m}_{l_{out}}$ il flusso in uscita.

Conservazione della specie

La massa di una singola specie chimiche all'interno del volume viene determinata dal flusso di massa entrante ed uscente, dalla formazione e dal consumo delle reazioni chimiche. Pertanto, il tasso di variazione della massa delle singole specie all'interno di ogni zona viene rappresentata da.

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \dot{m}_{j,l_{out}} + M_j \cdot V \cdot \dot{\omega}_j \quad (5.3)$$

Dove, $\dot{m}_{j,l_{in}}$ e $\dot{m}_{j,l_{out}}$ indica la portata della j -esima specie chimica rispettivamente in ingresso ed in uscita. Il termine $\dot{\omega}_j$ indica la tasso di produzione della j -esima specie, M_j la massa molare e V il volume di controllo.

La variabile Y_j è la frazione in massa della j -esima specie ed è pari a

$$Y_j = \frac{m_j}{m} \quad (5.4)$$

Sostituendo l'equazione (5.4) nella (5.3) si ottiene

$$\frac{1}{m} \frac{d(Y_j m)}{dt} = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \frac{\dot{m}_{l_{out}}}{m} Y_{j,l_{out}} + \frac{M_j \cdot V \cdot \dot{\omega}_j}{m} \quad (5.5)$$

Applicando la regola del prodotto sul termine a sinistra dell'uguale si ottiene

$$\frac{dY_j}{dt} + \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \cdot Y_j = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \frac{\dot{m}_{l_{out}}}{m} Y_{j,l_{out}} + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \quad (5.6)$$

Il termine $\rho = m/V$ rappresenta la densità della miscela. Sostituendo l'equazione (5.2) nella derivata della massa nel secondo termine a sinistra dell'uguale dell'equazione (5.6), si ottiene

$$\frac{dY_j}{dt} + \frac{1}{m} \left(\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \dot{m}_{l_{out}} \right) \cdot Y_j = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \frac{\dot{m}_{l_{out}}}{m} Y_{j,l_{out}} + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \quad (5.7)$$

Visto che la miscela in uscita dal volume ha la stessa composizione dei residui di gas si ottiene che

$$Y_j = Y_{j,out} \quad l_{out} = 1, N_{out} \quad (5.8)$$

Sostituendo la (5.8) nella (5.7) ed eliminando i termini ripetitivi si ottiene

$$\frac{dY_j}{dt} + \frac{1}{m} \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{l_{in}} Y_j = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} Y_{j,l_{in}} + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \quad (5.9)$$

Rimaneggiando quest'ultima (5.9) si ottiene

$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} (Y_{j,l_{in}} - Y_j) + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \quad (5.10)$$

L'equazione (5.10) indica che la composizione del gas dipende sia dalle reazioni chimiche sia dalla differenza tra la miscela in ingresso e la restante miscela.

Conservazione dell'energia

La prima legge della termodinamica per sistemi aperti afferma che

$$\underbrace{\frac{dU}{dt}}_{\text{Energia interna}} = \underbrace{-p \frac{dV}{dt}}_{\text{Lavoro}} \underbrace{-\dot{Q}}_{\text{Flusso calore}} + \underbrace{\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{l_{in}} h_{l_{in}}}_{\text{Af flusso energia}} - \underbrace{\sum_{l_{out}}^{N_{out}} \dot{m}_{l_{out}} h_{l_{out}}}_{\text{Ef flusso energia}} \quad (5.11)$$

Energia interna L'energia interna di un gas ideale è data

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d(mu)}{dt} = m \frac{du}{dt} + u \frac{dm}{dt} \quad (5.12)$$

Dove U è l'energia interna del sistema e u l'energia specifica.

In base alla definizione di entalpia l'energia interna può essere espressa come

$$u = h - p\nu \quad (5.13)$$

Il parametro h è l'entalpia specifica, mentre ν il volume specifico ($\nu = V/m$)
Sostituendo la (5.13) nella (5.12) si ottiene

$$m \frac{du}{dt} + u \frac{dm}{dt} = m \frac{d(h - p\nu)}{dt} + (h - p\nu) \frac{dm}{dt} \quad (5.14)$$

$$= m \frac{dh}{dt} - m \frac{d(p\nu)}{dt} + h \frac{dm}{dt} - p\nu \frac{dm}{dt} \quad (5.15)$$

$$= m \frac{dh}{dt} + h \frac{dm}{dt} - \frac{d(pV)}{dt} \quad (5.16)$$

L'energia interna specifica è determinata dalle specie presenti nella miscela di gas, quindi l'entalpia può essere espressa come

$$h = \sum_j^{N_s} Y_j h_j \quad (5.17)$$

Dove N_s indica il numero di specie presenti e h_j l'entalpia specifica del j -esimo elemento.

Dall'equazione (5.17) la variazione di entalpia specifica diventa

$$\frac{dh}{dt} \frac{d\left(\sum_j^{N_s} Y_j h_j\right)}{dt} = \sum_j^{N_s} Y_j \frac{dh_j}{dt} + \sum_j^{N_s} h_j \frac{dY_j}{dt} \quad (5.18)$$

Per un gas ideale l'entalpia può essere scritta come

$$dh_j = c_{p_j} \cdot dT \quad (5.19)$$

Dove, T è la temperatura alla quale si trova la miscela e c_{p_j} è il calore specifico a pressione costante. Sostituendo la (5.10) e (5.19) nella (5.18) si ottiene

$$\frac{dh}{dt} = \sum_j^{N_s} c_{p_j} \cdot dT + \sum_j^{N_s} h_j \cdot \left(\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} (Y_{j,l_{in}} - Y_j) + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \right) \quad (5.20)$$

In seguito alla sostituzione della (5.20) nella definizione dell'energia interna specifica (5.14) e successivamente rimpiazzando quest'ultima nella (5.12) si ottiene

$$\frac{dU}{dt} = m \cdot \left(\sum_j^{N_s} c_{p_j} \cdot dT + \sum_j^{N_s} h_j \cdot \left(\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} (Y_{j,l_{in}} - Y_j) + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \right) \right) - \frac{d(pV)}{dt} + h \frac{dm}{dt} \quad (5.21)$$

Sostituendo nella (5.21) la conservazione della massa (5.2) e successivamente la definizione dell'entalpia in funzione delle specie (5.17) risulta

$$\frac{dU}{dt} = m \cdot \left(\sum_j^{N_s} c_{p_j} \cdot dT + \sum_j^{N_s} h_j \cdot \left(\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \frac{\dot{m}_{l_{in}}}{m} (Y_{j,l_{in}} - Y_j) + \frac{M_j \cdot \dot{\omega}_j}{\rho} \right) \right) - \frac{d(pV)}{dt} + \left(\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \dot{m}_{l_{out}} \right) \cdot \sum_j^{N_s} Y_j h_j \quad (5.22)$$

Rimaneggiando l'equazione (5.22) si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = & m \frac{dT}{dt} \sum_j^{N_s} Y_j c_{p_j} - \frac{d(PV)}{dt} + \frac{m}{\rho} \sum_j^{N_s} h_j M_j \dot{\omega}_j \\ & + \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \sum_j^{N_s} \dot{m}_{l_{in}} h_j Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \sum_j^{N_s} \dot{m}_{l_{out}} h_j Y_{j,l_{out}} \\ & - \sum_{l_{in}}^{N_{in}} h_j \dot{m}_{l_{in}} Y_j + \sum_{l_{in}}^{N_{in}} h_j \dot{m}_{l_{in}} Y_j \end{aligned} \quad (5.23)$$

Eliminando gli ultimi due termini dell'equazione sopra descritta si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = & m \frac{dT}{dt} \sum_j^{Ns} Y_j c_{p_j} - \frac{d(PV)}{dt} + \frac{m}{\rho} \sum_j^{Ns} h_j M_j \dot{\omega}_j \\ & + \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \sum_j^{Ns} m_{l_{in}} h_j Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \sum_j^{Ns} m_{l_{out}} h_j Y_{j,l_{out}} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Usando l'equazione (5.17) i termini del flusso di energia in ingresso ed in uscita dal sistema, dell'equazione (5.11), si possono scrivere

$$\underbrace{\sum_{l_{in}}^{N_{in}} \dot{m}_{l_{in}} h_{l_{in}}}_{\text{Afflusso energia}} - \underbrace{\sum_{l_{out}}^{N_{out}} \dot{m}_{l_{out}} h_{l_{out}}}_{\text{Efflusso energia}} \quad (5.25)$$

$$= \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \sum_j^{Ns} m_{l_{in}} h_j Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \sum_j^{Ns} m_{l_{out}} h_j Y_{j,l_{out}} \quad (5.26)$$

Sostituendo la (5.24) e (5.25) nell'equazione di conservazione dell'energia (5.11) si ottiene

$$\begin{aligned} & m \frac{dT}{dt} \sum_j^{Ns} Y_j c_{p_j} - p \frac{dV}{dt} - V \frac{dp}{dt} \\ & + \frac{m}{\rho} \sum_j^{Ns} h_j M_j \dot{\omega}_j + \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \sum_j^{Ns} m_{l_{in}} h_j Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \sum_j^{Ns} m_{l_{out}} h_j Y_j \\ & = \frac{dQ_{ht}}{dt} - p \frac{dV}{dt} + \sum_{l_{in}}^{N_{in}} \sum_j^{Ns} m_{l_{in}} h_{j,l_{in}} Y_{j,l_{in}} - \sum_{l_{out}}^{N_{out}} \sum_j^{Ns} m_{l_{out}} h_j Y_j \end{aligned} \quad (5.27)$$

Visto che la miscela in uscita dal volume di controllo ha la stessa composizione di quella interna, si può dire che $h_j = h_{j,l_{out}}$ e $Y_j = Y_{j,l_{out}}$. In questo modo eliminando i termini uguali si ottiene

$$\begin{aligned} m \frac{dT}{dt} \sum_j^{Ns} Y_j c_{p_j} = & \frac{dQ_{ht}}{dt} + V \frac{dp}{dt} + \frac{m}{\rho} \sum_j^{Ns} h_j M_j \dot{\omega}_j \\ & + \sum_{l_{in}}^{N_{in}} m_{l_{in}} \sum_j^{Ns} Y_{j,l_{in}} (h_{j,l_{in}} - h_j) \end{aligned} \quad (5.28)$$

L'equazione (5.28) rappresenta la variazione di temperatura in seguito allo scambio di calore con l'ambiente circostante, il lavoro fatto sul volume, il calore rilasciato in seguito alle reazioni chimiche e dalla differenza di entalpia tra la miscela entrante e quella che già si trova all'interno del reattore.

Pressione

Assumendo che la pressione sia uniforme all'interno del volume di controllo il suo valore e la sua variazione sono ricavati dalla legge dei gas perfetti.

Manipolando l'equazione (5.1)

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (5.29)$$

Derivando si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= R \frac{d(Tn) \cdot V - (Tn) \cdot dV}{V^2} \\ &= R \frac{(ndT + Tdn) \cdot V - (Tn) \cdot dV}{V^2} \\ &= \frac{Rn \cdot dt}{V} + \frac{RT \cdot dn}{V} - \frac{P \cdot dv}{V} \end{aligned} \quad (5.30)$$

Il numero di moli della miscela si determina

$$n = \sum_j^{Ns} \frac{m \cdot Y_j}{M_j} \quad (5.31)$$

La variazione delle moli si ottiene derivando la (5.31)

$$dn = m \cdot \sum_j^{Ns} \frac{dY_j}{M_j} + dm \cdot \sum_j^{Ns} \frac{Y_j}{M_j} \quad (5.32)$$

Esaminando i termini dell'equazione (5.10) e (5.12) appena discussa rivela le seguenti derivate

$$\frac{dY_j}{dt}, \frac{dT}{dt}, \dot{m}, \dot{m}_{in}, \dot{\omega}_j \quad (5.33)$$

E le seguenti variabili

$$T, Y_j, Y_{j,in}, V, m \quad (5.34)$$

$$c_{pj}, h_j, h_{j,in}, \rho \quad (5.35)$$

$$(5.36)$$

Le variabili termodinamiche c_{p_j} , h_j e $h_{j,l,in}$ sono calcolate in base al presupposto che il gas sia ideale, mentre queste variabili sono funzioni della temperatura. Maggiori dettagli del calcolo sono introdotti nella sezione seguente.

L'equazione della frazione in massa e dell'energia (5.10), (5.12) possono essere espresse in forma matriciale

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \frac{dT}{dt} \\ \frac{dY_1}{dt} \\ \frac{dY_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dY_{N_s}}{dt} \end{bmatrix}}_{(N_s+1) \times 1} = A \times \underbrace{\begin{bmatrix} T \\ Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_{N_s} \end{bmatrix}}_{(N_s+1) \times 1} + B \quad (5.37)$$

Le note poste sotto le matrici indicano le dimensioni delle matrici. A e B sono rispettivamente le matrici dei coefficienti e dei valori noti, sono della forma

$$A = \begin{bmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} & \dots & A_{1,N_s+1} \\ A_{2,1} & A_{2,2} & \dots & A_{2,N_s+1} \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ A_{N_s+1,1} & A_{N_s+1,2} & \dots & A_{N_s+1,N_s+1} \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_{N_s+1} \end{bmatrix} \quad (5.38)$$

5.2 Equazioni ridotte

Un modello matematico che coinvolga un problema di cinetica chimica deve integrare un solutore per risolvere il sistema di equazioni composto dalla conservazione della massa e dell'energia del sistema. Il livello di complessità del processo di scrittura del codice dipende dalle proprietà del sistema e dal metodo di calcolo applicati. Il modello può rappresentare la combustione di un gas omogeneo in un reattore a volume costante, come la RCM, oppure la simulazione della combustione di un gas disomogeneo all'interno di un volume variabile, come nel caso dei motori ad accensione comandata.

Di seguito viene riportato il sistema di equazioni ridotto che il solutore deve risolvere per un sistema zero dimensionale

Le variabili di un reattore sono:

- m , la massa della miscela contenuta nel reattore.
- V , il volume.
- U , l'energia interna del sistema.
- Y_k , la frazione molare di ogni specie.

Volume reattore

Il volume del reattore varia nel tempo in seguito al moto della parete che si può inserire.

$$\frac{dV}{dt} = \sum_w f_w A_w v_w(t) \quad (5.39)$$

Dove $f_w = \pm 1$ indica il rivestimento della parete, A_w è l'area del muro e $v_w(t)$ è la velocità con il quale si muove quest'ultimo nel tempo.

Conservazione della massa

La massa totale contenuta all'interno del reattore cambia in seguito al flusso attraverso gli ingressi e le uscite presenti e alla produzione di specie in seguito alla reazione che avviene alla parete.

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} + \dot{m}_{wall} \quad (5.40)$$

Conservazione delle specie

La velocità con cui la specie k -esima è generata attraverso reazioni omogenee è pari a: $V\dot{\omega}_k W_k$, dove V è il volume del recipiente, $\dot{\omega}_k$ è il tasso di produzione molare e W_k è la massa molare della specie k -esima, mentre il tasso totale a cui è generata ogni specie è pari a:

$$\dot{m}_{k,gen} = V\dot{\omega}_k W_k + \dot{m}_{k,wall} \quad (5.41)$$

Dove: $\dot{m}_{k,wall}$ è la portata della specie k a seguito delle reazioni che avvengono sulla parete. Quindi la variazione in massa di ogni specie presente può essere espressa come:

$$\frac{d(mY_k)}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} Y_{k,in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} Y_k + \dot{m}_{k,gen} \quad (5.42)$$

Dove: Y_k è la frazione molare della k -esima specie. Derivando a sinistra dell'uguaglianza e sostituendo la (5.40) nella (5.42) si ottiene:

$$m \frac{dY}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} (Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{k,gen} - Y_k \dot{m}_{wall} \quad (5.43)$$

Conservazione dell'energia

L'equazione dell'energia interna del sistema si ottiene scrivendo la prima legge della termodinamica per sistemi aperti:

$$\underbrace{\frac{dU}{dt}}_{\text{Energia interna}} = \underbrace{-p \frac{dV}{dt}}_{\text{Lavoro}} \underbrace{-\dot{Q}}_{\text{Flusso calore}} + \underbrace{\sum_{in} \dot{m}_{in} h_{in}}_{\text{Afflusso energia}} - \underbrace{h \sum_{out} \dot{m}_{out}}_{\text{Efflusso energia}} \quad (5.44)$$

Utilizzando un modello a un volume costante con pareti del reattore completamente adiabatiche, il termine del lavoro compiuto e del flusso di calore sono nulli. In questo caso la variazione di energia dipende solamente dalle specie e dalle reazioni presenti nel modello.

5.3 Metodi numerici

Nel capitolo precedente sono state riportate una serie di equazioni differenziali per esprimere la combustione di una miscela, basato sull'equazione di conservazione della massa e dell'energia. Questo set di equazioni vengono trattate come un problema dipendente dalle condizioni iniziali, tempo dipendente.

Il sistema di equazioni può essere scritto nel seguente modo

$$f\left(t, \frac{dY_j}{dt}, \frac{dT}{dt}, Y_j, T\right) = 0 \quad Y(t_n) = T_n \quad (5.45)$$

Dove Y è il vettore delle incognite del sistema costituite dalla frazione in massa, T è la temperatura. f è un vettore contenente le equazioni di conservazione del sistema che sono funzione della variabile Y e del tempo.

La condizione $Y(t_n)$ indica la condizione iniziale ad un certo tempo t_n dove il pedice n è l'indice di discretizzazione del tempo.

Il modello matematico per la soluzione di un problema di cinetica chimica è altamente non lineare, questo è dovuto dalla dipendenza esponenziale delle equazioni di Arrhenius. Il sistema risulta essere un problema *stiff*. In un modello di chimica cinetica, la velocità di reazione può cambiare di diversi ordini di grandezza tra una reazione e l'altra. Lo stesso si può dire per la concentrazione di diverse specie, si può andare da un ordine pari a 10^{-2} per il combustibile ad un valore di 10^{-10} o 10^{-15} per i radicali. Per questi sistemi anche se la soluzione ha una variazione lenta, affinché la soluzione sia stabile è necessario che il passo temporale sia molto piccolo.

Per definire computazionalmente questo tipo di equazioni differenziali vi sono diversi solutori che implementano algoritmi con ordine delle variabili e passo temporale variabile. I solutori più utilizzati sono **LSODE**, **VODE** e **DASSL**.

5.3.1 Soluzioni di problemi stiff

La cinetica chimica, specialmente nella modellazione della combustione, è caratterizzata da una enorme disparità nelle scale temporali delle specie presenti. Per alcune specie la velocità di reazione k può essere molto grande, con conseguente variazione repentina della concentrazione della specie stessa. Al contrario, altre specie possono sviluppare delle reazioni con una velocità piuttosto bassa. Durante la combustione la scala temporale caratteristica dei radicali liberi (come l'idrogeno) risulta essere estremamente piccola, mentre per quanto riguarda altre specie (ad esempio, NO) può essere piuttosto grande. Questa grande differenza di tempo porta ad una proprietà numerica detta *stiffness* o *rigidità*.

Pertanto, si verifica nei problemi dove ci sono due o più differenti scale della variabile indipendente. Ad esempi, supponiamo che il seguente set di equazioni derivi da un meccanismo di cinetica chimica

$$u = 998u + 1998v \quad (5.46)$$

$$v = -999u - 1999v \quad (5.47)$$

Con condizioni al contorno

$$u(0) = 1, v(0) = 0$$

La soluzione risulta essere

$$u = 2 \exp^{-x} - \exp^{-1000x}$$

$$v = -\exp^{-x} + \exp^{-1000x}$$

Per integrare un sistema con un metodo numerico, la presenza del termine \exp^{-1000x} richiede un passo di integrazione $h \ll 1/1000$ affinché il metodo sia stabile. Questo anche se il termine \exp^{-1000x} sia completamente trascurabile per la determinazione dei valori di u e v non appena ci si sposta dall'origine del sistema, come è illustrato in figura 5.3.

In Figura 5.3 è riportato l'andamento della soluzione di un problema stiff che presenta il fenomeno dell'instabilità. Si suppone che le due equazioni abbiano due diverse soluzioni, una riportata con linea tratteggiata, mentre l'altra con linea continua. Sebbene le condizioni iniziali siano tali da dare la soluzione rappresentata con linea continua. La stabilità dell'integrazione (mostrata dalla linea spezzata) è determinata dalla rapida variazione della soluzione.

5.4 Importazione Modelli

Ogni simulazione di Cantera comporta l'utilizzo di una o più fasi della materia. A seconda del calcolo che viene sviluppato può essere necessario valutare le proprietà

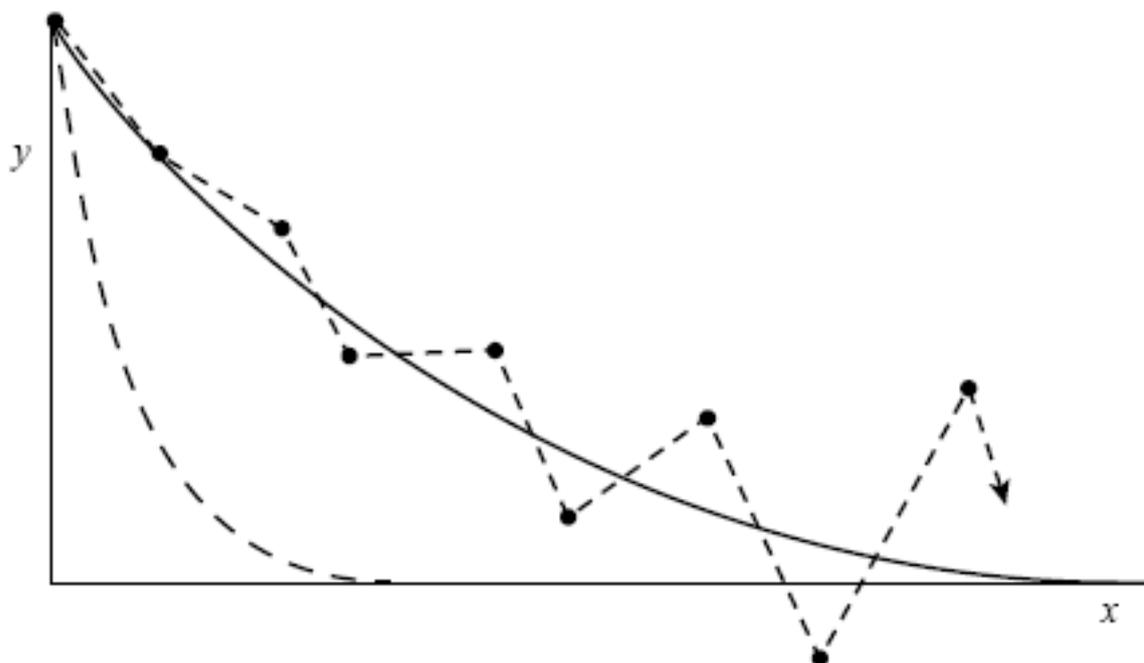


Figura 5.3: Schema dell'integrazione di un problema stiff

termodinamiche, di trasporto e le reazioni che si sviluppano per quella fase. Per quei problemi in cui ci sono più fasi, devono essere fornite le proprietà per le interfacce, e le reazioni tra le fasi e l'interfaccia.

Prima che vengano valutate le proprietà devono essere definite le fasi, bisogna specificare il tipo di modello per calcolare le proprietà delle reazioni. Ad esempio, una fase solida deve essere definita come incomprimibile, con una densità e composizione specifica. Una fase gassosa per la simulazione della combustione deve essere definito come un gas ideale costituito da una miscela di molte specie chimiche.

Ogni fase è definita da una grande quantità di dati relativi alle specie e alle reazioni. Deve essere specificato il contributo di ogni specie, delle proprietà termiche, di trasporto e le informazioni relative alla velocità di reazione.

La funzione *importPhase* realizza un oggetto che rappresenta la fase quindi la composizione chimica del gas.

Listing 5.5: Importazione modello cinetico

```
1 gas = importPhase('chem.cti')
```

I dati necessari alla realizzazione della fase vengono letti da un file il quale al suo interno può contenere diverse stati fisici della materia; in questo caso bisogna specificare quale si vuole estrapolare. Ogni meccanismo di reazione, include al suo interno

i dati relativi a: elementi, specie chimiche e reazioni. Nei file di distribuzione di Cantera sono inclusi alcuni meccanismi, come quello dell'aria, dell'idrogeno e alcuni sistemi di reazione per superfici reagenti.

Per la realizzazione di una miscela di gas la funzione 5.5 ha bisogno di un file di testo nel quale sono riportate gli elementi chimici, le reazioni e i dati termici per ogni specie, il file deve avere un'estensione `.cti`. Quando viene letto un file con questa estensione Cantera realizza un secondo file, che contiene le stesse informazioni del primo ma in un formato XML chiamato **CTML**. Dopo il processo di realizzazione il software importa i dati da quest'ultimo file. Il file CTML viene salvato nella stessa directory del file di input, con lo stesso nome ma viene cambiato l'estensione del file in `.xml`. Il modello cinetico viene salvato con questa seconda estensione per diverse ragioni. I file XML sono uno standard ampiamente utilizzato per i file di dati, ed è progettato per essere relativamente semplice da analizzare. Questo rende possibile ad altri programmi la lettura dei modelli cinetici utilizzati da Cantera, senza i requisiti necessari per la manipolazione dei file `cti`.

Un altro formato ampiamente usato per la realizzazione dei modelli cinetici è il "formato CK". Il formato di dati di input sviluppato per il software Chemkin. Cantera mette a disposizione una funzione per convertire questo tipo di file in un documento con estensione `.cti`:

```
1 infile = 'chem.inp';  
2 thermo = 'thermo.dat';  
3 transport = 'tran.dat';  
  
5 f = ck2cti(infile, thermo, transport);
```

Il primo file contiene tutte le specie e le reazioni chimiche, nel documento `thermo.dat` sono contenute tutte le informazioni termiche delle specie presenti nel modello e nell'ultimo file sono riportati i dati di trasporto.

5.5 Metodi risolutivi Cantera

Il problema sopra descritto può essere risolto in due modi differenti: attraverso l'utilizzo del solutore di equazioni stiff presente in MATLAB, oppure usufruendo della soluzione presente nel toolbox Cantera denominata *Reactor*.

5.5.1 Metodo ODE

MATLAB presenta diverse tipologie di solutori per problemi ai valori iniziali. In particolare la funzione `ode15` prevede la risoluzioni di problemi stiff. Gli argomenti necessari al solutore sono: la funzione da integrare, l'intervallo di integrazione, le condizioni iniziali ed eventualmente delle opzioni per l'integrazione.

Listing 5.6: Funzione *ode15*

```
1 [T,Y] = ode15 (odefun , tspan , yo , options)
```

- *odefun* Il solutore risolve problemi differenziali della forma $\dot{y} = f(t, y)$.
- *tspan* Bisogna fornire un vettore con l'intervallo di integrazione $[t_0, t_f]$. Il solutore impone le condizioni iniziali al tempo t_0 , ed integra da quell'istante fino al tempo finale t_f . Nel caso in cui il vettore fosse costituito da più di due valori, viene fornita la soluzione dell'equazione ad ogni istante di tempo esplicitato. Specificare il vettore degli istanti temporali non interferisce sul time step della soluzione.
- *y0* Vettore delle condizioni iniziali.
- *options* Struttura di parametri opzionali che modificano le proprietà di integrazione predefinite.

La funzione fornisce un vettore Y contenente la soluzione del sistema differenziale, in cui il valore di ogni riga corrisponde alla soluzione al tempo t contenuto nel vettore T .

Il seguente script (5.7) mostra come utilizzare la funzione *ode15* per ottenere l'evoluzione della combustione di una miscela di metano. Dopo aver definito il gas vengono specificate quelle grandezze necessarie per l'integrazione: le condizioni iniziali e l'intervallo di tempo. Le condizioni iniziali comprendo l'energia interna specifica, il volume specifico e la frazione in massa delle specie chimiche presenti nel modello. Vengono aggiunte delle *options* per aumentare l'accuratezza della soluzione. Di fatti è stato ridotto l'errore assoluto e l'errore relativo della soluzione. Il solutore del problema si trova alla riga 13. Oltre a passare la funzione da integrare *@reactor_ode*, vengono fornite una serie di altre funzioni le quali definiscono la tipologia di reattore che si sta considerando. La funzione *vdot* permette di modificare la legge di variazione del volume. In questo caso è stata impostata una trasformazione a pressione costante. Difatti, la variazione di volume è pari alla differenza tra la pressione alla quale si trova la miscela e la pressione iniziale, moltiplicata per un coefficiente molto elevato. In questo modo il volume varia di molto alla minima differenza di pressione. Mentre, impostando un valore di $v = 0$ si ottiene una trasformazione isocora.

Per ottenere una trasformazione con scambio di calore verso l'ambiente esterno od un altro reattore è necessario fornire il valore del flusso di calore attraverso la funzione *heatflux*. Di conseguenza è necessario imporre la superficie lungo la quale lo scambio di calore avviene. Per far questo occorre fornire la legge di variazione o l'area della superficie attraverso la quale avviene lo scambio.

Il risultato dell'integratore, è una matrice in cui ogni colonna fornisce il risultato in un determinato istante di tempo. Nella prima e nella seconda riga vengono

riportati rispettivamente i valori dell'energia specifica e del volume del sistema. Le restanti righe corrispondono alla frazione in massa delle specie presenti nel composto. Nello script 5.7 si può vedere alla riga 48 come per ogni istante temporale venga ricostruita la miscela impostando i valori di frazioni in massa, di energia interna e di volume in modo tale da determinare i valori di pressione, temperatura e densità.

Listing 5.7: Metodo ODE

```

4 y0 = [intEnergy_mass(gas)
        1.0/density(gas)
6        massFraction(gas)];

8 time_interval = [0 0.001];
options = odeset('RelTol', 1.e-5, 'AbsTol', 1.e-12, 'Stats', 'on')
10 out = ode15s(@reactor_ode, time_interval, y0, options, gas, @vdot,
               @area, @heatflux);
12
13 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
14 % Le seguenti funzioni possono essere definite arbitrariamente
15 % per impostare le condizioni al contorno del reattore
16 % il tasso di variazione di volume, il flusso di calore, e l'area.
17
18 % Variazione di volume. Si possono implementare qualsiasi altre
19 % funzioni
20 % t -> tempo
21 % vol -> Volume
22 % gas -> miscela
23
24 function v = vdot(t, vol, gas)
25 v = 1.e11 * (pressure(gas) - 101325.0);
26
27 % Flusso di calore (W/m^2).
28 function q = heatflux(t, gas)
29 q = 0.0; % Adiabatico
30
31 % Superficie (m^2). Necessaria per calcolare il trasferimento di calore
32 function a = area(t, vol)
33 a = 1.0;
34 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
35 % Elaborazione dati
36
37 time = out.x;
38 soln = out.y;
39 [m n] = size(time)
40 pv = zeros(nSpecies(gas)+4, n);
41
42 set(gas, 'T', 1001.0, 'P', oneatm);

```

```

44 for j = 1:n
    ss = soln(:,j);
    y = ss(3:end);
46 mass = sum(y);
    u_mass = ss(1)/mass;
48 v_mass = ss(2)/mass;
    setMassFractions(gas, y);
50 setState_UV(gas, [u_mass v_mass]);

52 pv(1,j) = times(j);
    pv(2,j) = temperature(gas);
54 pv(3,j) = density(gas);
    pv(4,j) = pressure(gas);
56 pv(5:end,j) = y;
end

```

La funzione *reactor ode* valuta il sistema differenziale per un reattore zero-dimensionale nel quale è possibile imporre una variazione di volume ed uno scambio termico. L'integratore ad ogni istante di tempo chiama la funzione *reactor ode* la quale in uscita fornisce la variazione di energia interna, di volume e delle specie chimiche presenti nel modello cinetico. Note le leggi di variazione del volume e del calore disperso è possibile determinare la loro variazione in base allo stato fisico della miscela in quel determinato istante di tempo.

Listing 5.8: Funzione Reactor ode

```

2 function dydt = reactor_ode(t,y,gas,vdot,area,heatflux)
4 [m,n] = size(y);
  dydt = zeros(m,n);
6
8 for j = 1:n
10     this_y = y(:,j);
    int_energy = this_y(1);
    vol = this_y(2);
12     masses = this_y(3:end);

14     % evaluate the total mass, and the specific internal energy and
    volume.
    total_mass = sum(masses);
16     u_mass = int_energy/total_mass;
    v_mass = vol/total_mass;

18     % set the state of the gas by specifying (u,v,{Y.k})
20     setMassFractions(gas, masses);
    setState_UV(gas, [u_mass v_mass]);
22     p = pressure(gas);

```

```

24 % volume equation
    vdt = feval(vdot, t, vol, gas);
26
28 % energy equation
    a = feval(area, t, vol);
    q = feval(heatflux, t, gas);
30    udt = -p * vdt + a * q;
32
34 % species equations
    ydt = total_mass * ydot(gas);
36
38 % set up column vector for dydt
    dydt(:,j) = [ udt
                  vdt
                  ydt ];

```

L'aspetto disagiata di questo metodo consiste nel dover ricreare il gas per ogni istante in modo da poter determinare certe grandezze, come la pressione o la temperatura.

Oltre alla funzione *reactor ode*, la quale risulta essere la più flessibile, sono presenti anche altre funzioni: *conuv* e *conhp*. La prima determina la soluzione di un sistema adiabatico a volume costante, mentre la seconda è valida per un sistema adiabatico a pressione costante.

5.5.2 Metodo Reactor

Alternativamente al metodo descritto precedentemente, è possibile risolvere il problema di cinetica chimica utilizzando il solutore *Reactor*. Questa metodologia risulta essere più compatta ed intuitiva. A differenza del metodo precedente in questo caso è necessario definire l'istante temporale, t , in cui si vuol conoscere la soluzione.

Dopo aver determinato lo stato fisico-chimico iniziale della miscela, è possibile realizzare il reattore. La funzione *Reactor* realizza un volume definito, chiuso le cui pareti sono inerti ed adiabatiche.

```

1 r = reactor(gas);

```

Per realizzare un reattore più complesso è sufficiente aggiungere degli elementi che vadano così a modificare le proprietà del serbatoio. Per renderlo a pressione costante è necessario definire un secondo ambiente il quale stato fisico e chimico resta invariato, ed aggiungere una parete mobile. Di default la variazione del volume è pari ad un coefficiente moltiplicato per la differenza di pressione che si ha tra il reattore e l'ambiente circostante.

$$\dot{V} = K \cdot (P_{reactor} - P_{ambiente}) \quad (5.48)$$

Dove \dot{V} rappresenta la variazione di volume, K il coefficiente di variazione e $P_{reactor}$, $P_{ambiente}$ sono rispettivamente la pressione che si trova nel reattore e quella esterna. La variazione di volume può essere comunque modificata andando ad inserire una legge di moto particolare come quella del manovellismo di spinta. In Figura 5.4 è riportato uno schema che riproduce un reattore a volume variabile.

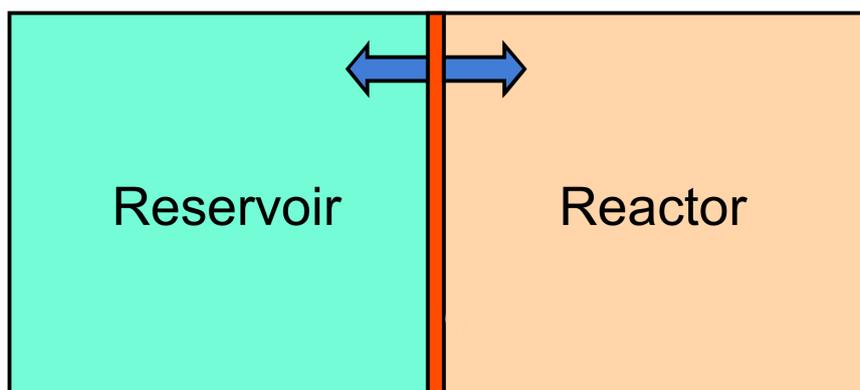


Figura 5.4: Visualizzazione del reattore

Di seguito viene riportato lo script (5.9) per ottenere l'ossidazione di una miscela di metano, equivalente a quella descritta con il metodo *Reactor ode*. Dopo aver determinato lo stato iniziale della miscela e il reattore, è stato creato un serbatoio rappresentante l'ambiente circostante. La funzione *Reservoir* definisce un volume chiuso completamente inerte. La temperatura, pressione e composizione chimica del gas contenuto all'interno non varia dal valore iniziale imposto. Successivamente è stato definito la parete di separazione tra i due ambienti e le relative caratteristiche per quanto riguarda la variazione di volume, l'area di scambio termico e il flusso di calore. Per poter realizzare l'avanzamento dello stato chimico del reattore è necessario realizzare una rete di reattori. Nel caso siano presenti più reattori si ottiene l'avanzamento nel tempo simultaneo di tutti i serbatoi. Dalla riga 35, dello script avviene l'avanzamento nel tempo e vengono salvate nei relativi vettori le grandezze di interesse.

Listing 5.9: Metodo Reactor

```

4 % Creazione del Reattore
  r = Reactor('gas');
6
  % Ambiente esterno
  a = IdealGasMix('air.cti');
  set(a, 'P', oneatm)
10 env = Reservoir(a);
12 % Definizione di una parete mobile tra il reattore e l'ambiente esterno

```

```

w = Wall;
14 install(w,r,env);

16 % Coefficiente di espansione. dV/dt = KA(P.1 - P.2)
setExpansionRateCoeff(w, 1.e11);

18 % Flusso di calore
20 setHeatFlux(w,0.0)

22 % Area (m^2)
setArea(w, 1.0);

24 % Creazione del reactor network
26 network = ReactorNet({r});

28 t = 0.0;
dt = 1.0e-5;
30 t0 = cputime;
pv = zeros(nSpecies(gas), 100)

32 % Reazione
34 for n = 1:100
    t = t + dt;
36    advance(network, t);
    tim(n) = time(network);
38    temp(n) = temperature(r);
    rho = density(gas);
40    Pressione = pressure(gas);
    pv(:,n) = molefractions(gas);
42 end

```

Con questo metodo bisogna fornire alla funzione *advance*: la rete dei reattori e l'istante di tempo nel quale si vuole conoscere la soluzione del sistema. È quindi possibile impostare il time step tra due soluzioni ed andare ad aumentare la precisione in determinati intervalli di tempo diminuendo il passo temporale. Anche in questo caso è possibile ottenere reattori particolari utilizzando la relativa funzione:

- *ConstPressureReactor* Reattore a pressione costante;
- *IdelGasReactor* Reattore per miscele di gas ideali;
- *IdelGasConstPressureReactor* Reattore a pressione costante per miscele di gas ideali.

Capitolo 6

Validazione metodo Cantera

6.1 Modelli cinetici analizzati

Per questa attività di ricerca sono stati scelti 4 modelli cinetici:

- Modello semi-dettagliato del TRF presentato da J.C.G.Andrae.
- Modello cinetico dettagliato che include i meccanismi dell'isooottano, del n-eptano, del toluene e dell'esano. Sviluppato dal centro di ricerca Lawrence Livermore National Laboratory, (LLNL)
- Modello semi-dettagliato contenente cinque differenti specie chimiche, presentato da J.C.G.Andrae.
- Modello semi-dettagliato contenente l'ossidazione di cinque elementi chimici sviluppato da Bei-Jing Zhong.

6.1.1 Modello TRF

Il modello TRF, presentato da Andrae [2] è costituito da 633 reazioni e 137 specie chimiche. Esso è composto dal meccanismo di ossidazione ridotto del n-eptano e isooottano, ai quali viene aggiunto il meccanismo dettagliato del toluene.

Il modello chimico di partenza per il toluene si basa su quello del benzene, al quale sono state aggiunte le reazioni di ossidazione dei radicali del benzile con l'ossigeno per aumentare la reattività del modello alle alte pressioni. Per quanto riguarda il n-eptano, il modello descrive sia il comportamento a bassa temperatura sia ad alta, riproducendo il tempo di autoaccensione a varie condizioni.

Nell'articolo vengono studiati i comportamenti dei singoli elementi del modello a differenti condizioni di pressione e rapporto aria-benzina con dati ricavati sperimentalmente. Successivamente, sono state analizzate le miscele di n-eptano e toluene: il

modello risultava essere troppo reattivo sotto certe condizioni di pressione e temperatura ed iniziava a deviare dai dati sperimentali. Per migliorare la soluzione, gli autori hanno introdotto delle reazioni incrociate tra il n-eptano e il toluene andando così a migliorare l'andamento per valori di temperatura al di sotto di 800 K. Infine sono stati confrontati i tempi di autoaccensione derivanti dal modello con quelli relativi alle prove sperimentali che riguardavano le miscele di TRF a diversi valori di pressione: 3.04 e 5.07 MPa. La composizione viene riportata nella tabella seguente in percentuale di volume.

Surrogato	Isoottano	Toluene	n-Eptano
A	63	20	17
B	69	14	17

6.1.2 Modello LLNL

Il modello presentato da Mehl [14] è costituito da 1389 specie e da 10481 reazioni. Il meccanismo contiene gli schemi delle reazioni dell'isoottano, del n-eptano, del toluene e dell'esano.

La struttura di questo modello è composta da un nucleo centrale e da tre macro blocchi secondari. Il nucleo è costituito dalla descrizione dettagliata delle specie formate da uno fino a quattro atomi di carbonio (C1 e C4). Il primo blocco comprende tutti i principali percorsi di reazione per gli idrocarburi lineari saturi e non saturi fino alle specie C7, il secondo contiene le stesse classi di reazioni di idrocarburi ramificati da C5 a C8 e l'ultimo blocco include le reazioni delle specie aromatiche come benzene e gli aromatici alchilici a catena corta.

Questo articolo effettua una rivisitazione dei ratei di reazione più importanti, tale da migliorare la previsione del modello in un range di funzionamento più ampio. Per comprendere l'interazione tra le varie specie chimiche e verificare che il modello riproduca tali andamenti, vengono studiati i comportamenti delle singole specie chimiche e di alcune miscele di queste a diversi valori di pressione (10, 50 MPa) e a temperature inferiori a 1000 K. Infine sono stati determinati i tempi di autoaccensione per due surrogati costituiti da tre specie, la composizione in frazione molare è riportata in Tabella 6.1

Surrogato	Isoottano	Toluene	1-Esano
A	47	35	18
B	50	35	15

Tabella 6.1: Composizione surrogati utilizzati nell'articolo LLNL

I surrogati per le benzine, in genere, contengono una grande quantità di alcani. Nella miscela A, l'esano svolge il ruolo sia delle componenti sature sia di quelle non sature, visto che è costituito da una catena lunga di atomi di carbonio e presenta un meccanismo di ramificazione simile a quello degli alcani.

Il surrogato B è stato utilizzato per verificare che sia i tempi di autoaccensione sia le specie chimiche venissero rispettati. Il modello è stato messo a confronto con dati sperimentali per accertare che l'emissione degli inquinanti venisse ben rappresentata dallo schema cinetico. Esso ben riproduce l'andamento delle specie chimiche.

6.1.3 Modello di Andrae a 5 specie

La benzina è costituita da una grande varietà di idrocarburi. Per meglio rappresentarla vengono studiati dei surrogati con un numero sempre maggiore di specie chimiche. Generalmente i surrogati sono realizzati miscelando opportunamente tre elementi: isoottano, toluene e n-eptano; nel modello di Andrae a 5 specie vengono inseriti l'etanolo, il quale viene spesso utilizzato come additivo ed il diisobutilene, il quale svolge il ruolo degli idrocarburi insaturi presenti nella benzina. Lo scopo di questo studio è quello di sviluppare un modello di cinetica chimica ridotta in grado di simulare l'autoaccensione e l'ossidazione di un surrogato contenente quattro elementi. Questo modello [10] presenta 142 specie chimiche e 672 reazioni.

Esso è costituito da un meccanismo di ossidazione ridotto per l'isoottano e per il n-eptano e da un meccanismo dettagliato per il toluene. Al modello del TRF è stato aggiunto il meccanismo scheletrico dell'etanolo, e quello del diisobutilene. Il comportamento del modello è stato valutato confrontando i tempi di accensione ottenuti tra questo e i dati sperimentali. Le prove sono state effettuate con due diversi surrogati aventi una composizione in percentuali di volume riportati in Tabella 6.2

Surrogato	Isoottano	n-Eptano	Toluene	Etanolo	Diisobutilene
PRF+ETOH	62	18	-	20	-
TRF+DIB	25	20	45	-	10

Tabella 6.2: Composizione surrogati modello Andrae con 5 specie chimiche

Per entrambi i surrogati, i dati ottenuti dal modello sono molto simili ai dati sperimentali. In particolare i risultati ottenuti per valori di temperatura nell'intorno dei 1000 K sono ben rappresentati dal modello cinetico.

6.1.4 Modello di Zhong a 5 specie

Questo modello presentato da Zhong [18] è costituito da 86 specie chimiche e 333 reazioni. È costituito dal modello cinetico per lo studio di miscele costituite da isoottano, n-eptano ed etanolo, al quale sono state aggiunte le strutture di ossidazione

del toluene e del diisobutilene. Lo schema cinetico è stato validato a diversi valori di pressione: 1, 3 e 5 MPa. Inoltre i risultati ottenuti da questo modello sono stati comparati con i dati ottenuti da quello di Andrae, confrontando diversi surrogati.

Di seguito sono riportate le percentuali in volume degli elementi presenti nei surrogati testati:

Surrogato	Isoottano	n-Eptano	Toluene	Etanolo	Diisobutilene
A	63	17	20	-	-
B	69	17	14	-	-
C	62	18	-	20	-
D	25	20	45	-	10
E	37.8	10.2	12	40	-
F	30	22	25	10	13

6.2 Lettura Modelli

I modelli cinetici precedentemente descritti erano inizialmente realizzati in formato Chemkin, quindi è stato necessario convertirli affinché Cantera potesse leggerli.

I meccanismi di reazione, trovati in allegato agli articoli, presentavano i dati necessari per la compilazione del file in formato .xml, fatta eccezione per il modello di Zhong. Questo modello era costituito da un file che riportava la lista delle reazioni senza alcuna indicazione riguardante le specie e le reazioni nella regione di fall-off o per le reazioni trimolecolari. Quindi è stato necessario realizzare sia il file con i dati termici sia quello contenente le reazioni. Il file con i dati termici è stato costruito creando un documento in cui sono stati inseriti i valori per ogni specie chimica. Si è proceduto allo stesso modo per le reazioni che richiedevano dati aggiuntivi. Un certo numero di reazioni dell'etanolo sono state modificate, poiché non è stato possibile trovare i dati relativi alla regione di fall-off. Queste reazioni sono state considerate reazioni trimolecolari, modificando così lo schema chimico dell'etanolo.

Per quanto riguarda gli altri modelli, non sono state effettuate modifiche alle reazioni.

6.3 Definizione del tempo di accensione

La determinazione del tempo di autoaccensione avviene utilizzando un reattore a volume costante. Questo sistema permette una simulazione ottimale delle condizioni che si hanno a valle dello shock riflesso. Negli esperimenti dello shock tube, l'aumento della pressione è legato alla quantità di energia rilasciata. Se tale quantità è piccola, il risultato non cambia effettuando una trasformazione isocora o isobara. Nel caso in

cui il rilascio di energia sia ingente (miscela con un elevata quantità di combustibile), la condizione di reazione a volume costante fornisce un tempo di accensione più accurato.

Nello shock tube, il gas reagente si scalda causando così un aumento di pressione e di volume. Queste variazioni si possono considerare che avvengano in successione: una prima parte di energia viene spesa per ottenere un aumento di pressione mantenendo invariato il volume, mentre la restante viene spesa per espandere il fluido. Se l'aumento di pressione è molto rapido, il metodo a volume costante è una buona approssimazione della reazione fino al tempo di accensione.

Il tempo di autoaccensione della miscela, τ , è definito come l'istante nel quale si ha il massimo della derivata della temperatura

$$\tau = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{max} \quad (6.1)$$

Nell'articolo [2], Andrae definisce τ come il tempo necessario alla miscela per raggiungere una temperatura superiore a quella iniziale di 400 K. In seguito ad un confronto sui risultati ottenuti con i due metodi essi forniscono lo stesso valore.

6.4 Validazione Metodo

Prima di iniziare la fase di studio, è stato necessario validare se il metodo di risoluzione presente in Cantera fornisce dei risultati simili a quelli che sono presenti negli articoli. La validazione del metodo consiste nel confrontare i tempi di accensione riportati negli articoli con i dati ottenuti dalle simulazioni effettuate usando il toolbox di Cantera.

Le prove sono state effettuate in maniera tale da riprodurre le stesse condizioni di pressione, temperatura e composizione, presentate negli articoli.

6.4.1 Determinazione Miscela

Negli articoli viene riportata la composizione del combustibile. Prima di effettuare una simulazione, è necessario determinare le quantità di aria e combustibili presenti nella miscela. Alcuni autori presentano le composizioni dei surrogati in frazione di volume. Cantera permette di settare la composizione come frazione in massa o frazione molare. Se si effettuasse il set delle condizioni iniziali utilizzando la frazione in massa, la composizione sarebbe errata. Note le frazioni in volume della miscela, si può definire la frazione in massa determinando la densità del gas. Questo valore è fortemente dipendente sia dalla temperatura sia dalla pressione, quindi è necessario calcolarlo per ogni prova nella quale si ha una variazione delle condizioni iniziali.

Per fare ciò è stato realizzato uno script in MATLAB, il quale calcola la corretta miscelazione, utilizzando la frazione molare, in base alle condizioni iniziali di temperatura e pressione per ogni prova. Il codice fornisce in uscita due valori: una stringa in cui sono riportati gli idrocarburi presenti (*comp*), ed una stringa (*X*), in cui ogni specie chimica è seguita dalla sua frazione molare.

Elemento	Formula bruta
Ossigeno	O_2
Azoto	N_2
Isoottano	C_8H_{18}
n-Eptano	C_7H_{16}
Toluene	$C_6H_5CH_3$
Etanolo	C_2H_5OH
Diisobutilene	IC_8H_{16}
Esano	$C_6H_{12} - 1$

Tabella 6.3: Specie chimiche riportate nei modelli

Le quantità presenti nel surrogato utilizzato nel modello proposto dalla LLNL, corrispondono alla frazione molare di una mole di combustibile. Per determinare la frazione molare della miscela aria-combustibile, è sufficiente applicare le equazioni riportate in appendice A. Per gli altri modelli, i surrogati sono riportati come frazione in volume, quindi è necessario riportarli in moli per determinare le quantità corrette della miscela.

Inizialmente viene determinata la composizione della miscela presente all'interno del volume del reattore (1 m^3). Nota la massa molare della specie chimica viene calcolata la densità a quelle specifiche condizioni di temperatura e pressione applicando la legge dei gas perfetti:

$$\frac{P}{\rho} = \bar{R} \cdot T = \frac{R}{M} \cdot T \rightarrow \rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad (6.2)$$

Dove ρ è la densità dell'elemento, P e T sono i valori di pressione e temperatura, M è la massa molare, \bar{R} è la costante dei gas specifica ed R è la costante universale dei gas.

Nota la massa e la massa molare, è possibile calcolare il numero di moli del combustibile ($n = M/m$). Conoscendo la frazione molare del combustibile, è possibile determinare la frazione della miscela aria-benzina applicando le equazioni utilizzate precedentemente (A).

6.4.2 Determinazione tempo di autoaccensione

Per determinare il tempo di autoaccensione della miscela, è necessario conoscere l'evoluzione nel tempo della temperatura. Dopo aver scelto le condizioni iniziali per la prova: modello, surrogato, campo di temperatura e pressione, viene realizzato un reattore isocoro ed adiabatico, nel quale viene impostato il gas precedentemente caricato.

In base al valore di temperatura, la prova ha un differente numero di punti e passo temporale. Per bassi valori di temperatura la reazione è più lenta, quindi richiede un arco temporale più ampio, ed anche il time step può essere elevato. Mentre per valori di temperatura maggiori è necessario un time step ed un arco temporale più breve. In questo modo viene ottimizzato il tempo necessario al conseguimento di ogni prova. Successivamente viene definita la rete dei reattori e l'avanzamento nel tempo. Ad ogni passo temporale vengono salvati, nei vettori, i rispettivi valori di tempo, temperatura e frazione in massa dell'ossigeno. Determinato lo stato di avanzamento della temperatura, è possibile calcolare il tempo di autoaccensione trovando l'istante per il quale si ha il massimo della derivata. Per una maggiore precisione è stata calcolata la derivata con lo sviluppo in serie di Taylor fermandosi al quarto ordine.

In seguito vengono manipolati i risultati per renderli confrontabili con i dati presenti negli articoli. Infine vengono salvati i tempi di accensione e il valore del reciproco della temperatura.

Derivata di quarto ordine La serie di Taylor di una funzione in un punto è la rappresentazione della funzione come serie di termini calcolati a partire dalle derivate della funzione stessa nel punto.

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n \quad (6.3)$$

Dove $f^{(n)}(a)$ denota la derivata n-esima della funzione f valutata nel punto a .

In base all'ordine di troncamento della serie, la funzione è più o meno precisa. Nel caso della derivata con ordine pari al primo, si ha sia un errore in ampiezza sia in fase. Quindi anziché fermarsi al primo ordine ci si è fermati al quarto. In questo modo la funzione non subisce variazioni di fase e la curva è meglio approssimata.

6.4.3 Risultati

Le prove sono state eseguite utilizzando il metodo *Reactor*, poiché più semplice da utilizzare e di maggior intuibilità.

I grafici riportano i valori del tempo di autoaccensione (ms) su scala logaritmica in funzione del reciproco della temperatura ($1000/T$). Le immagini ritraggono in

verde i dati sperimentali che si vogliono riprodurre, in rosso i risultati ottenuti dallo studio presentato negli articoli e in blu i valori ottenuti con il codice sopradescritto. I dati sperimentali per il modello LLNL sono stati ricavati con la macchina a compressione rapida, mentre per gli altri articoli con il sistema a shock tube.

Modello TRF

Gli esiti ricavati con questo modello ben riproducono i dati sperimentali. In Figura 6.1 sono riportati i risultati ottenuti effettuando la prova ad una pressione di 5.07 MPa riproducendo la miscela del surrogato B. La curva in blu rappresenta gli stessi valori ottenuti da Andrae nel suo articolo. Anche le altre prove presentano la stessa precisione.

Modello LLNL

Per una corretta determinazione dei tempi di autoaccensione del modello LLNL, è necessario determinare la quantità di calore scambiata con l'ambiente esterno. In questo caso il reattore non risulta essere più adiabatico, quindi è stato impostato lo scambio termico con l'ambiente circostante.

Non avendo a disposizione dati riguardanti la macchina utilizzata per l'esperimento, le dimensioni del condotto nel quale avvengono le reazioni sono state prese da un altro articolo [4]. I valori del diametro e della lunghezza del condotto sono

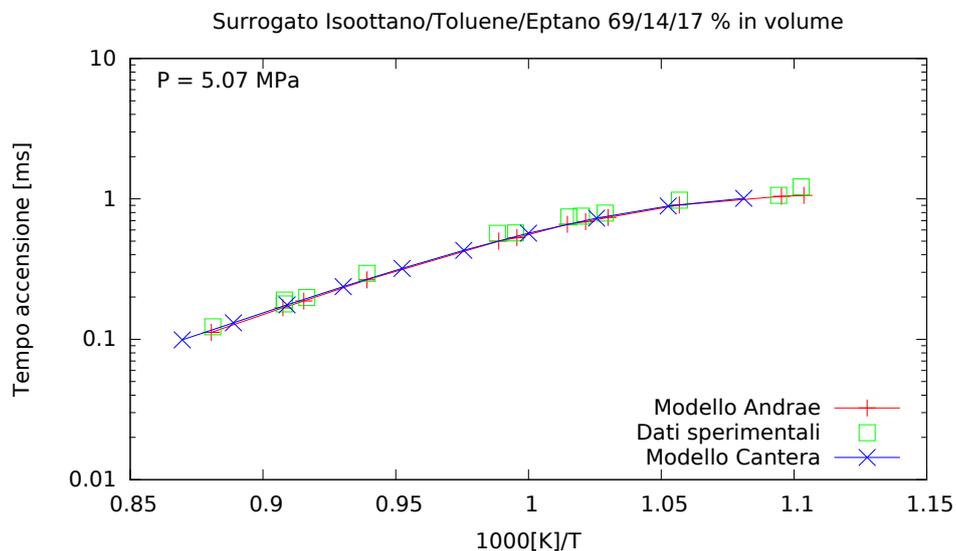


Figura 6.1: Tempo di accensione del modello TRF per il surrogato B, la prova è stata fatta ad una pressione iniziale di 5.07 MPa

rispettivamente pari a 50.8 mm e 12.7 mm. La parete attraverso la quale avviene lo scambio termico ha una superficie pari all'area del cilindro che si ottiene con le dimensioni sopracitate. Infine è stato definito il coefficiente di scambio termico:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_{aria}} + \frac{1}{h_{acciaio}} \quad (6.4)$$

Dove h_{air} è il coefficiente di scambio termico dell'aria e $h_{acciaio}$ quello dell'acciaio. Noto lo scambio termico globale e la superficie di scambio è quantificabile l'energia dispersa.

Listing 6.1: Impostazione scambio termico

```

1 bore = 5.08e-2;           % m
2 stroke = 1.27e-2;        % m
3 lambda_steel = 0.5;      % W/mK
4 h_steel = lambda_steel/(1.e-2); % W/m^2K
5 h_air = 100;             % W/m^2K
6 heat_coeff = 1/(1/h_air+1/h_steel);
7 Area = pi*bore*stroke;   % Area di scambio termico tra il tubo e l
   'ambiente'
8 Volume = pi*((bore^2)/4)*stroke; % Volume del tubo
9 R = Reactor('gas');
10 % set Volume iniziale, di default 1m^3
11 setInitialVolume(R,Volume)

12 %% ARIA
13 air=importPhase('air.cti');
14 set (air, 'T', T_air, 'P', P, 'X', 'O2:22,N2:78');
15 env = Reservoir (air);

16 %% WALL
17 w=Wall;
18 install (w,R,env)
19
20 setArea (w, Area);
21
22 % set del coefficiente di scambio termico attraverso la parete di
   default zero -> W/m^2/k
23 setHeatTransferCoeff (w, heat_coeff)

24 %% REACTION
25 net=ReactorNet ({R});

```

Lo script 6.1 mostra come impostare lo scambio di calore tra il reattore e l'ambiente esterno. La funzione *setInitialVolume* permette di stabilire la dimensione del volume del reattore. Successivamente viene impostata la superficie della parete di scambio termico (*Wall*) tra il reattore e l'ambiente circostante (*env*). Infine alla riga 24 viene definito il coefficiente di scambi termico.

Come si può vedere dalla Figura 6.2, i risultati ottenuti per valori al di sotto di 750 K si discostano dagli esiti presentati nell'articolo, anche se la curva in blu

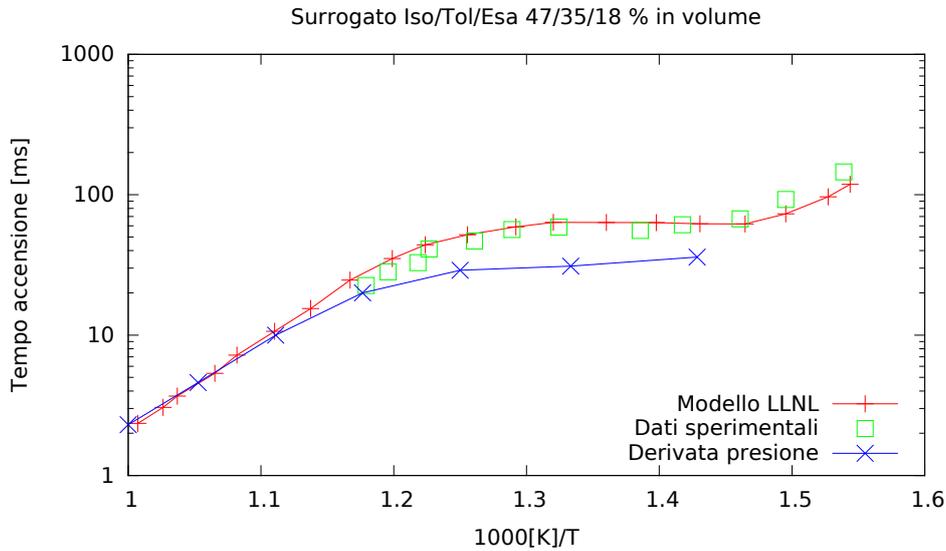


Figura 6.2: Tempo di accensione per il modello presentato dalla LLNL, la prova è stata eseguita ad un valore iniziale di pressione di 14.8 MPa

segue la forma della curva ottenuta da Mehl nel suo studio. Visto il tipo di metodo utilizzato per la determinazione dei valori sperimentali, la differenza è dovuta dalla mancanza di informazioni riguardanti la quantità di calore scambiato e le dimensioni della macchina utilizzata.

Modello a 5 specie di Andrae

Questo modello è stato esaminato utilizzando sia i surrogati A e B (impiegati per il modello TRF), sia i surrogati: *PRF+ETOH* e *TRF+DIB*.

In Figura 6.3 è riportato il tempo di autoaccensione per il surrogato composto da una miscela del combustibile primario (PRF) con l'aggiunta di etanolo. Come si può vedere, per valori di temperatura minore di 900 K (nella parte destra del grafico) i tempi di accensione, curva blu, sono minori rispetto a quelli presentati nell'articolo, raffigurati dalla curva rossa. In particolare, utilizzando il solutore di Cantera a bassa temperatura la curva ottenuta si avvicina maggiormente ai dati sperimentali rispetto ai risultati ottenuti da Andrae.

Modello di Zhong

Nella Figura 6.4, sono riportati i risultati ottenuti per il surrogato F, usando il modello pubblicato da Zhong e il modello di Andrae a 5 elementi. I risultati ottenuti utilizzando il primo modello (nella Figura 6.4, in blu) sono ben distanti dai

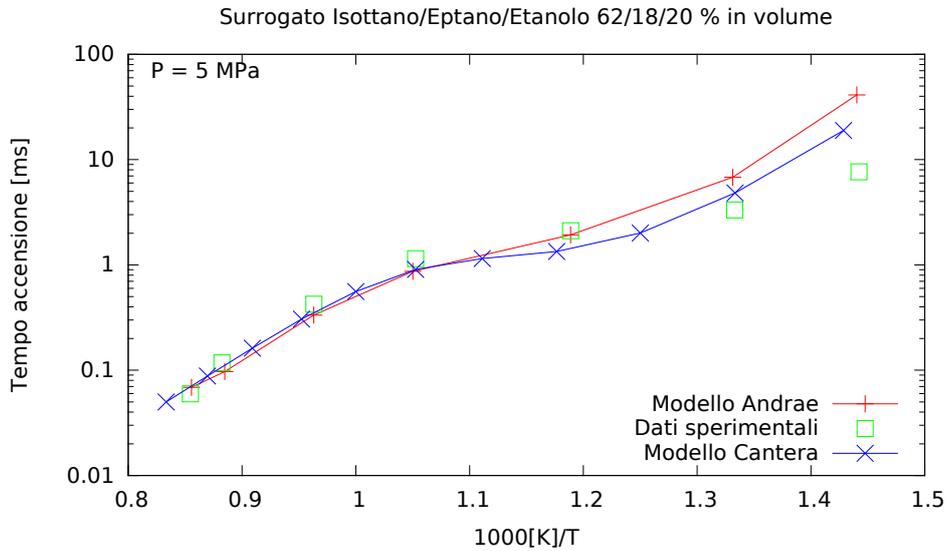


Figura 6.3: Tempo di accensione del modello a 5 elementi di Andrae per il surrogato B, la prova è stata eseguita ad una pressione iniziale di 5 MPa

risultati riportati nell'articolo. I tempi di accensione sono più grandi di un'ordine di grandezza.

Mentre i risultati ricavati utilizzando il modello di Andrea, in nero, risultano essere esattamente sovrapposti ai dati riportati nell'articolo.

Questa elevata differenza nei risultati ottenuti, è da implicare al fatto che il modello presentato da Zhong è stato quasi interamente terminato manualmente aggiungendo tutti i parametri richiesti. Questi valori sono stati presi da altri modelli cinetici. Proprio questo è andato ad inficiare sul comportamento del modello.

Conclusioni

In conclusione, si può affermare che il solutore messo a disposizione da Cantera permette di ottenere dei risultati che ben riproducono i valori ottenuti negli articoli.

In base agli esiti delle prove ottenute, i modelli di maggior interesse risultano essere: i meccanismi presentati da Andrae, sia il modello del TRF sia quello a 5 elementi e il meccanismo presentato dalla LLNL. Quest'ultimo viene preso ugualmente in esame nonostante non si è riusciti a replicare i tempi di accensione, poiché il lavoro sviluppato da questo centro di ricerca viene spesso preso da esempio in molti articoli e risulta essere accurato. Il modello cinetico pubblicato da Zhong è stato scartato, poiché i tempi di autoaccensione della miscela non si riescono a riprodurre correttamente a causa della mancanza dei dati sensibili nel modello.

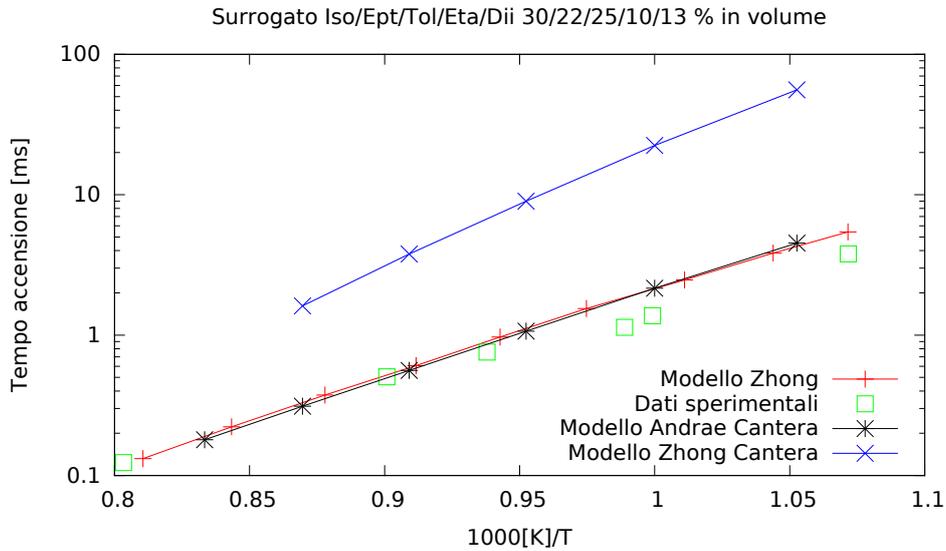


Figura 6.4: Tempo di accensione del modello di Zhong per il surrogato F, la prova è stata eseguita per un valore iniziale di pressione pari a 3 MPa

6.5 Modifica del modello LLNL

Le normative europee per la composizione del combustibile richiedono una sempre maggiore quantità di etanolo all'interno delle miscele. Tra i modelli selezionati solamente quello di Andrae a 5 specie ha al suo interno il meccanismo di riduzione per questo elemento. Per avere una maggior quantità di dati ed un termine di confronto per le simulazioni effettuate con il surrogato TRF+eta, è stato modificato il modello LLNL.

Nonostante il modello presentato dal gruppo di ricerca LLNL sia un meccanismo dettagliato con centinaia di specie chimiche e migliaia di reazioni, è stato aggiunto il meccanismo di ossidazione dell'etanolo.

La modifica del modello è avvenuta inserendo nel file, contenente le reazioni, il meccanismo di ossidazione ridotto per l'etanolo presente nel modello di Andrae. In seguito, sono state aggiunte le specie chimiche ed è stato modificato il documento avente i dati termici delle specie presenti. Il modello così modificato presenta in totale 10657 reazioni e 1395 specie chimiche.

Capitolo 7

Caratterizzazione detonazione

7.1 Introduzione

La simulazione della fase di combustione permette di approfondire problematiche e sviluppare soluzioni tecniche che risulterebbero complicate affrontare sperimentalmente. L'integrazione della cinetica chimica nelle simulazioni CFD offre una descrizione accurata e dettagliata dei fenomeni che si verificano durante la combustione. Tuttavia, l'implementazione di queste simulazioni richiederebbe una elevata capacità di calcolo, un volume di memoria non indifferente ed un robusto e veloce algoritmo di calcolo. Nonostante la potenza e le capacità di memoria messe a disposizione dai computer sono in continuo aumento, il calcolo CFD con la risoluzione della cinetica chimica, richiederebbe delle settimane se non dei mesi di simulazioni. Questi tempi di calcolo rendono impossibile effettuare operazioni fluidodinamiche con l'ausilio della cinetica chimica, se non tramite l'ausilio di modelli cinetici globali (4.7).

La cinetica chimica rimane, comunque, uno strumento fondamentale per la determinazione del tempo di autoaccensione e l'analisi della detonazione. Per ottenere dei risultati fruibili in tempi compatibili con le esigenze industriali di sviluppo, si è pensato di sfruttare la cinetica chimica tabulata. In questo modo il calcolatore non deve risolvere la cinetica di modelli complessi, ma va ad interrogare una tabella nella quale è riportato lo sviluppo della combustione in base alla condizione di funzionamento.

Il calcolo CFD per l'analisi della combustione richiede la discretizzazione del volume di camera di combustione in celle elementari, ottenendo così una griglia di calcolo definita *mesh*, al fine di risolvere le equazioni di Navier-Stokes o le equazioni di Eulero su ogni cella generata. Nel momento in cui una cella si trova nelle condizioni di detonazione prima che il fronte di fiamma l'abbia raggiunta, questa auto-accende. In questo caso è necessario fornire al calcolatore le informazioni relative all'evoluzione della detonazione per quelle determinate condizioni di pressione,

temperatura e rapporto di equivalenza per le quali la cella ha detonato.

7.2 Cinetica chimica tabulata

Per studiare il fenomeno della detonazione è necessario definire uno strumento capace di caratterizzare il tipo di fenomeno in base alle condizioni che si trovano all'interno della camera di combustione. L'ideale sarebbe ottenere i tempi di autoaccensione e lo sviluppo della combustione per ogni valore di pressione, temperatura e rapporto di equivalenza che si incontrano all'interno del motore durante la fase di compressione e combustione. Fare questo oltre a richiedere un tempo di calcolo elevato si porterebbe una grande quantità di materiale che diventerebbe difficile maneggiare e memorizzare. Sono, quindi, stati scelti dei range di funzionamento entro i quali effettuare le simulazioni. In particolare, i BreakPoint (BP) per i valori di pressione, temperatura e ϕ sono riportati in Tabella 7.1.

	Valore iniziale	Delta	Valore finale
Pressione	60	20	240
Temperatura	500	100	1100
ϕ	0.5	0.1	1.3

Tabella 7.1: Range di valori per calcolare i tempi di autoaccensione e l'evoluzione della combustione

Il numero di BP riguardante la pressione sono 10, per la temperatura 7 e per il rapporto di equivalenza 9. In questo modo si ottengono un numero di combinazioni pari a 630.

L'approccio utilizzato per la valutazione della detonazione è basato sulla reazione a doppio stadio. Nel primo stadio le reazioni sono debolmente esotermiche, e la reazione è rappresentata dalla stima del tempo di autoaccensione. Nel secondo stadio le reazioni sono fortemente esotermiche ed occorre tenere traccia dell'evoluzione della velocità di reazione e dell'energia rilasciata in funzione dell'avanzamento. A tal fine sono state realizzate due tabelle:

- Tempi di autoaccensione: per ogni terna di valori pressione-temperatura- ϕ viene determinato il tempo di autocombustione della miscela.
- Evoluzione della combustione: per ogni terna di valori viene monitorata l'evoluzione della combustione attraverso lo sviluppo dell'ossigeno scelto poiché fornisce un'idea sull'avanzamento nel tempo della prova e dell'energia rilasciata durante la prova.

7.3 Simulazioni

Noti i risultati ottenuti dalla validazione del metodo di risoluzione di Cantera, le simulazioni possono essere svolte utilizzando un reattore a volume costante. Un secondo metodo può essere quello di eseguire le trasformazioni a pressione-temperatura-volume costante. Questo tipo di simulazioni derivano dallo studio effettuato da Siliato [16].

7.3.1 Trasformazioni PTV costante

La trasformazione a pressione temperatura e volume costante viene presa in considerazione in seguito al lavoro precedentemente svolto da Siliato.

Per ottenere queste trasformazioni è necessario che il software risolva solamente la legge di conservazione della massa per le varie specie chimiche e che non risolva l'equazione di bilancio energetico. Visto che Cantera è un programma open source, risulta possibile andare a modificare le funzioni per ottenere i risultati voluti.

Metodo ODE

Questo metodo prevede l'utilizzo delle funzioni ODE. Tutti i metodi di risolvono l'equazione di bilancio energetico. Per modificare questa prerogativa, si è intervenuti sulla funzione che risolve il reattore a volume costante, *conuv.m* eliminando la parte inerente al bilancio energetico e assicurandoci così che venisse risolta solamente l'equazione di conservazione della massa. Di seguito viene riportata la funzione.

Listing 7.1: Funzione conuv.m

```

function dydt = conuv(t,y,gas,mw)
2
set(gas, 'T', y(1), 'Rho', density(gas), 'Y', y(2:end));
4 nsp = nSpecies(gas);

6 % energy equation
wdot = netProdRates(gas);
8 tdot = - temperature(gas) * gasconstant * (enthalpies_RT(gas) - ones(
    nsp,1))' ...
    * wdot / (density(gas)*cv_mass(gas));
10

12 % set up column vector for dydt
dydt = [ tdot
        zeros(nsp,1) ];
14

16 % species equations
rrho = 1.0/density(gas);
18 for i = 1:nsp
    dydt(i+1) = rrho*mw(i)*wdot(i);

```

```
end
```

Come si può vedere dal codice 7.1, alla funzione bisogna fornire: il peso molecolare (mw), l'istante di tempo, l'oggetto rappresentante il gas ed un vettore y contenente la temperatura, la densità e la frazione in massa, delle specie. Dopo aver impostato le condizioni in cui è presente il gas, viene calcolata l'energia rilasciata e per ogni specie viene determinata la variazione della frazione in massa.

Per ottenere una reazione a pressione-temperatura-phi costante è stata realizzata una funzione definita *cony.m*. In questa funzione il valore in ingresso y ha al suo interno solamente le frazione in massa delle specie chimiche. Ogni volta che viene chiamata la funzione *cony* all'inizio dello script, vengono settati i valori di temperatura, pressione e frazione in massa in cui si trova il gas. In seguito viene determinata la variazione della frazione in massa.

Listing 7.2: Funzione cony.m

```

1  dydt = cony(t,y,gas,mw,p,temp)
3  set(gas,'T',temp,'P',p,'Y',y);
   nsp = nSpecies(gas);
5
   % energy equation
7  wdot = netProdRates(gas);
9
   % set up column vector for dydt
   dydt = [ zeros(nsp,1) ];
11
   % species equations
13  rrho = 1.0/density(gas);
   for i = 1:nsp
15     dydt(i) = rrho*mw(i)*wdot(i);
   end

```

Il tempo necessario per una simulazione utilizzando questo metodo, è di circa 32 h, quindi ottenere 630 simulazioni richiederebbe un tempo troppo elevato (20 160 h).

Metodo Reactor

Non potendo modificare la funzione *Reactor*, è necessario reimpostare il reattore ad ogni passo temporale inserendo ogni volta le condizioni di pressione, temperatura e composizione della miscela. Nonostante il reattore venga resettato la temperatura e la pressione non rimangono costanti. La funzione *advance* risolve il problema cinetico per l'istante di tempo specificato. Questo implica anche la risoluzione dell'equazione di bilancio energetico. Ad ogni time step dopo aver chiamato la funzione *advance* la temperatura è inevitabilmente aumentata anche se viene fissato il suo valore iniziale.

Listing 7.3: Metodo PTV Reactor

```

gas = importPhase('chem.xml');
2 set(gas, 'T', T, 'P', P, 'X', X);
R = Reactor(gas);
4 net = ReactorNet({R});
t = 0;
6 dt = dt = 1.e-5;
for n = 1:5000
8     t = t + dt;
    advance(net, t)
10    O2(n) = moleFraction(gas, 'O2');
    T(n) = temperature(gas);
12    P(n) = pressure(gas);
    clear R
14    clear net

    A = moleFractions(gas);
16    set(gas, 'T', T, 'P', P, 'X', A);
18    R = Reactor(gas);
    net = ReactorNet({R});
20 end

```

Creare il reattore ad ogni passo temporale provoca dei problemi di memory leak. Nonostante venga liberata la memoria (*clear R* e *clear net*) ad ogni istante di tempo, il programma utilizza tutta la memoria messa a disposizione dal computer e successivamente viene bloccata la simulazione, per questo motivo la strada *Reactor* con p t ϕ costante non è stata seguita.

7.3.2 Trasformazione a volume costante

Noti i problemi della simulazione a pressione, temperatura e volume costante, si è pensato di realizzare le simulazioni a volume costante. Anche in questo caso era possibile scegliere se utilizzare il metodo ODE o il metodo Reactor. Tra i due metodi è stato scelto il secondo, vista l'elevata intuibilità e facilità di impiego.

Di seguito viene riportata la Tabella 7.2 rappresentante le combinazioni modello-combustibile delle simulazioni effettuate.

Dato che il numero totale delle simulazioni è ingente: 5 simulazioni per 630 punti di funzionamento, è stata presa in esame la possibilità di attivare il calcolo parallelo presente in MATLAB. Con questo metodo, il calcolatore effettua tante prove quanti sono i processori messi a disposizione dal computer. Il computer utilizzato per l'elaborazione di questa tesi possiede 4 processori, perciò è stato possibile realizzare 4 prove contemporaneamente.

La durata delle simulazioni è stata definita considerando il tempo necessario affinché venissero ricoperti 100° dell'albero motore ad una velocità di 6000 RPM.

Modello	Combustibili	
	TRF	TRF+eta
Andrae TRF	✓	
Andrae 5	✓	✓
LLNL modificato	✓	✓

Tabella 7.2: Combinazione delle simulazioni effettuate

Noti questi dati la durata è di circa 2.778 ms. Per comodità è stato preso un tempo di simulazione pari a 3 ms. Considerando un passo temporale di $1 \cdot 10^{-7}$ il numero di punti per ogni simulazione effettuata è pari a 30000

$$n = \frac{\text{tempo}}{\text{time_step}} \quad (7.1)$$

Il codice utilizzato per la determinazione dell'evoluzione dell'ossigeno è suddiviso in due parti: inizialmente vengono create le combinazioni delle prove da effettuare; successivamente vengono realizzate le simulazioni.

Dalla riga 8 alla 57 viene creato un file, denominato *Combinazioni.txt* nel quale vengono riportate tutte le combinazioni di ogni prova.

Listing 7.4: Sintassi calcolo parallelo

```
parfor loopvar = initval:endval, statements, end
```

La necessità di creare un file deriva dal calcolo parallelo. I valori della variabile *loopvar* devono essere contenuti in un vettore ascendente di interi consecutivi. Per questo motivo non possono essere eseguiti dei cicli *parfor* sui BP dei punti di funzionamento, ma è stato realizzato un ciclo che andasse a leggere le righe del file nelle quali erano riportati i valori di pressione, temperatura e rapporto di equivalenza.

Successivamente il file creato viene caricato nella variabile *A* in modo tale che questa sia costituita da una lista di valori, contenente una terna: pressione-temperatura- ϕ . Dopo aver aperto il calcolo parallelo, sono state definite le variabili *p*, *T*, *phi*, il modello e il surrogato. Queste sono salvate automaticamente in un file ad inizio di ogni prova, conoscendo così le simulazioni iniziate.

Inizialmente viene realizzato il gas, impostando il valore della composizione della miscela e vengono definite le specie chimiche da salvare in base al tipo di surrogato scelto per la prova. Dopo la realizzazione del reattore e della rete di reattori avviene l'avanzamento nel tempo della miscela. Ad ogni istante di tempo, vengono salvate su un file le grandezze di interesse in questo ordine

- Tempo;

- Ossigeno;
- Isoottano;
- n-Eptano;
- Toluene
- Elemento che varia in base al tipo di surrogato: nel caso venga testato il TRF viene salvato l'Argon, mentre se viene testato il TRF+eta viene salvato l'etanolo;
- Temperatura;
- Pressione;
- Energia interna
- Monossido di carbonio
- Anidride carbonica
- Acqua
- Idrossido
- Numero time-step

Ogni prova viene salvata in un file il cui nome è così composto *modCinetico_surr_valPressbar_valTempK_valPhi.dat*. In questo modo ogni prova risulta essere univocamente determinata e non vi è possibilità di confondere le simulazioni effettuate. I file delle prove è composto, come si può vedere in Tabella 7.3, da 14 colonne e 30000 righe.

Tempo	O2	C8H18	C7H16	C6H5CH3	C2H5OH	Temperatura	Pressione	Energia_interna	CO	CO2	H2O	OH	n
1.00000e-07	2.18087e-01	2.57322e-02	1.03978e-02	2.55972e-02	2.29950e-03	1000	9999998.669159	4.79156e+05	2.21734e-14	1.57466e-20	0.00000e+00	7.63565e-12	1
2.00000e-07	2.18087e-01	2.57321e-02	1.03978e-02	2.55972e-02	2.29950e-03	1000	9999997.388976	4.79156e+05	4.47063e-13	2.72004e-19	0.00000e+00	2.12697e-11	2
3.00000e-07	2.18087e-01	2.57320e-02	1.03978e-02	2.55972e-02	2.29950e-03	1000	9999996.140742	4.79156e+05	2.37370e-12	1.47038e-18	0.00000e+00	3.67293e-11	3
4.00000e-07	2.18087e-01	2.57319e-02	1.03978e-02	2.55972e-02	2.29950e-03	1000	9999994.911758	4.79156e+05	7.41089e-12	4.98589e-18	0.00000e+00	5.34196e-11	4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
1.92700e-04	1.99163e-01	1.00269e-02	1.89549e-03	4.47029e-03	9.45812e-04	1162	11752582.573730	4.79156e+05	6.47259e-03	5.51278e-04	0.00000e+00	1.40858e-06	1927
1.92800e-04	1.99120e-01	1.00010e-02	1.88664e-03	4.44963e-03	9.43917e-04	1162	11757134.643413	4.79156e+05	6.49643e-03	5.54091e-04	0.00000e+00	1.41228e-06	1928
1.92900e-04	1.99077e-01	9.97505e-03	1.87781e-03	4.42902e-03	9.42021e-04	1163	11761699.985606	4.79156e+05	6.52037e-03	5.56919e-04	0.00000e+00	1.41599e-06	1929
1.93000e-04	1.99035e-01	9.94909e-03	1.86899e-03	4.40844e-03	9.40123e-04	1163	11766278.643423	4.79156e+05	6.54441e-03	5.59762e-04	0.00000e+00	1.41971e-06	1930
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
2.99960e-03	1.93321e-02	-4.05134e-322	-2.47033e-323	1.20062e-41	1.16572e-23	3159	33546971.076594	4.79156e+05	2.45475e-02	1.62626e-01	0.00000e+00	5.82082e-03	29996
2.99970e-03	1.93321e-02	3.95253e-323	-4.44659e-323	-7.73801e-42	1.16572e-23	3159	33546971.076594	4.79156e+05	2.45475e-02	1.62626e-01	0.00000e+00	5.82082e-03	29997
2.99980e-03	1.93321e-02	-5.23710e-322	-1.58101e-322	5.98463e-42	1.16572e-23	3159	33546971.076594	4.79156e+05	2.45475e-02	1.62626e-01	0.00000e+00	5.82082e-03	29998
2.99990e-03	1.93321e-02	-7.90505e-323	-3.95253e-323	1.65259e-42	1.16572e-23	3159	33546971.076594	4.79156e+05	2.45475e-02	1.62626e-01	0.00000e+00	5.82082e-03	29999
3.00000e-03	1.93321e-02	1.82804e-322	1.13635e-322	1.07377e-41	1.16572e-23	3159	33546971.076594	4.79156e+05	2.45475e-02	1.62626e-01	0.00000e+00	5.82082e-03	30000

Tabella 7.3: esempio di dati ottenuti utilizzando: il modello di Andrae a 5 elementi, il surrogato è TRF+eta, pressione 100 bar, temperatura 1000 K e ϕ unitario

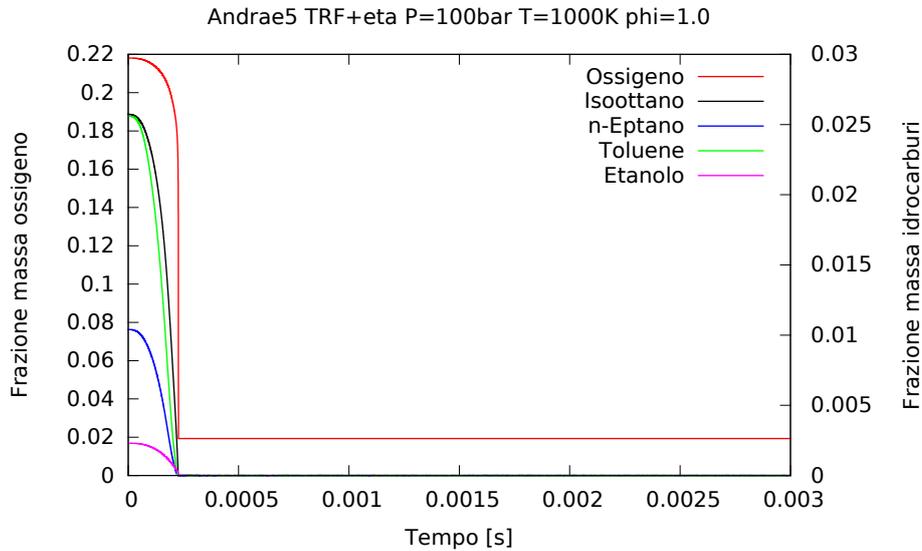


Figura 7.1: Evoluzione della frazione in massa dell'ossigeno e degli idrocarburi per una prova ottenuta utilizzando il modello di Andrae a 5 elementi e il surrogato TRF+eta a condizioni di temperatura, pressione e ϕ iniziali pari a 1000 K, 100 bar e rapporto unitario

Al termine di ogni simulazione, viene salvato in un file quale prova è stata portata a termine e quanto tempo è stato impiegato per risolvere il problema cinetico. In questo modo si è sempre a conoscenza delle prove iniziate e terminate; nel caso ci fossero problemi e blocchi del programma risulta semplice determinare il punto di interruzione.

In Figura 7.1 è riportato l'andamento dell'ossigeno e degli idrocarburi; mentre in Figura 7.2 l'evoluzione della temperatura e della pressione ottenute utilizzando il modello Andrae a 5 elementi e il surrogato contenente l'etanolo. La prova è stata ottenuta con valori iniziali di temperatura, pressione e rapporto aria-benzina pari a 1000 K, 100 bar e rapporto unitario. Le simulazioni hanno una durata di 3 ms. Durante lo sviluppo delle reazioni, nella miscela si creano un gran numero di specie chimiche intermedie, le quali devono avere il tempo materiale per reagire con l'ossigeno. Questo problema si verifica anche con le prove ottenute usando un rapporto di miscela grassa.

In seguito ad una verifica delle prove effettuate, si è osservato che non tutte le simulazioni raggiungono la condizione di autoaccensione della miscela. Al di sotto di 700 K, nessuna simulazione raggiunge le condizioni per l'autoaccensione della miscela, poiché 3 ms non sono sufficienti affinché si abbia l'aumento esponenziale dei radicali. Mentre in altre prove, la fase di combustione ha inizio ma non viene portata

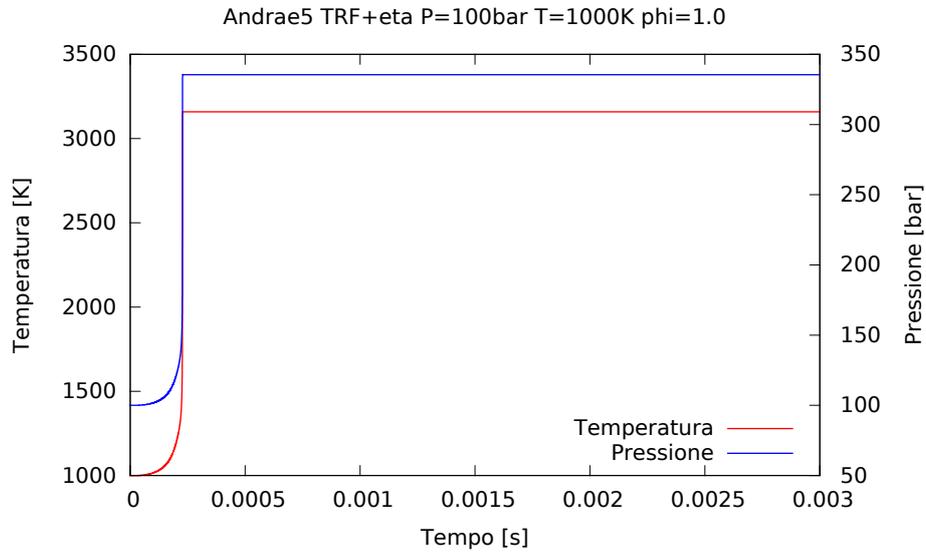


Figura 7.2: Evoluzione della temperatura e della pressione per una prova ottenuta utilizzando il modello di Andrae a 5 elementi e il surrogato TRF+eta a condizioni di temperatura, pressione e ϕ iniziali pari a 1000 K, 100 bar e rapporto unitario

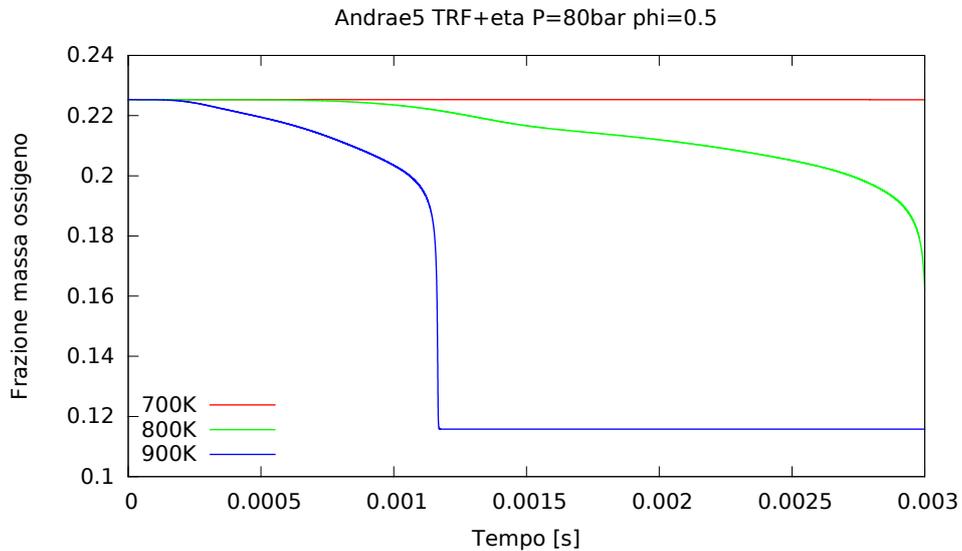


Figura 7.3: Evoluzione della frazione in massa di ossigeno per diversi valori di temperature ottenute usando il modello Andrae a cinque elementi e il surrogato TRF+eta a condizioni di pressione pari a 80 bar e rapporto di equivalenza 0.5

a termine nel periodo di simulazione. In Figura 7.3 si può vedere come per valori di pressione pari a 80 bar e per un rapporto di equivalenza pari a 0.5 a differenti valori di temperatura, cambi drasticamente l'andamento della frazione in massa di ossigeno. La prima curva è ottenuta con un valore iniziale di temperatura pari a 700 K, la quantità di ossigeno rimane pressoché costante, aumentando la temperatura fino a 800 K la combustione ha inizio ma non viene portata a termine, la quantità di ossigeno cala notevolmente. Invece, la terza curva riporta l'andamento dell'ossigeno in seguito ad una combustione completamente sviluppata.

Per ogni prova sono state effettuate 630 simulazioni di queste solamente 360 raggiungono la condizione di autoaccensione e fine combustione.

7.4 Manipolazione dati

Le simulazioni ottenute sono state manipolate in modo da ottenere i dati per la descrizione della detonazione e la tabella con i tempi di autoaccensione. Per definire l'avanzamento della detonazione serve conoscere la velocità di combustione in termini di quantità di ossigeno bruciato:

- C^p : rappresenta lo stato di avanzamento della combustione. Questa variabile viene definita in base alla quantità di ossigeno bruciato. Assume il valore 0 quando non è ancora avvenuta nessuna reazione di ossidazione, ed il valore 1 quando viene consumato tutto l'ossigeno disponibile per la combustione.

$$C^p = 1 - \frac{O_2}{(O_2)_{max}} \quad (7.2)$$

Utilizzando l'equazione (7.2) si presentano dei problemi quando si calcola la C^p per prove ottenute con miscela magra. In questo caso è necessario definire una differente formulazione di C^p , basata sulla quantità di combustibile presente nella miscela. Viene determinata la frazione in massa di ossigeno in rapporto stechiometrico con il combustibile presente per quel particolare valore di ϕ .

$$O_2^{ste} = (O_2)_{max} \cdot \phi \quad (7.3)$$

$$O_2^{res} = (O_2)_{max} - O_2^{ste} \quad (7.4)$$

$$C^p = 1 - \frac{O_2 - O_2^{res}}{O_2^{ste}} \quad (7.5)$$

Dove O_2^{ste} corrisponde alla quantità di ossigeno stechiometrica, O_2^{res} la quantità di ossigeno che non partecipa alla combustione e quindi l'ossigeno residuo. In questo modo il valore di C^p per tutte le prove è compreso tra 0 e 1.

- dO_2 : La derivata dell'ossigeno fornisce delle indicazioni per quanto riguarda la velocità di consumo dell'ossigeno e quindi la velocità di detonazione. Viene determinata come differenza tra i punti successivi dell'ossigeno diviso il passo temporale

$$dO_2(i) = \frac{O_2(i) - O_2(i-1)}{t(i) - t(i-1)} \quad (7.6)$$

La derivata dell'ossigeno assume valori negativi ma per ragioni pratiche e per una miglior interpretazione grafica, consideriamo il suo opposto.

In particolare è necessario vedere come si comporta la velocità di combustione durante la propagazione della combustione stessa. In Figura 7.4b, viene riportato l'andamento della derivata dell'ossigeno in funzione della C^p . All'aumentare di C^p aumenta la derivata fino a raggiungere il massimo della velocità di combustione, poi successivamente si riduce fino al valore unitario del valore di avanzamento. In questo caso la C^p non raggiunge 1, perché non è stato consumato tutto l'ossigeno dalla combustione, come precedentemente spiegato.

7.4.1 Tempo di autoaccensione per le simulazioni

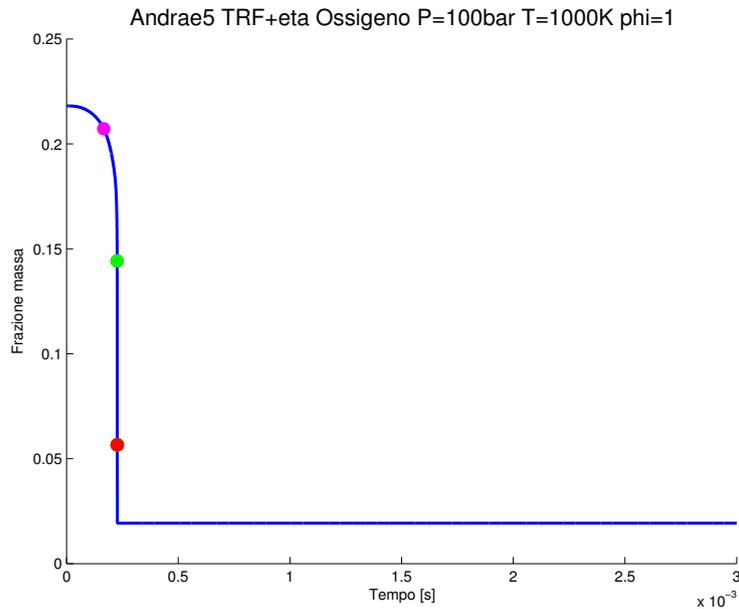
Il punto di autoaccensione definisce l'istante in cui la miscela auto-accende, quindi il punto oltre il quale il solutore CFD deve usare i dati relativi all'evoluzione della combustione.

Massimo derivata della temperatura

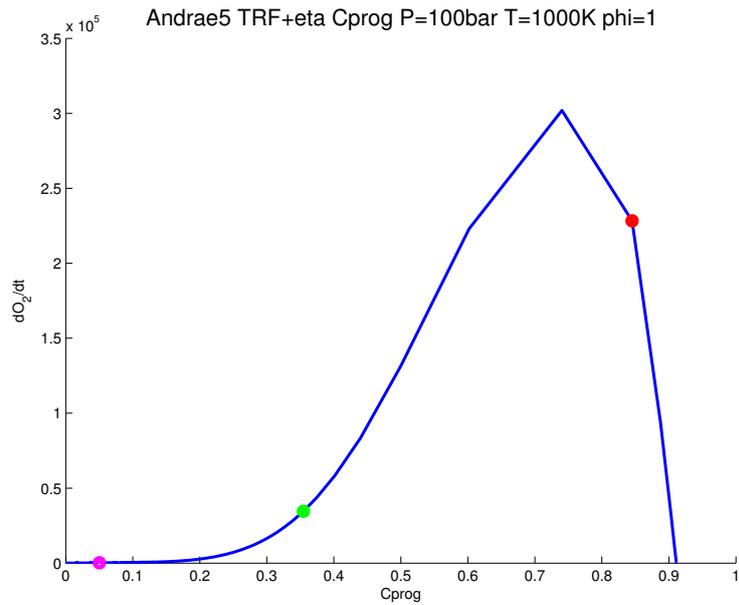
Andrae in [2], definisce il tempo di autoaccensione come l'istante in cui si raggiunge il massimo della derivata della temperatura. Considerando questo punto, ci si è accorti che il valore di C^p risulta essere troppo elevato e si perdono molte informazioni relative alla combustione.

La Figura 7.4a riporta l'andamento dell'ossigeno ed in rosso viene evidenziato il punto di autoaccensione della miscela. Si può notare che l'accensione avviene quando ormai l'ossigeno sia quasi completamente consumato. In Figura 7.4b il cerchio rosso corrisponde ai valori di C^p e dO_2 nell'istante di autoaccensione. Alla CFD vengono forniti i punti relativi alla dO_2 dal punto di autoaccensione in avanti, tutte le informazioni precedenti a tale punto vengono inglobate nel tempo di ritardo all'accensione. Verrebbero solamente presi i valori successivi al punto in rosso di dO_2 . Utilizzando la definizione di tempo di autoaccensione di Andrae, oltre ad avere un numero piccolo di punti si avrebbe una velocità iniziale di combustione molto elevata che porterebbe a consumare tutto l'ossigeno in pochi istanti.

Pertanto, si definisce il punto di autoaccensione in base alla quantità di comburente bruciato.



(a) Andamento dell'ossigeno in funzione del tempo



(b) Andamento della dO_2/dt in funzione della C^p

Figura 7.4: Andamento dell'ossigeno e della dO_2/dt , modello di Andrae a 5 elementi, il surrogato TRF+eta, pressione 100 bar, temperatura 1000 K e $\phi = 1$. In rosso: τ all'istante $(dT/dt)_{max}$, in verde: τ all'istante $C^p = 0.35$, in ciano: τ all'istante $C^p = 0.05$

C_{prog}=0.35

Per migliorare l'evoluzione della combustione in seguito alla detonazione, viene definito il punto di autoaccensione come il punto nel quale si raggiunge il 35% di ossigeno consumato. Questo punto corrisponde al cerchio di colore verde riportato in Figura 7.4. La differenza tra il punto di autoaccensione definito in questo modo e quello definito considerando il massimo della derivata della temperatura non è elevato. Questo perché i due punti si trovano sul tratto verticale della curva di evoluzione dell'ossigeno.

In Tabella 7.4 vengono riportati, per la stessa prova, i valori di τ definiti nei differenti modi. Come si può vedere i risultati ottenuti con il metodo della derivata e quelli relativi a $C^p = 0.35$ non sono molto differenti. Questo significa che anche se il loro concetto fisico è differente, i valori sono molto simili.

C_{prog}=0.05

Oltre a considerare il punto di innesco della miscela come l'istante nel quale si raggiunge il 35% dell'ossigeno bruciato, è stato valutato anche un terzo punto corrispondente all'istante nel quale viene consumato il 5% dell'ossigeno. In Figura 7.4 τ viene rappresentato con il colore magenta e corrisponde ad un valore della velocità di combustione molto basso. In questo modo la curva della dO_2 in funzione della C^p viene mantenuta intatta.

In Tabella 7.4 viene riportato anche il valore di τ , in cui si raggiunge $C^p = 0.05$. Questa variabile assume un valore differente rispetto agli altri due casi. Difatti in Figura 7.4a è rappresentato il punto di colore magenta nella zona in cui la pendenza della curva diventa quasi verticale.

Andrae 5 - TRF+eta 100 bar 1000 K $\phi = 1$	
Condizione	τ
$(dT/dt)_{max}$	$2.2740 \cdot 10^{-4}$
$C^p = 0.35$	$2.2670 \cdot 10^{-4}$
$C^p = 0.05$	$1.6660 \cdot 10^{-4}$

Tabella 7.4: Tempo di autoaccensione per τ definito utilizzando la derivata della temperatura e la quantità di ossigeno bruciato

In conclusione si scarta la prima definizione del tempo di autoaccensione poiché con questa condizione si perdono informazioni molto importanti.

7.4.2 Determinazione fine combustione

Il valore di C^p definisce lo stato di avanzamento della combustione. È quindi necessario definire il punto nella quale si considera finita la combustione. Per questo istante di tempo, i valori di C^p e dO_2 sono rispettivamente 1 e 0. Se si prendesse come punto di fine combustione il termine della prova, si otterrebbe per C^p un vettore in cui gli ultimi valori sono pari ad 1 e la velocità di combustione un vettore con una successione di zeri.

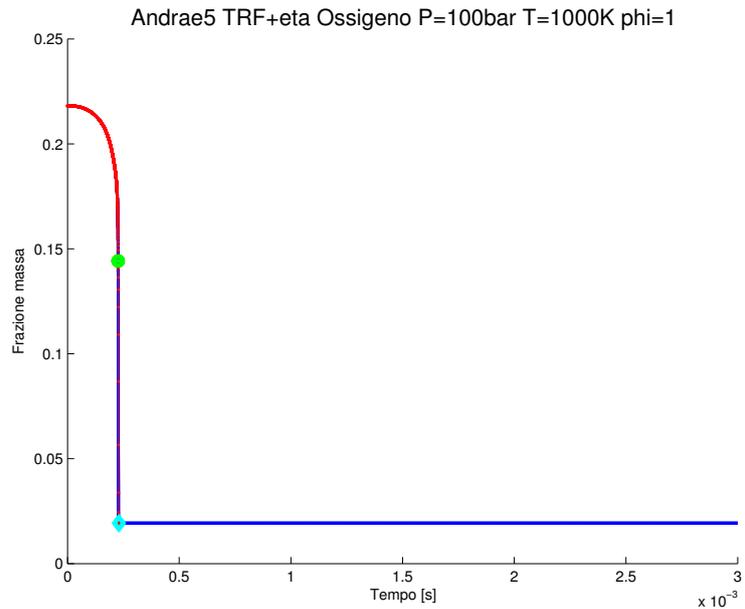
La fine della combustione è l'istante in cui la variazione dell'ossigeno diventa molto piccola. Per determinarla si è proceduto in maniera iterativa partendo dal punto in cui si ha il minimo della derivata dell'ossigeno. Iniziando da questo punto, si evita tutta la parte iniziale della prova in cui l'ossigeno varia lentamente. Partendo dal minimo di dO_2 vengono fatti dei controlli tra un punto e il successivo: quando la variazione è al di sotto di un valore di soglia, vengono controllati i 10 valori successivi per verificare che in seguito la variazione non aumenti di nuovo. Successivamente, viene fatta la differenza dei valori presi in esame. Il punto di fine combustione è rappresentato dall'istante nel quale si raggiunge il valore minimo.

In Figura 7.5 è riportato l'andamento dell'ossigeno con alcuni punti di interesse. Nella Figura 7.5b si può vedere il punto di fine combustione. In colore ciano è rappresentato il punto in cui la variazione con il punto successivo è al di sotto di un certo valore di soglia. Determinato questo punto viene effettuato il controllo sui successivi 10 e viene determinato l'istante di fine combustione. La curva in rosso rappresenta il nuovo vettore dell'ossigeno e viene troncata in corrispondenza di questo valore. Si può notare che gli ultimi valori dell'ossigeno sono uguali, di conseguenza l'ultimo valore della derivata dell'ossigeno è pari a 0.

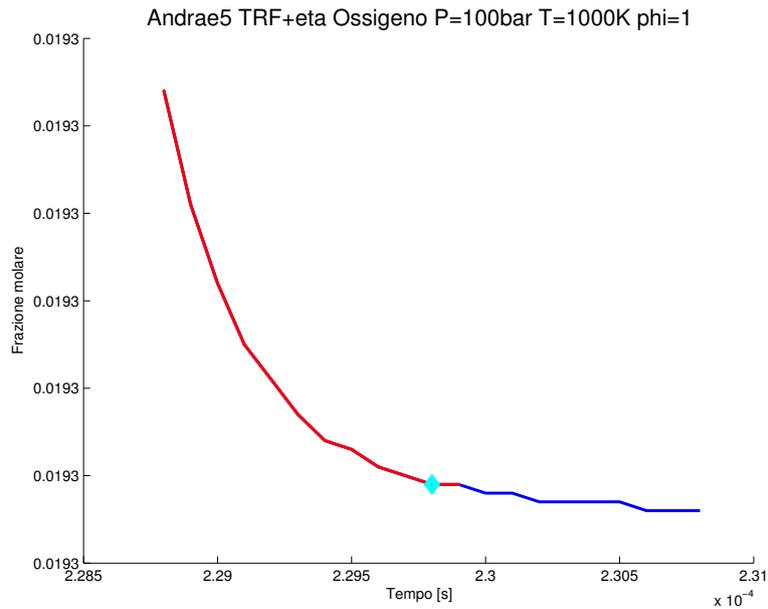
7.4.3 Estrapolazione velocità combustione

Al solutore CFD viene fornito un singolo vettore contenente tutti i risultati di dO_2 per determina l'evoluzione della detonazione. Le simulazioni effettuate vengono manipolate per definire i valori di C^p e dO_2 . In particolare, per ogni prova, viene salvato un file con estensione *.mat* contenente i valori di tempo, ossigeno e le variabili di interesse. I documenti vengono realizzati con questo tipo di estensione poiché rispetto ad un documento di testo (*.txt* o *.dat*) sono molto più veloci da elaborare.

I valori di C^p e dO_2 vengono considerati dall'istante iniziale fino al punto di fine combustione, precedentemente definito. Visto che le simulazioni sono tra loro differenti i vettori salvati nei file contengono un numero diverso di elementi. Sarà, quindi, necessario uniformare la dimensione dei vettori. In base alla definizione del tempo di autoaccensione sono state intraprese due strade differenti.



(a) Punti di interesse: inizio combustione, in verde, e fine in ciano



(b) Zoom della zona di fine combustione

Figura 7.5: Modello: Andrae 5, Surrogato: TRF+eta, $P = 100\text{bar}$, $T = 1000\text{K}$, $\phi = 1$, viene riportato in verde il valore di τ con $C^p = 0.35$, in ciano il punto in cui si ha la minima variazione. In rosso è riportata la curva dell'ossigeno da inizio prova fino a fine combustione

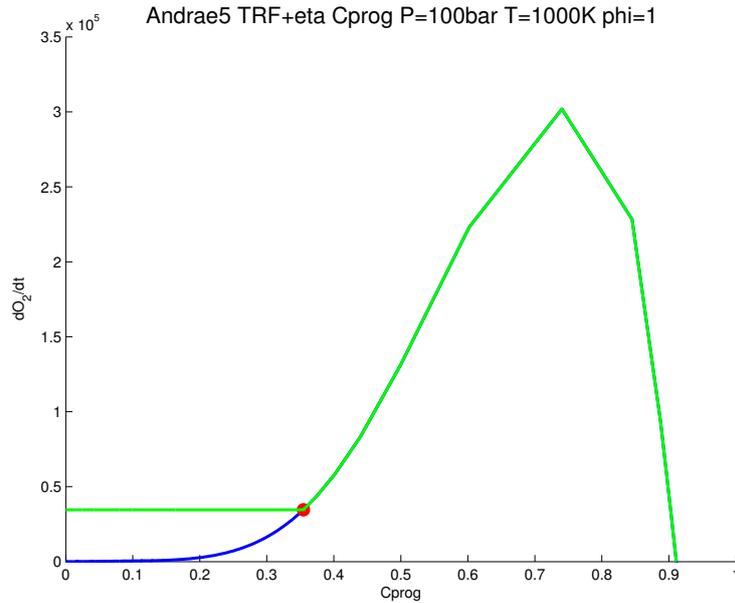


Figura 7.6: Simulazione ottenuta con modello: Andrae 5, surrogato: TRF+eta, $P = 100\text{bar}$, $T = 1000\text{K}$, $\phi = 1$, tempo di autoaccensione $C^p = 0.35$. In blu la curva della C^p derivante dalle prove ed in verde la C^p in seguito alla nuova definizione

$C_{\text{prog}}=0.35$

Il tempo di autoaccensione e di fine combustione rappresentano i limiti estremi per la caratterizzazione della curva dO_2-C^p .

Per tutti i valori precedenti a $C^p = 0.35$ viene impostato il valore di dO_2 che si ha nel punto di autoaccensione (curva verde Figura 7.6).

Il punto di autoaccensione definisce il limite inferiore per il quale viene usato il dato relativo alla velocità di consumo dell'ossigeno. Quando viene raggiunta la condizione di detonazione in una cella della mesh, quella porzione di griglia segue l'evoluzione della detonazione partendo da C^p pari a 0 fino al termine della simulazione. Si potrebbe modificare il codice, affinché nell'istante in cui si raggiungano le condizioni per la detonazione, venisse bruciato istantaneamente il 35% di ossigeno per poi seguire la curva di dO_2 . In questo modo verrebbe consumata una quantità ingente di ossigeno in un solo istante, modificando il reale comportamento della combustione. Alternativamente, si è pensato di mantenere costante il valore di dO_2 per valori di C^p compresi tra 0 e 0.35. In questo modo, l'ossigeno viene bruciato abbastanza velocemente, dato che la derivata è relativamente elevata e la condizione di consumo del comburente all'istante τ viene raggiunta quasi subito. In questo modo si mantiene inalterata la curva della velocità di combustione successivamente al punto di autoaccensione.

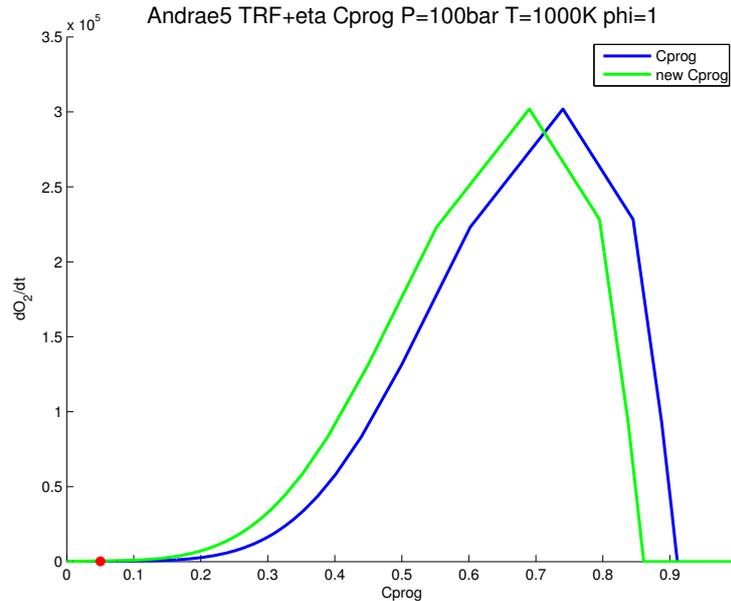


Figura 7.7: Simulazione ottenuta con modello: Andrae 5, surrogato: TRF+eta, $P = 100\text{bar}$, $T = 1000\text{K}$, $\phi = 1$, tempo di autoaccensione $C^p = 0.05$. In blu la curva della C^p derivante dalle prove ed in rosso la C^p in seguito alla nuova definizione

In Figura 7.6 è riportata in blu la curva di dO_2-C^p originale ottenuta dall'estrapolazione del dato dalle prove ottenute con Cantera; in verde la curva ottenuta in seguito all'interpolazione.

$C_{prog}=0.05$

Il punto di autoaccensione è stato impostato in corrispondenza al consumo di ossigeno pari al 5%. Dato che la quantità bruciata non è ingente, il vettore di C^p viene traslato di una quantità pari a 0.05. In questo modo quando la miscela detona, il valore di dO_2 è pari al valore che ha all'istante dell'autoaccensione.

Come si può vedere in Figura 7.7 le due curve sono traslate. In verde viene riportata la curva che segue la nuova definizione di dO_2-C^p ed in blu la curva prima della manipolazione. Nella parte finale della curva verde, il valore di dO_2 non è nullo, la condizione di C^p pari ad 1 viene raggiunto molto lentamente.

In seguito alla modifica dei dati è stato realizzato un array, nel quale sono stati inseriti tutti i valori di dO_2 ricavati. I risultati sono stati inseriti con ordine crescente di temperatura-pressione- $\phi-C^p$. Questo vettore è stato successivamente salvato su un file di testo.

Durante l'estrapolazione dei dati, sono stati realizzati degli altri file che riportano i BP di temperatura, pressione, rapporto di equivalenza e C^p . In questo modo, risulta

più facile ricostruire per quale terna di BP è stata ottenuta la curva C^p - dO_2 .

Per ottenere un numero di punti uguali per tutte le prove è stato definito un nuovo vettore di C^p , costituito da 1500 elementi equi-spaziati tra 0 e 1. Successivamente viene interpolato il vettore della dO_2 su questi punti, ottenendo per ogni prova un vettore per la velocità di combustione con 1500 elementi.

7.4.4 Modifica formato dei dati

Il codice di calcolo CFD utilizzato per la simulazione di combustione è una versione modificata dall'Università di Bologna del KIVA-3. Un'importante caratteristica del KIVA-3 è il suo essere "aperto". Esso è costituito da un programma principale e da subroutines. Ciò rende possibile l'aggiornamento e l'ottimizzazione dei modelli matematici usati da parte dell'utente. Il linguaggio di sviluppo è FORTRAN 77.

Per interfacciare il solutore CFD con i dati ottenuti, sono state realizzate delle subroutines per la determinazione dei valori di τ e di dO_2 in base alle condizioni di funzionamento del motore. L'obiettivo prefissato è quello di realizzare un unico file in binario nel quale sono riportate tutte le informazioni, ed in seguito determinare i dati per la caratterizzazione della combustione in base ai valori di pressione, temperatura, rapporto di equivalenza e stato di avanzamento. Oltretutto, il codice è stato realizzato per essere il più automatico possibile. In questo modo se venissero modificate il numero delle prove, basterebbe cambiare la dimensione dei vettori dei BP. Per ottenere questo, è stato realizzato un file, *comdim.i*, in cui vengono definite le dimensioni, i vettori e tutte le variabili necessarie per conseguire la corretta determinazione di τ e dO_2 .

File binario La subroutine *chemread* ha il compito di leggere i dati e preparare i valori prima di essere scritti in binario. Inizialmente, vengono letti tutti i BP precedentemente scritti su file di testo e vengono memorizzate le matrici contenenti i tempi di autoaccensione e della velocità di combustione.

La mappa per le simulazioni di τ e dO_2 potrebbe non essere equi-spaziata, ma potrebbero esserci zone più fitte perché di maggiore interesse, in modo da migliorare i risultati per quel range di funzionamento. Per facilitare l'interpolazione, vengono realizzate delle matrici per i range di pressione, temperatura, ϕ e C^p . Nelle righe vengono riportati i valori minimi e massimi per ogni zona in cui ci sia lo stesso passo tra i BP e i relativi indici. La matrice è stata pensata in modo tale da descrivere non più di 4 zone con diverso step. Successivamente, viene creato un file denominato *filetape* (??), nel quale vengono scritte tutte le informazioni in un certo ordine in codice binario.

La creazione del file binario riduce il numero di documenti da utilizzare e la memoria occupata. In questo modo è sufficiente fornire a KIVA-3 il file in binario e

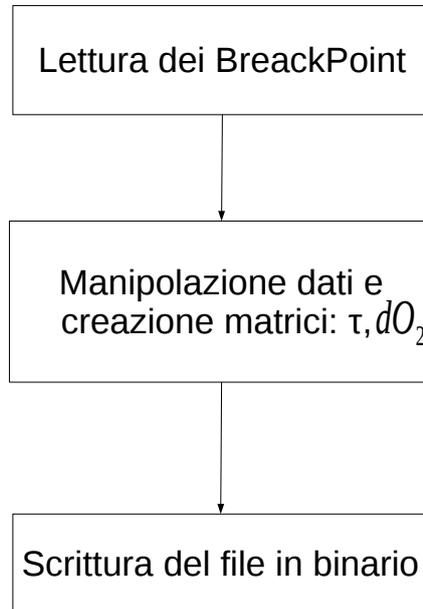


Figura 7.8: Schema a blocchi della soubroutine per la scrittura del file binario

le subroutines di lettura e interpolazione dei dati. Non è necessario ricreare sempre il file binario.

Determinazione parametri Prima della lettura dei dati contenuti nel file *fileta-pe*, viene eseguito un controllo sulle dimensioni dei vettori per i BP e il numero di BP letti. Se lo spazio è sufficiente si prosegue nella lettura del file, in caso contrario viene bloccata l'operazione. In seguito è possibile determinare il valore di τ e dO_2 in base alle condizioni di ogni cella della mesh.

Noti i valori di funzionamento, vengono determinati gli indici dei BP (??) per interpolare i valori conosciuti e successivamente determinare il tempo di autoaccensione e la velocità di combustione. Nel caso in cui vengano richieste le caratteristiche di combustione per un punto di funzionamento al di fuori del range che è stato definito, viene fornito un messaggio di warning e l'indice del BreackPoint più vicino. Ad esempio se venisse richiesto il valore di τ per un valore di pressione minore rispetto a quelli studiati, viene restituito l'indice del primo punto del vettore dei BP di pressione. In questo modo la simulazione non viene fermata, si riesce comunque a determinare il comportamento della cella anche se non è quello realistico. Grazie al messaggio di warning, è possibile vedere quante celle sono uscite dal range dei valori noti e si può intervenire successivamente andando ad effettuare delle simulazioni in più.

Sono state realizzate due subroutine: *chemtab* e *chemigntime*. Quest'ultima in base ai valori di pressione, temperatura e rapporto di equivalenza determina il tempo di autoaccensione, mentre la prima inserendo i parametri già elencati e il valore di C^p , determina la velocità di consumo dell'ossigeno.

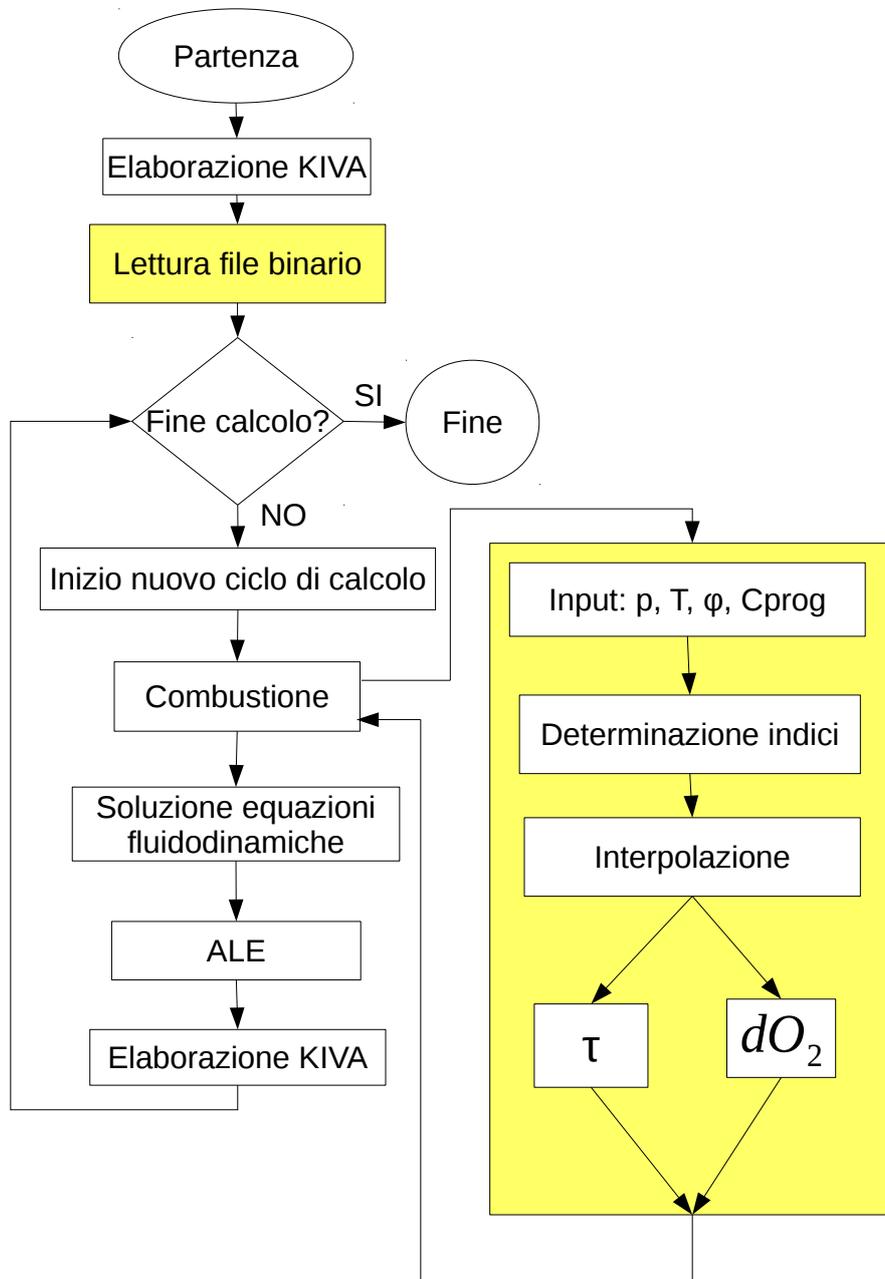


Figura 7.9: Schema a blocchi struttura KIVA con implementazione lettura file binario e interpolatore

Capitolo 8

Analisi prestazioni motore

In seguito alla determinazione delle mappe per la caratterizzazione della detonazione sono state eseguite delle simulazioni utilizzando KIVA-3. La validazione dei risultati ottenuti è stata effettuata su un motore ad alte prestazioni Ducati [7]. Le prove sono state effettuate analizzando sia il comportamento del motore equipaggiato sia con sistema twin spark sia con mono spark. Le prove sono state eseguite per valutare la detonazione utilizzando le mappe di anticipo, e determinare i massimi valori della PMI (Pressione Media Indicata) in condizione di detonazione.

Di seguito verrà presentato un confronto tra le prestazioni ottenute utilizzando i modelli e i combustibili precedente studiati ed una miscela che presenta caratteristiche non detonanti. In questo modo è possibile meglio comprendere il comportamento tra le diverse miscele studiate.

Le grandezze prese in considerazione sono:

- PMI: la Pressione Media Indicata rappresenta la capacità del motore di compiere lavoro.
- MFB50: (Mass Fraction Burnt) rappresenta l'istante in cui viene bruciato il 50% del combustibile. Rappresenta la fasatura della combustione del motore, un valore ottimale per il funzionamento a pieno carico è compreso tra 8 e 10° dopo il punto morto superiore di combustione.
- MAPO: (Maximum Amplitude of Pressure Oscillations) indice di oscillazione della pressione rispetto ad un valore medio.
- MKNOCK: portata di combustibile bruciata per detonazione.
- θ : angolo di manovella.

L'analisi verrà eseguita confrontando i dati ottenuti per ogni combinazione di modello-combustibile e per ognuno di essi verranno riportati risultati ottenuti con

le differenti definizioni del tempo di autoaccensione. Viene studiato il paragone tra il funzionamento twin spark e mono spark tra i seguenti grafici:

- PMI - MFB50 In figura vengono riportati in verde i risultati ottenuti con sistema mono spark ed in rosso quelli con sistema twin spark. Questo grafico fornisce il valore della pressione media indicata per data fasatura di combustibile. Le immagini vengono adimensionalizzate rispetto ad un valore di riferimento per motivi di segretezza.
- MAPO - MFB50 In figura sono riportati in verde i risultati ottenuti con sistema mono spark ed in rosso quelli con sistema twin spark. Viene riportata l'oscillazione della pressione in corrispondenza del punto MFB50s.
- PRESSIONE - θ Per questi grafici vengono riportate le curve di pressione in funzione di θ per diversi angoli di anticipo.
- MKNOCK - θ In figura vengono riportati i valori della portata bruciata in fase di detonazione, anche in questo caso vengono riportati in funzione dell'angolo di manovella.

Le immagini vengono così riportate: nella prima riga sono raffigurati i risultati ottenuti utilizzando la benzina poco detonante, nella seconda riga i risultati del combustibile TRF e in ultima quelli relativi al surrogato TRF+eta.

8.1 LLNLmod-Cprog=0.35

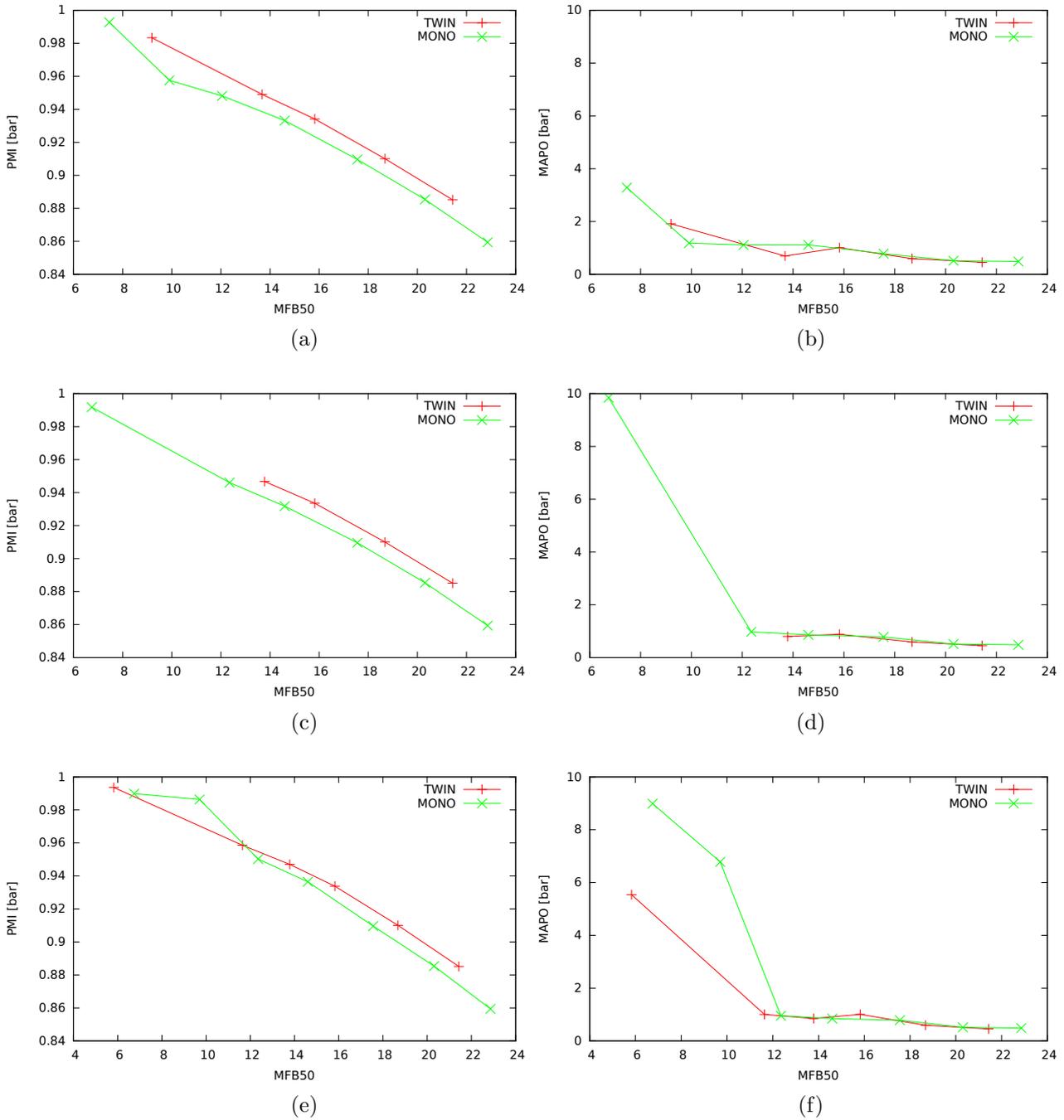


Figura 8.1: LLNL-Cprog=0.35, PMI-MFB50 e MAPO-MFB50

Il comportamento MAPO-MFB50 per le diverse benzine è molto simile fino al valore di $MFB50 = 12$. Come si può vedere nella Figura 8.1c e 8.1e il valore del MAPO aumenta al diminuire dell'angolo di manovella per la quale si raggiunge MFB50. Questo indica che per le benzine commerciali sono stati riscontrati dei problemi di detonazione per quel dato valore di MFB50. Per la miscela riportata in Figura 8.1b si può osservare che il valore del MAPO rimane piccolo, mostrando così una forte resistenza alla detonazione.

Per quanto riguarda le immagini PMI-MFB50, si possono notare come il sistema twin spark permetta di raggiungere PMI maggiori rispetto al sistema mono spark a pari fase combustione. L'unico punto di incongruenza si può vedere nella Figura 8.1e poiché la simulazione per la versione twin spark in tale fasatura non è stata completata per problemi di stabilità di calcolo, quindi manca un dato.

8.1.1 Mono spark

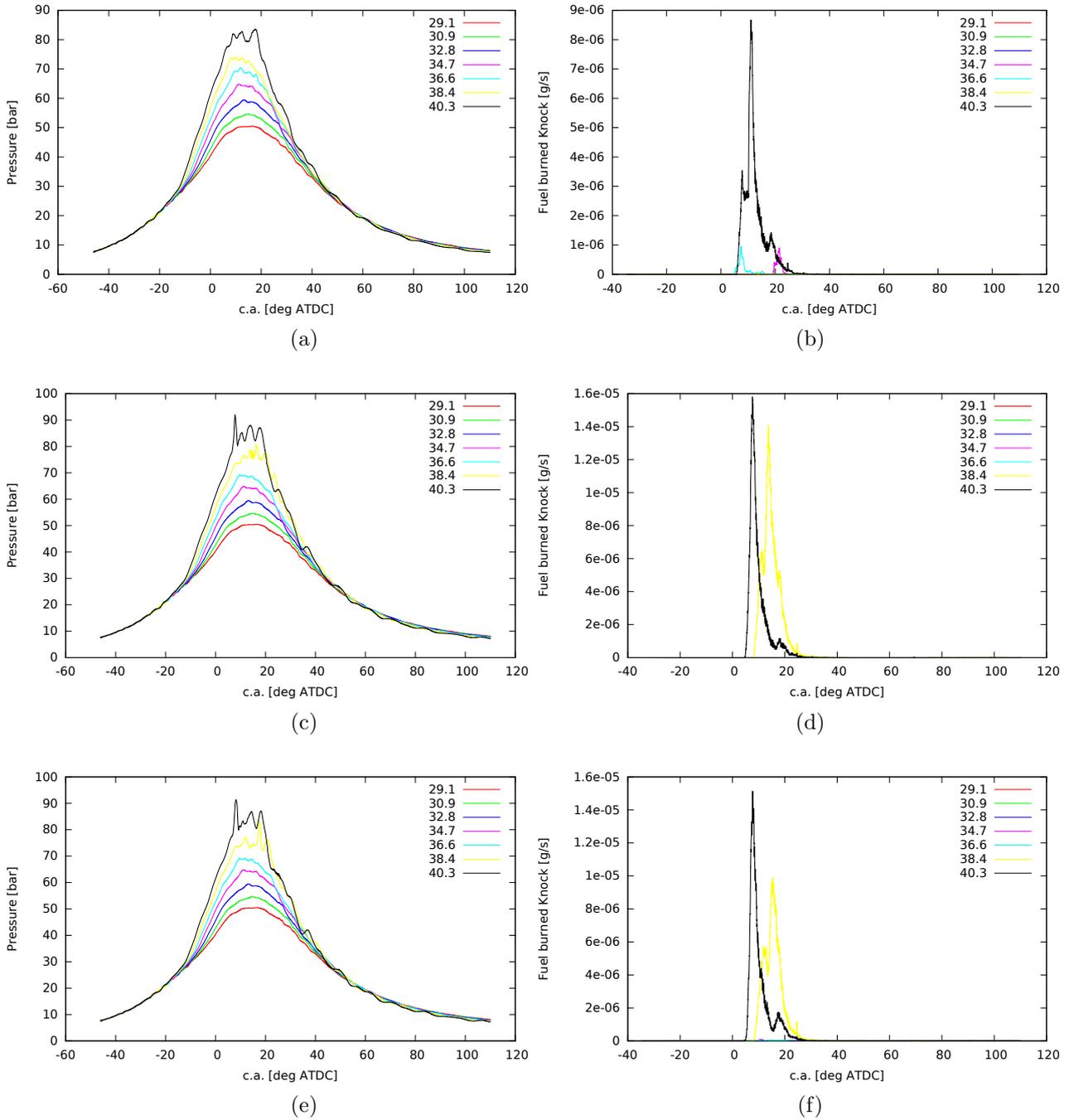


Figura 8.2: LLNL-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Anche in queste immagini è ben visibile il differente comportamento delle benzine, i picchi di pressione in Figura 8.2a raggiungono valori minori rispetto alla Figura 8.2c e 8.2e. Questo differente comportamento si può osservare anche dalle immagini MKNOCK - θ , la portata di ossigeno bruciato in detonazione è di un'ordine di grandezza più elevato per le benzine commerciali rispetto a quella riportata in Figura 8.2a. In Figura 8.2a non è visibile la curva color giallo che corrisponde ad un angolo di anticipo pari a 38.4, mentre sono ben visibili le portate di combustibile per i valori di anticipo minori. Questo non è accettabile poiché nel grafico della pressione si vede che le curve ciano e magenta raggiungono valori minori rispetto alla curva gialla.

8.1.2 Twin spark

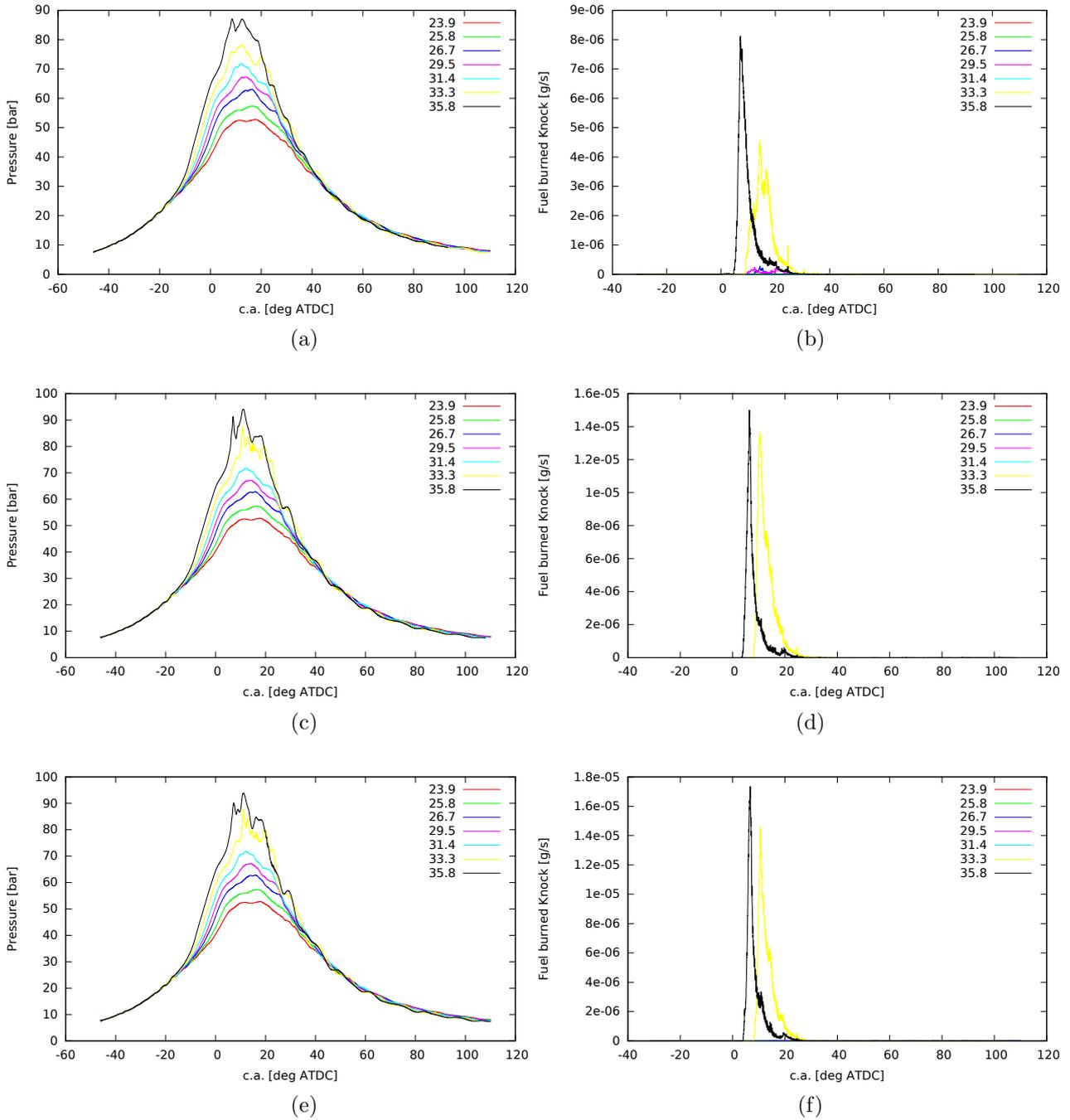


Figura 8.3: LLNL-Cprog=0.35, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ

Per il sistema con doppia accensione le curve si presentano in maniera più coerente. Per quanto riguarda la MKNOCK la curva in Figura 8.3b ottenuta con anticipo 33.3 è ben visibile, inoltre sono visibili le curve per valori di 29.5 e 26.7 mentre la curva per 31.4 non è visibile.

Per quanto riguarda le immagini riguardanti valori di pressione in funzione dell'angolo di manovella si può vedere come le benzine commerciali raggiungano picchi di pressione più elevati rispetto al caso riportato in Figura 8.3c. Quindi anche in questo caso il sistema twin spark ben rappresenta le differenze tra i combustibili.

I risultati ottenuti facendo l'ipotesi che l'istante di autoaccensione corrisponda al punto di $C^p = 0.05$ ben riproducono le differenze tra i combustibili. In Figura 8.4d e 8.4f il valore di MAPO è maggiore rispetto alla benzina con alta resistenza alla detonazione. Rispetto al caso precedente (8.1d) si può notare che i valori di MAPO raggiunti sono minori. Questo è da imputare al tipo di simulazione effettuata, nel caso di $C^p = 0.35$ la detonazione inizia con valori di dO_2 più grandi rispetto all'ipotesi di $C^p = 0.05$, quindi in quest'ultimo caso la detonazione risulta essere meno aggressiva.

Per quanto riguarda le immagini PMI-MAPO si è riscontrato un solo punto di incoerenza Figura 8.4c. In corrispondenza di MAPO circa pari a 10 bar la PMI del caso mono spark è maggiore di quella twin.

8.2.1 Mono spark

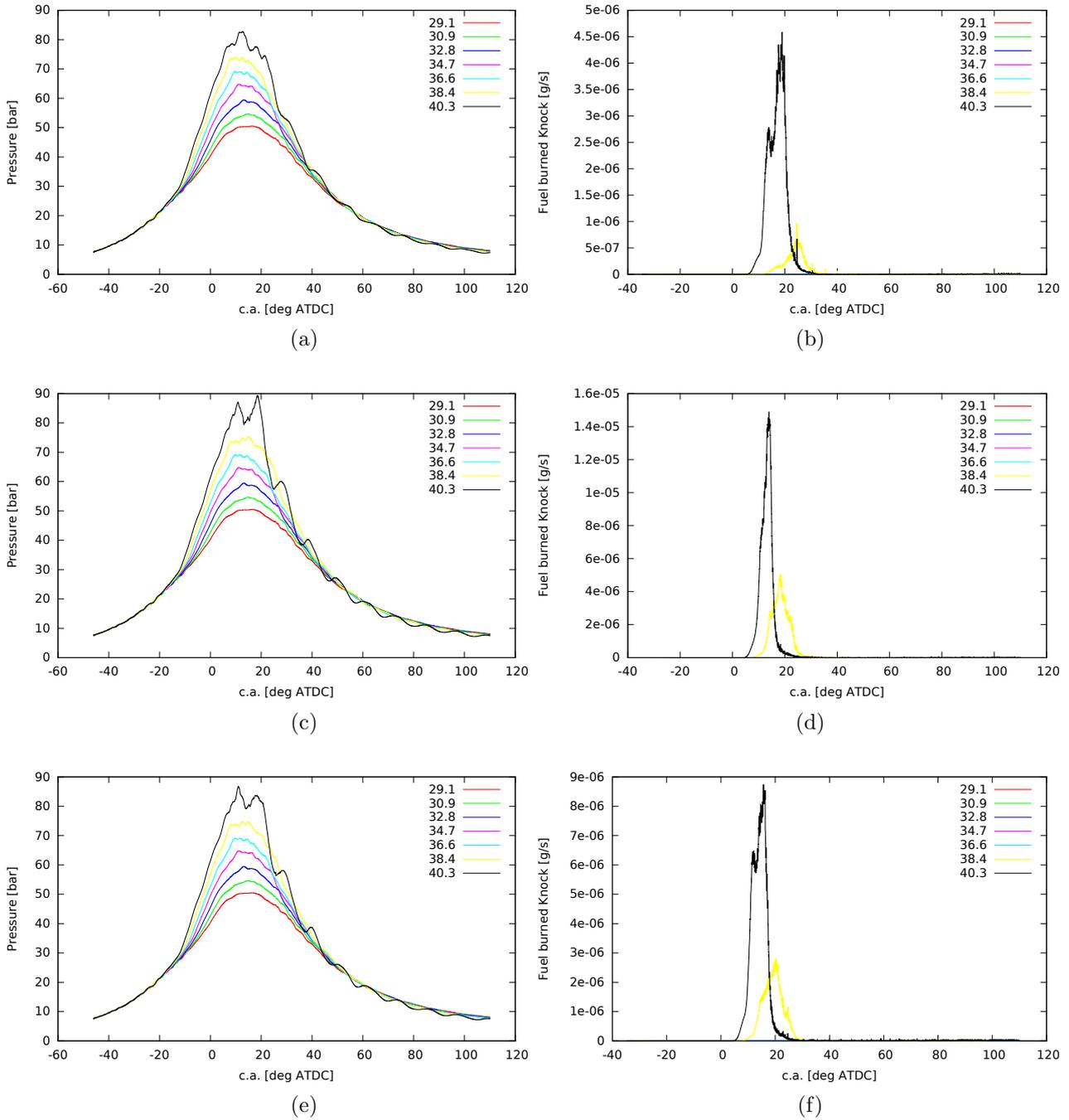


Figura 8.5: LLNL-Cprog=0.05, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Anche per questa serie di immagini è ben visibile la differenza nel comportamento dei combustibili. Le portate in massa del comburente consumato sono maggiori per i combustibili TRF e TRF+eta di quasi un'ordine di grandezza rispetto al caso riportato in Figura 8.4b.

8.2.2 Twin spark

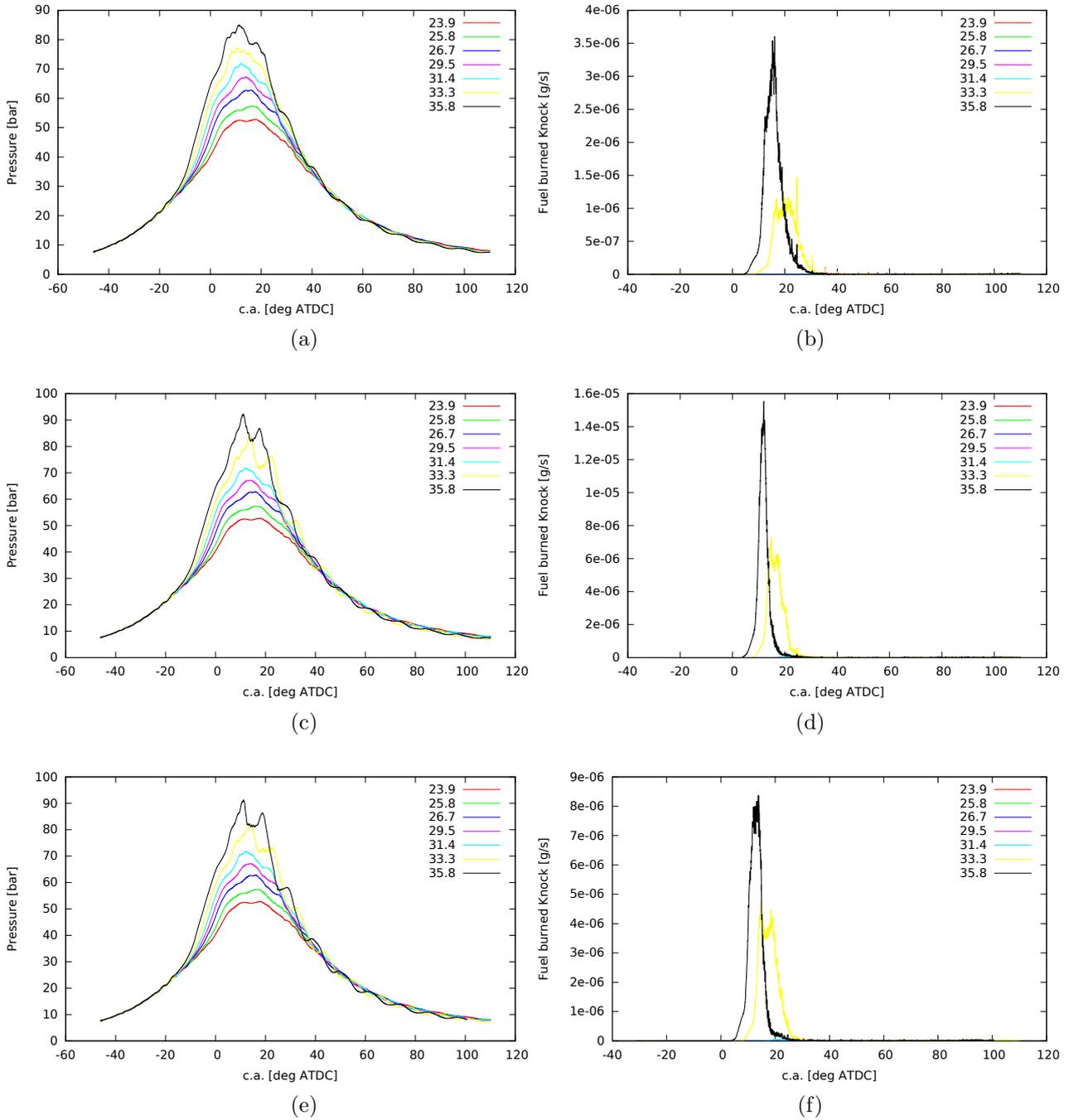


Figura 8.6: LLNL-Cprog=0.05, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ

Il sistema twin spark presenta le stesse caratteristiche di comportamento del mono spark.

Le immagini riportate per il modello LLNLmod mostrano come questo meccanismo cinetico risponda molto bene al comportamento del motore. I punti più problematici si riscontrano per i casi in cui i tempi di autoaccensione sono stati presi in corrispondenza di $C^p = 0.35$. Questo è dovuto al fatto che la velocità di consumo dell'ossigeno inizia con valori molto elevati, quindi la detonazione è più irruenta rispetto al caso di $C^p = 0.05$. Di fatti i valori di MAPO ottenuti con quest'ultima simulazione sono circa la metà del caso precedente.

Visti i risultati ottenuti la simulazione di più interesse è quella ottenuta con τ in corrispondenza a $C^p = 0.05$ e con miscela TRF+eta.

8.3 Andrae 5-Cprog=0.35

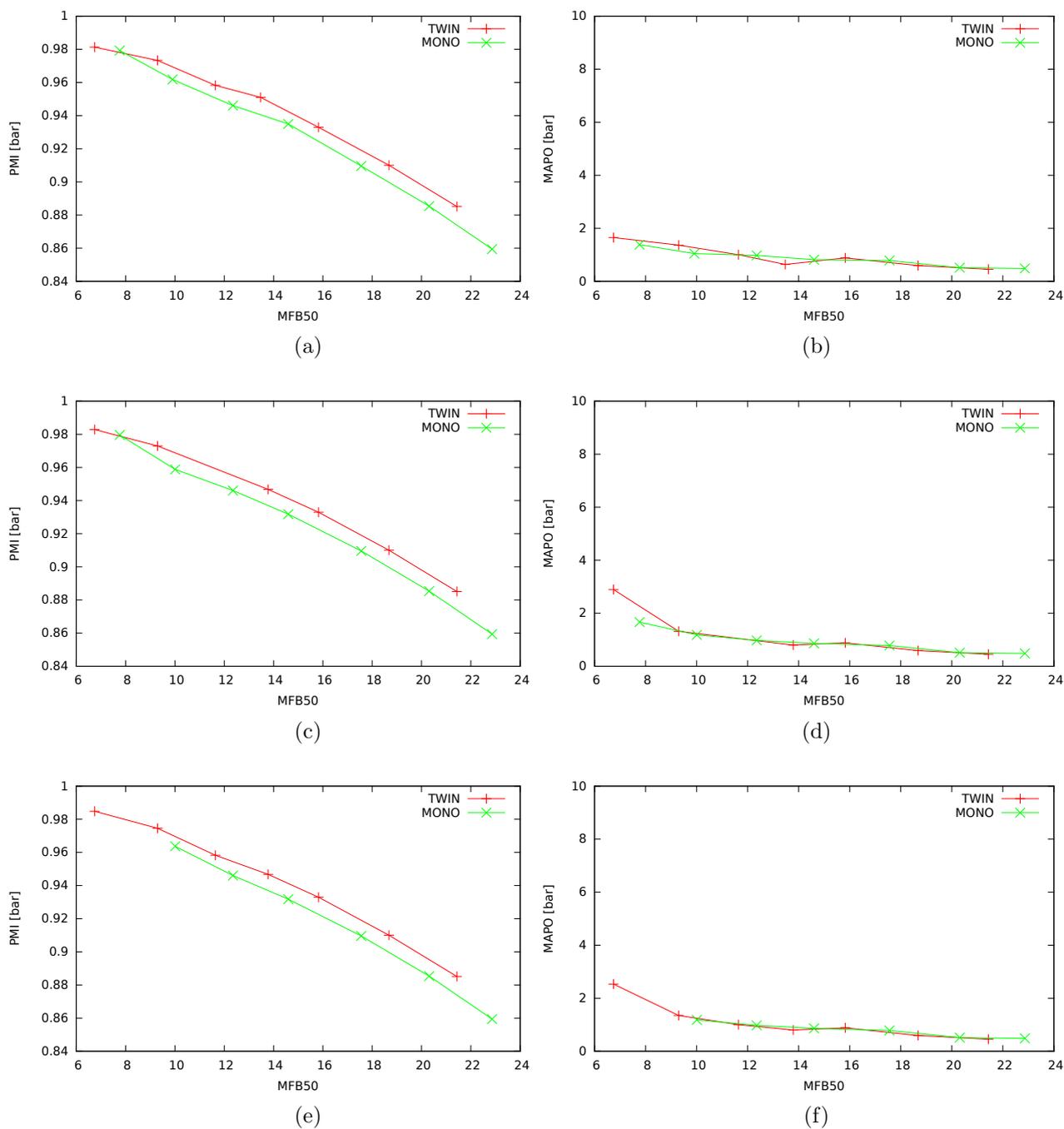


Figura 8.7: Andrae5-Cprog=0.35, PMI-MFB50, MAPO-MFB50

Per il modello di Andrae a 5 specie chimiche, come si può vedere, non si nota una grande differenza nel comportamento delle diverse benzine. Questo è dovuto al fatto che il modello prevede una detonazione leggera per tutte le configurazioni. I valori ottenuti dalle miscele TRF e TRF+eta sono circa pari a quelli conseguiti con la miscela altamente antidetonante.

Per quanto riguarda le curve PMI-MFB50 i dati ricavati nel caso twin spark sono sempre maggiori di quelli ottenuti dal sistema mono spark.

8.3.1 Mono spark

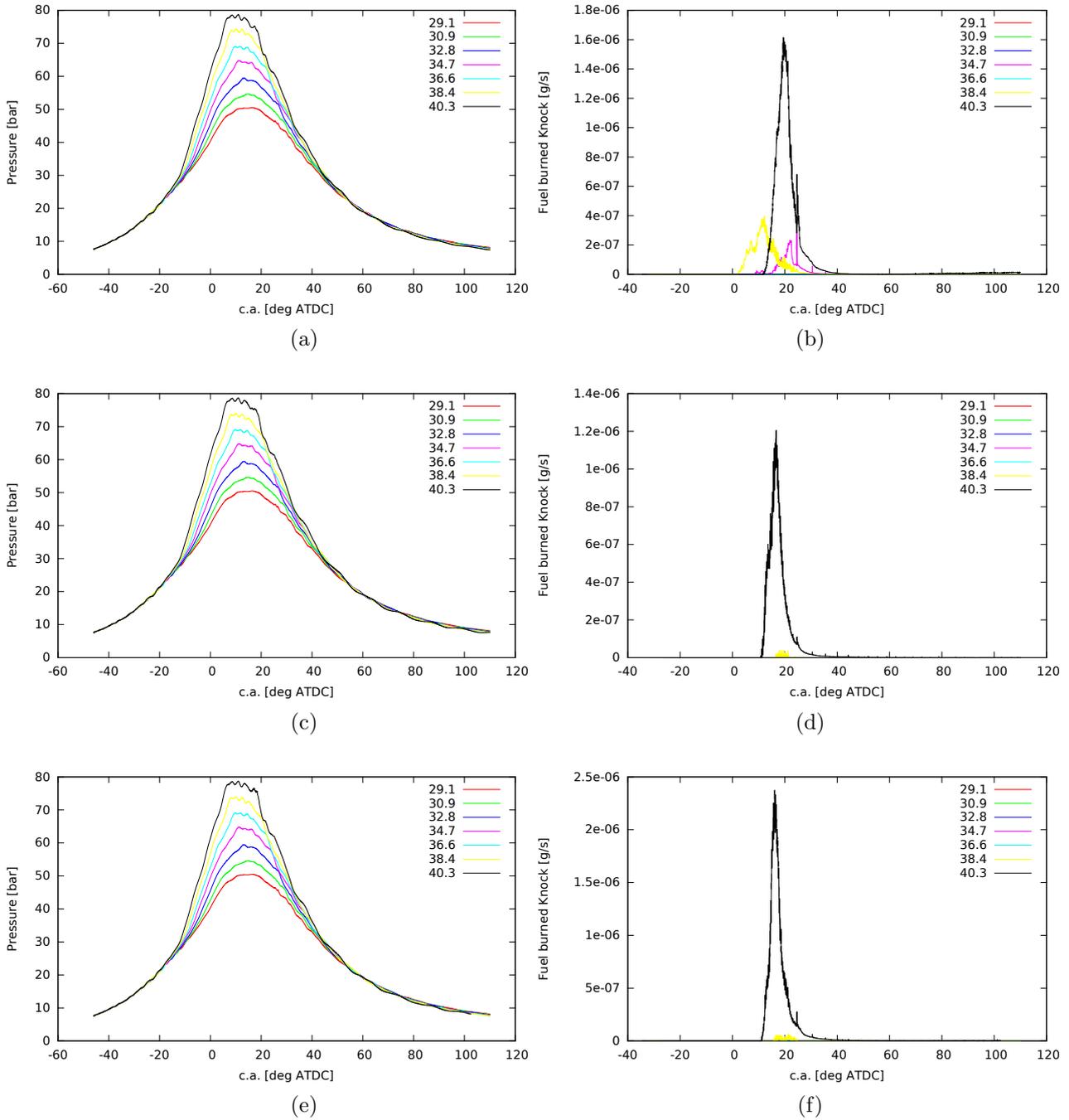


Figura 8.8: Andrae5-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Osservando i risultati sia della pressione sia della portata si può notare che non si raggiungono elevati valori di detonazione. Gli effetti ottenuti con la benzina antidetonante sono gli stessi di quelli ricavati per le benzine commerciali. Questo a conferma dei dati precedentemente analizzati. Inoltre la curva ottenuta per anticipo pari a 38.4 raggiunge il picco di consumo prima della curva ottenuta per anticipo 40.3.

8.3.2 Twin spark

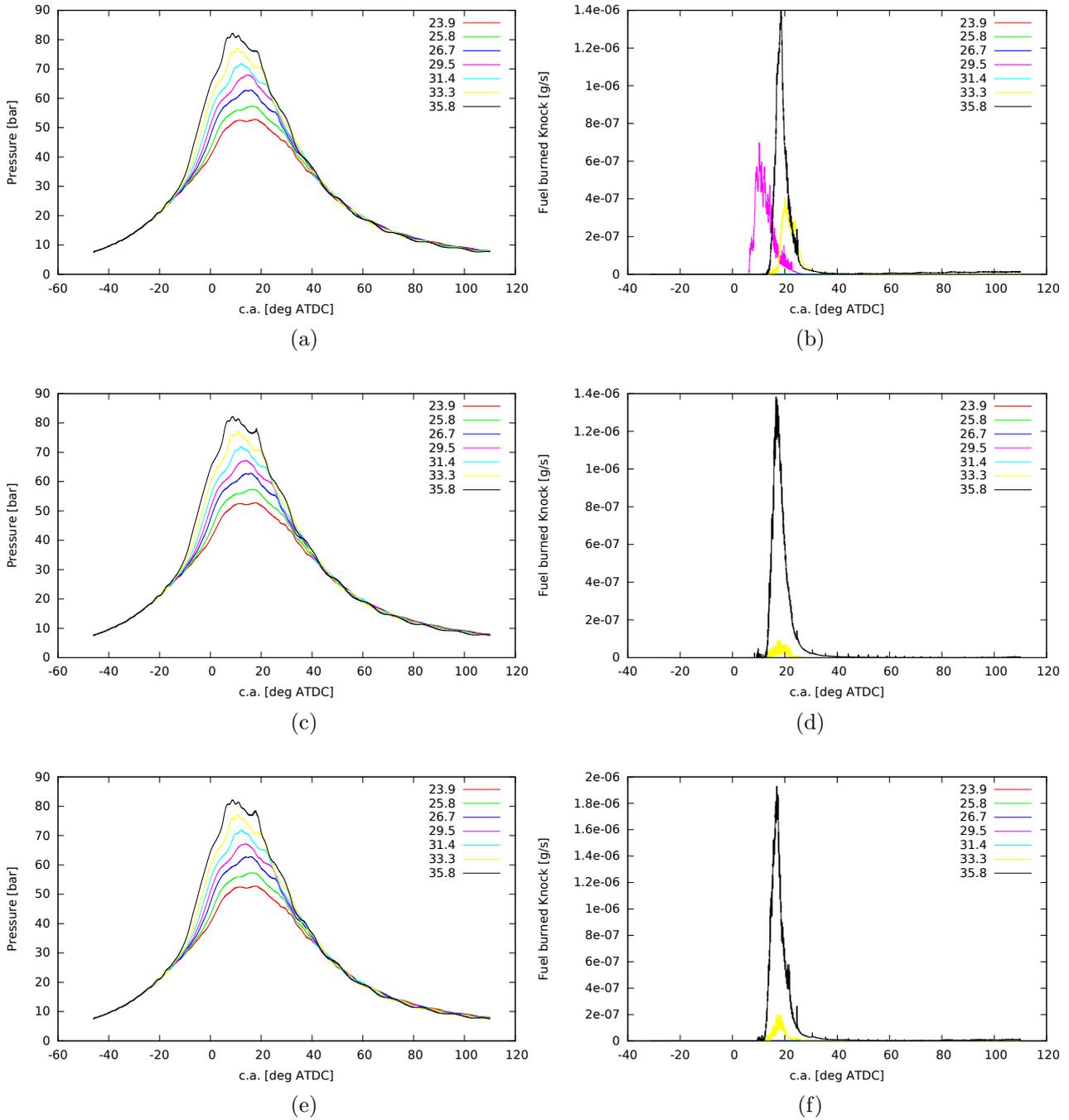


Figura 8.9: Andrae5-Cprog=0.35, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ

Per il sistema twin spark in Figura 8.9b si può osservare un'incongruenza per il caso di anticipo pari a 29.5. Si nota che detona prima per questo valore rispetto al caso più critico che corrisponde ad anticipo pari a 40.3. Il picco di portata è in corrispondenza dell'angolo di manovella circa pari a 20° dopo il Punto Morto Superiore, il valore ottimale corrisponde ad anticipo pari a 10°. Oltretutto la curva color ciano non compare nel grafico quando invece dovrebbe comparire prima di quella magenta.

8.4 Andrae 5-Cprog=0.05

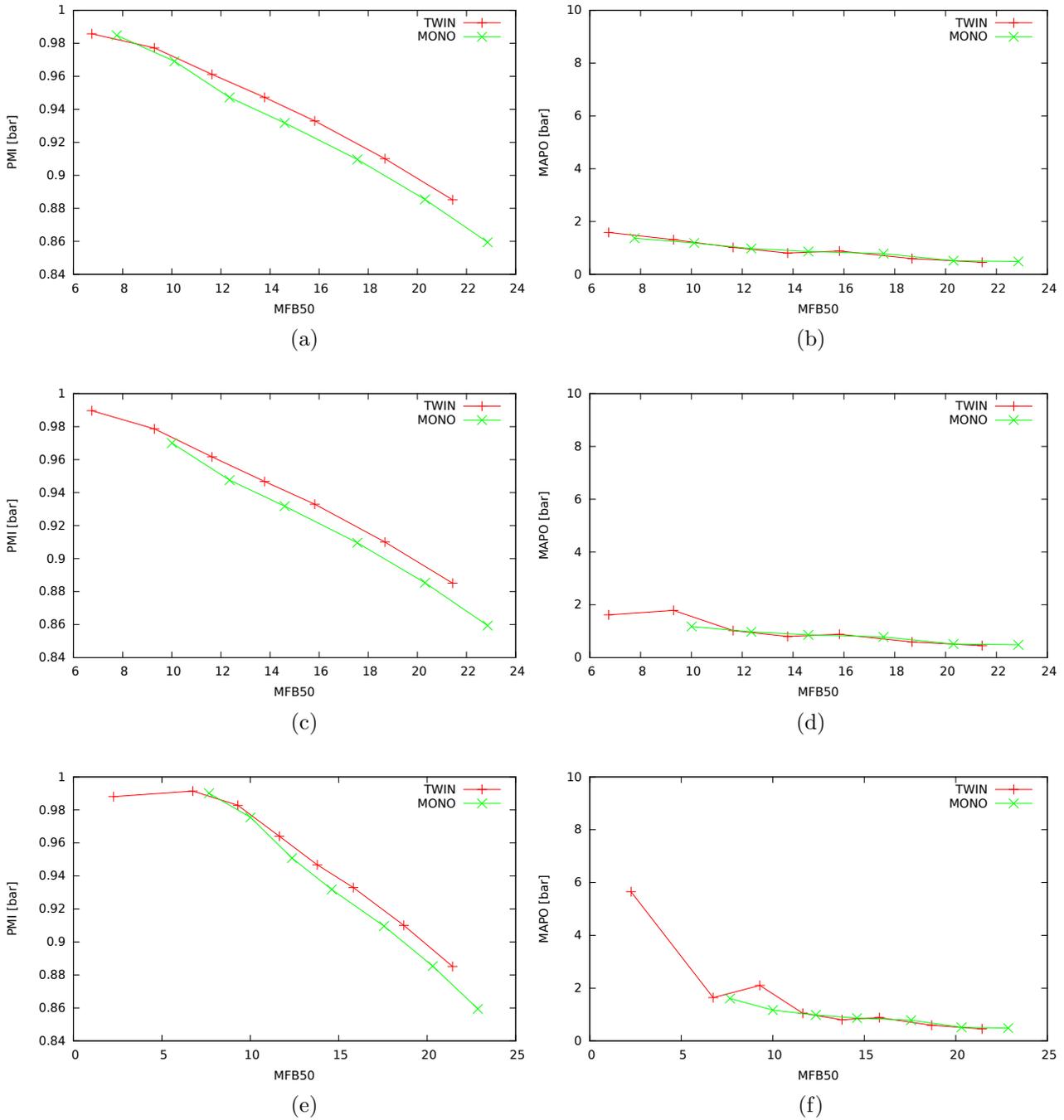


Figura 8.10: Andrae5-Cprog=0.05, PMI-MFB50, MAPO-MFB50

Per questo valore di C^p si può vedere una netta differenza per quanto riguarda il combustibile TRF+eta riportato in Figura 8.10f rispetto alle altre miscele. Mentre il combustibile TRF si comporta come la miscela antidetonante, le simulazioni effettuate con TRF+eta presentano un elevato valore di MAPO per piccoli valori di MFB50. Questo indica che ci sono delle oscillazioni nella pressione dovute alla detonazione.

8.4.1 Mono spark

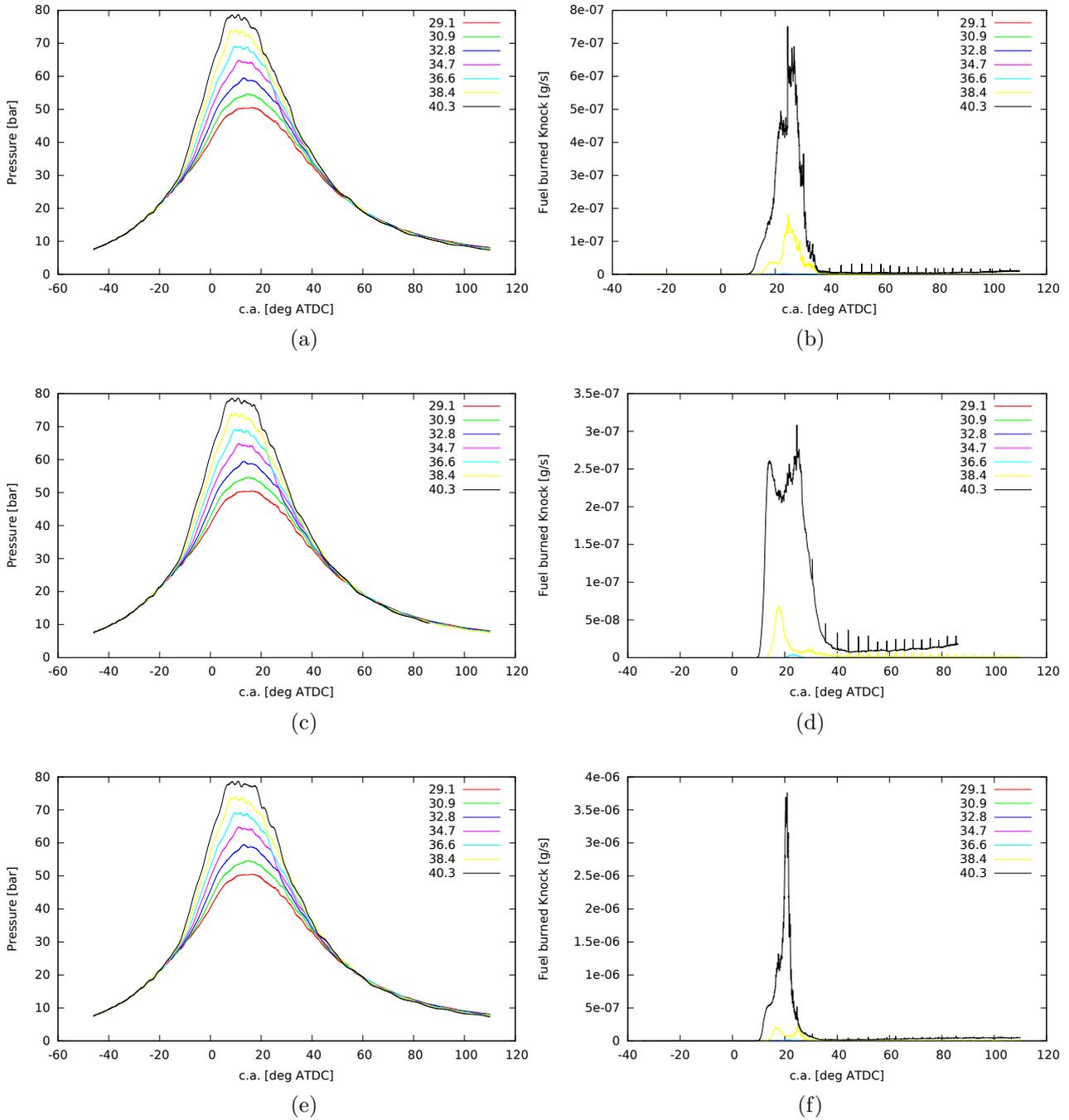


Figura 8.11: Andrae5-Cprog=0.05, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Come si può vedere in Figura 8.11b, 8.11d e 8.11fla portata di combustibile consumato è molto bassa, oltretutto non si vede una netta differenza tra le diverse miscele. Il surrogato TRF+eta presente un consumo più consistente rispetto al TRF e alla benzina antidetonante. In tutti e tre i grafici viene rispettato l'ordine con il quale avviene la detonazione, il picco di portata maggiore si raggiunge per angoli di anticipo più spinto e a seguire le altre curve.

8.4.2 Twin spark

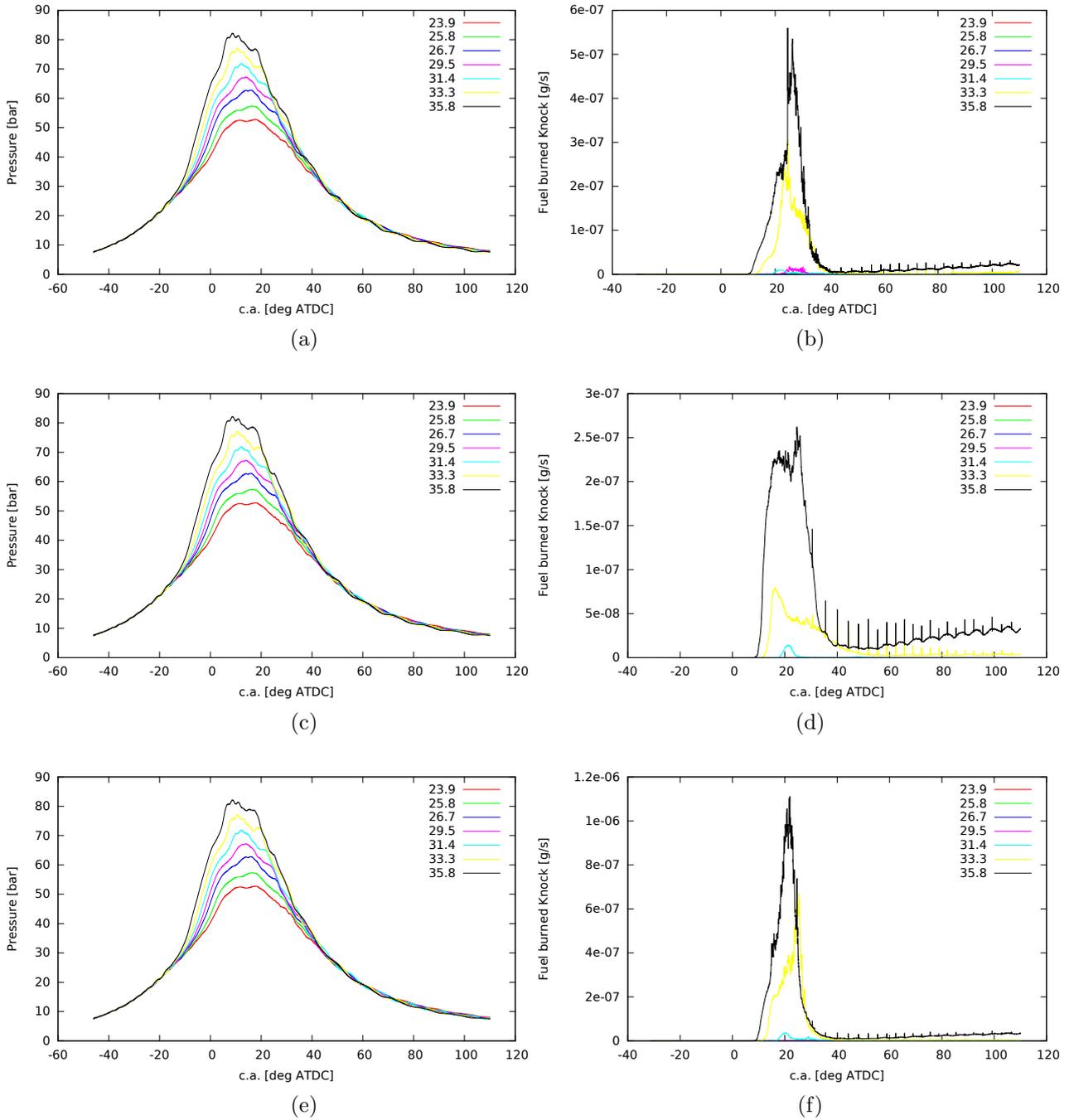


Figura 8.12: Andrae5-Cprog=0.05, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ

Anche con il sistema twin spark non si nota una netta differenza tra i risultati ottenuti. Come nel caso precedente le differenze più elevate si vedono tra il surrogato TRF+eta e le altre miscele. Oltretutto il TRF ha un consumo di combustibile che è minore rispetto alla benzina antidetonante, questo risultato è poco veritiero.

Questo modello non presenta delle grosse differenze tra le vari miscele. IL surrogato che più si differenzia è il TRF+eta, il quale presenta un valore di MAPO ben più grande rispetto alle altre benzine. Anche i risultati sulla portata di ossigeno bruciato presentano valori migliori.

8.5 Andrae-Cprog=0.35

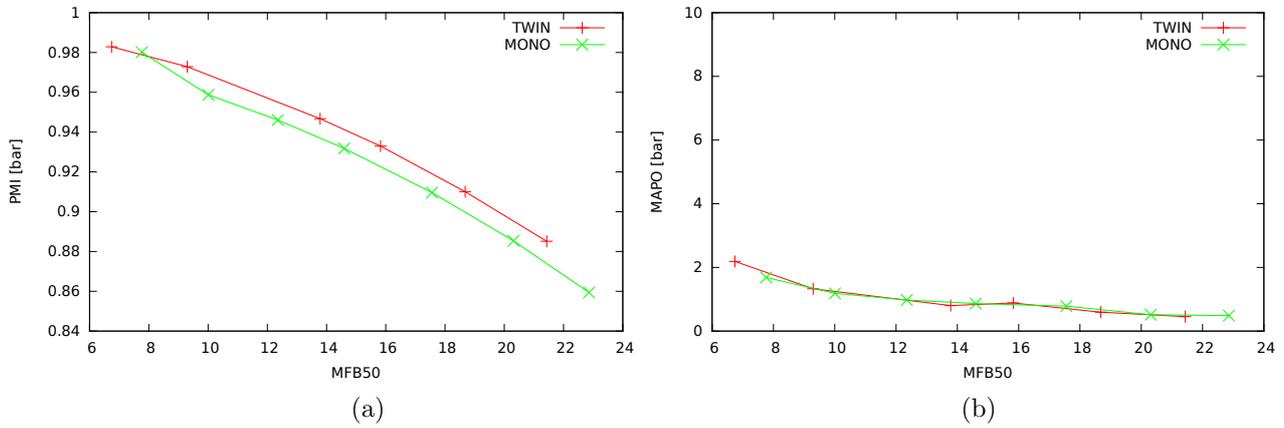


Figura 8.13: Andrae-Cprog=0.35, PMI-MFB50, MAPO-MFB50

In Figura 8.16b si può notare come i valori di MAPO non raggiungano valori molto elevati anche per bassi valori di MFB50. Per quanto riguarda il grafico PMI-MFB50 si può osservare che i valori ottenuti dal sistema mono spark siano sempre minori di quelli ottenuti dal sistema a doppia accensione.

8.5.1 Mono spark

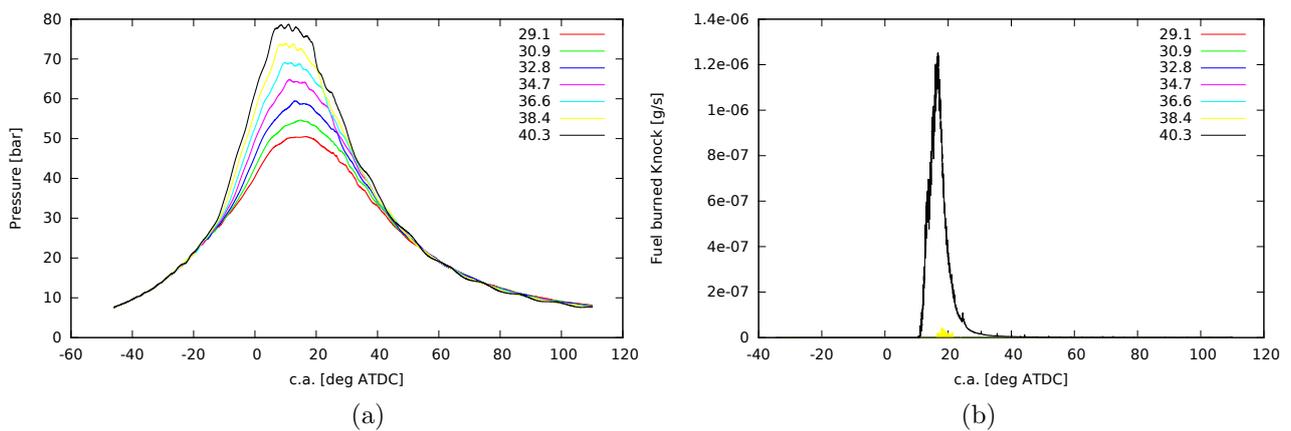


Figura 8.14: Andrae-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Come si è visto anche dalle immagini precedenti il livello di detonazione di questa miscela non è elevato, difatti la portata del combustibile è piccola. I risultati sono paragonabili con quelli riportati in Figura 8.8d.

8.5.2 Twin spark

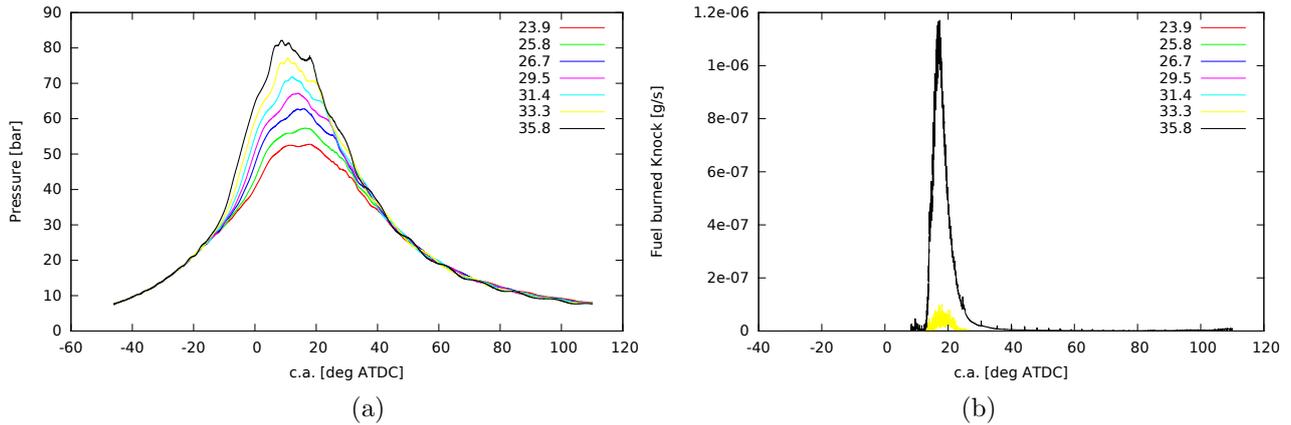


Figura 8.15: Andrae-Cprog=0.35, TWIN Spark Press- θ , Mknock- θ

Lo stesso avviene anche per dati ottenuti con il sistema twin spark.

8.6 Andrae-Cprog=0.05

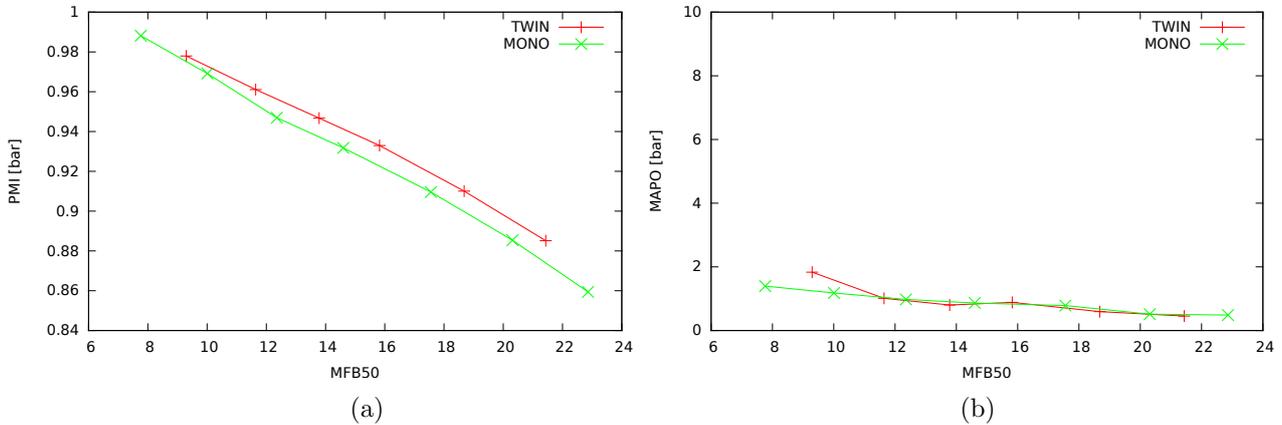


Figura 8.16: Andrae-Cprog=0.05, PMI-MFB50, MAPO-MFB50

I valori di MAPO ottenuti con le simulazioni a $C^p = 0.05$ sono minori rispetto al caso analizzato nel paragrafo precedente. Questo perché, come già detto precedentemente, la velocità di combustione inizialmente risulta essere più piccola rispetto alle simulazioni $C^p = 0.35$ di un ordine di grandezza. Anche per queste simulazioni i valori del MAPO indicano che la benzina non detona.

8.6.1 Mono spark

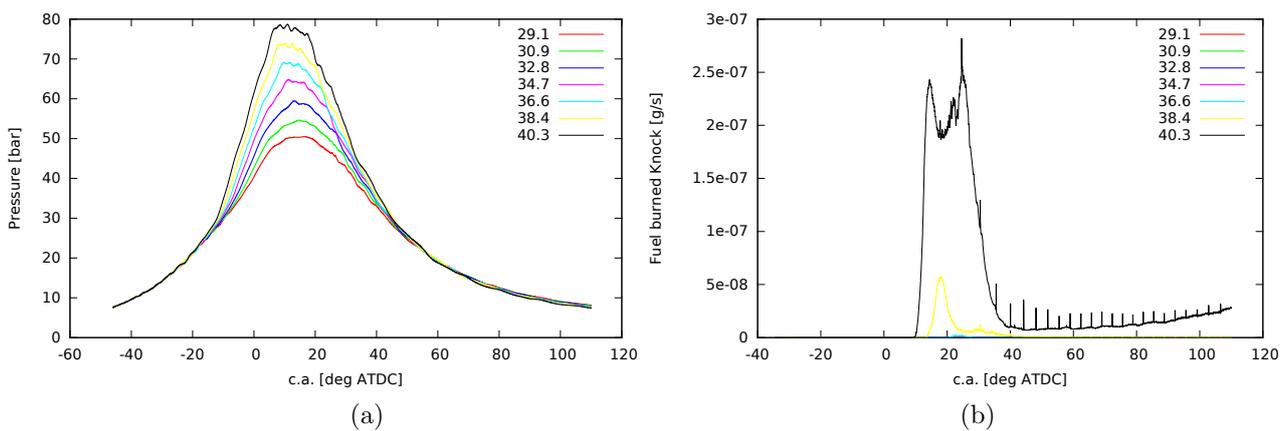


Figura 8.17: Andrae-Cprog=0.05, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Il consumo di ossigeno per questo caso è di un'ordine di grandezza più basso rispetto al caso precedente. Lo stesso avviene anche per il sistema twin spark.

8.6.2 Twin spark

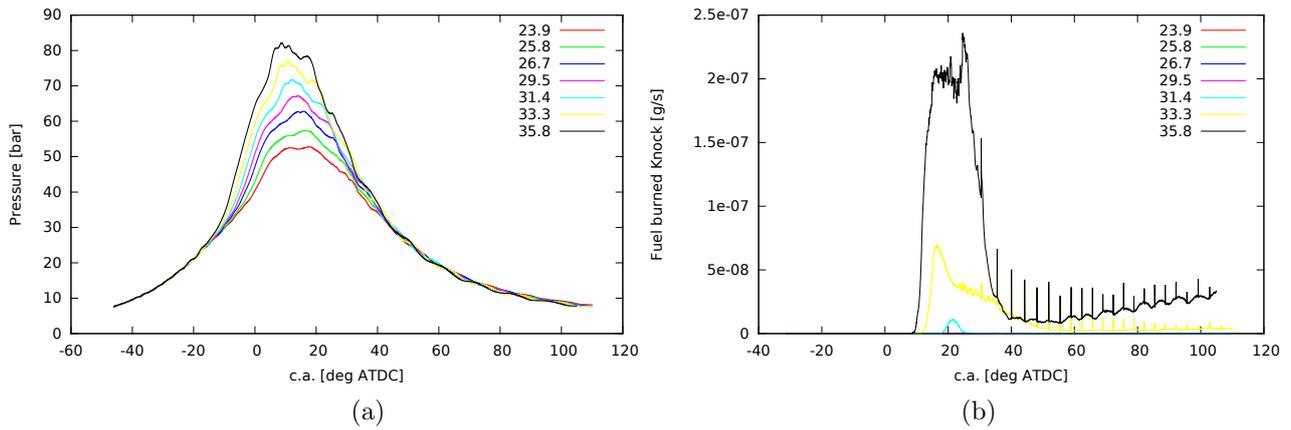


Figura 8.18: Andrae-Cprog=0.35, MONO Spark Press- θ , Mknock- θ

Questo modello non riesce a rappresentare in maniera corretta il fenomeno della detonazione. Gli altri modelli con lo stesso surrogato presentano un comportamento migliore.

Capitolo 9

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi consiste nella determinazione dell'evoluzione delle reazioni chimiche per caratterizzare il comportamento di diverse benzine durante la detonazione.

Sono stati selezionati 4 modelli cinetici tra loro differenti per numero di reazioni e schemi di ossidazione. Successivamente è stato validato il sistema di risoluzione dei problemi di cinetica chimica messo a disposizione da Cantera, in particolare è stato utilizzato il metodo Reactor. La convalida del metodo è avvenuta confrontando i dati riportati negli articoli con quelli ottenuti in seguito alle simulazioni. Come si è visto il modello di Zhong presenta dei problemi, i risultati ottenuti non sono confrontabili con i dati riportati nell'articolo. Mentre gli altri schemi cinetici hanno riprodotto con sufficiente precisione i valori dati sperimentali. Il modello LLNL è stato in seguito modificato, aggiungendo il meccanismo scheletrico dell'etanolo, questo per avere una maggior quantità di dati da confrontare. Sono stati caratterizzati due surrogati per valutarne la capacità di riprodurre il comportamento della benzina commerciale. Il primo costituito da una miscela di isoottano, n-eptano e toluene (surrogato TRF), il secondo surrogato composto dalla miscela di etanolo e TRF. In seguito sono state eseguite le simulazioni per ottenere l'evoluzione dell'ossigeno durante la combustione. Le prove sono state eseguite per un certo range di temperatura, pressione e rapporto di equivalenza, per tutte le possibili combinazioni modello-surrogato. Con questi dati è stato possibile determinare l'istante nel quale si verifica l'autoaccensione della miscela e come questa evolva nel tempo. I risultati sono stati poi manipolati in modo da fornire al solutore CFD un file binario nel quale fossero riportate tutte le informazioni necessarie per la determinazione del tempo di innesco della miscela e della velocità di consumo dell'ossigeno. In fine sono state eseguite le simulazioni sul motore ad alte prestazioni Ducati. Come si è visto i modelli e i combustibili si comportano in maniera diversa.

Il modello Andrae TRF presenta i risultati peggiori poiché i dati ottenuti con una benzina commerciale sono paragonabili con i valori della miscela con una più elevata

resistenza alla detonazione. Inoltre non è possibile confrontare questo modello con altre miscele poiché presenta solamente lo schema cinetico del TRF.

Si può notare una netta differenza tra il modello LLNLmod e Andrae5. In particolare il secondo non presenta delle grosse difformità tra i diversi combustibili utilizzati, il comportamento migliore si ottiene per il surrogato TRF+eta per entrambe le definizioni del tempo di autoaccensione. Lo schema cinetico della LLNL fornisce i dati migliori, si può osservare una netta differenza nel comportamento dei diversi surrogati e tra le diverse definizioni di τ . Questo comportamento è da imputare al diverso numero di reazioni presenti nel modello cinetico. Difatti quest'ultimo presenta migliaia di reazioni, mentre gli altri modelli cinetici ne hanno qualche centinaia.

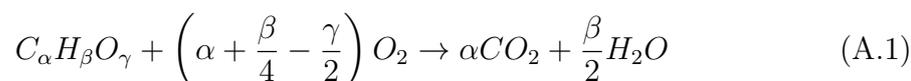
Un miglioramento dei risultati si può ottenere seguendo diverse filosofie:

- Aumentare il numero di punti analizzati. Il solutore CFD compie un'interpolazione lineare per la determinazione dei tempi di autoaccensione e della velocità di consumo tra i diversi BreakPoint, ma la dipendenza di questi parametri dalla temperatura è esponenziale. Quindi questo tipo di interpolazione porta ad errori molto elevati se il range di interpolazione è dilatato. Si potrebbero realizzare delle prove in più analizzando in special modo certi range di temperatura, realizzando una matrice più fitta in quel determinato range. Oppure si può addensare il numero di punti realizzando un'interpolazione più specifica tra i risultati delle prove effettuate.
- Per migliorare i risultati ottenuti dall'analisi CFD, si possono effettuare delle prove con variabilità ciclica. In questo modo il risultato finale non dipende da una singola simulazione ma da una distribuzione, analogamente alle evidenze sperimentali, andando a simulare con maggior precisione il reale funzionamento di un motore.

Appendice A

Stechiometria

Nei motori a benzina il combustibile e l'ossigeno vengono miscelati prima della fase di combustione. Questa miscela è detta stechiometrica se il comburente e l'ossidante si consumano completamente e formano solamente molecole di monossido di carbonio (CO_2) e molecole di acqua (H_2O). Se il combustibile è composto da α atomi di carbonio, β di idrogeno e γ di ossigeno. L'equazione in caso di miscela stechiometrica risulta essere:



Nel caso in cui vi sia un eccesso di combustibile la miscela è detta essere ricca, mentre nel caso vi sia un eccesso di ossigeno è definita magra.

Ad esempio:

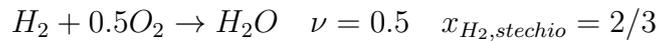


L'equazione (A.2) indica che 2 moli di H_2 reagiscono con 1 mole di O_2 formando 2 moli di H_2O .

Se l'equazione di reazione è scritta in modo tale da descrivere esattamente la reazione di una mole di combustibile, la frazione molare del comburente in una miscela stechiometrica può essere determinata dall'equazione (A.5)

$$x_{comb,stechio} = \frac{1}{1 + \nu} \quad (A.5)$$

Dove $x_{comb,stechio}$ è la frazione molare del combustibile per una reazione stechiometrica, ν indica il numero di moli di O_2 in una equazione per una completa combustione. Ad esempio:



Nel caso in cui venga usato come ossidante l'aria, bisogna prendere in considerazione che l'aria secca contiene solo il 21% di ossigeno, il 78% di azoto e l'1% di gas nobili.

Di conseguenza, la frazione molare per una miscela stechiometrica in aria può essere determinata tramite le seguenti equazioni

$$\begin{aligned} x_{comb,stechio} &= \frac{1}{1 + \nu \cdot 4.762} \\ x_{O_2,stechio} &= \nu \cdot x_{comb,stechio} \\ x_{N_2,stechio} &= 3.762 \cdot x_{O_2,stechio} \end{aligned} \tag{A.6}$$

Vengono riportati nella Tabella A.1 delle reazioni stechiometriche per le quali sono state determinate le moli di ossigeno e la frazione di molare di combustibile.

Reazioni	ν	$x_{comb,stechio}$
$H_2 + 0.5O_2 + 0.5 \cdot 3.762N_2 \rightarrow H_2O + 0.5 \cdot 3.762N_2$	0.5	29.6 % moli
$CH_4 + 2O_2 + 2 \cdot 3.762N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2 \cdot 3.762N_2$	2	9.50 % moli
$C_7H_{16} + 11.0O_2 + 11.0 \cdot 3.762N_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O + 11.0 \cdot 3.762N_2$	11	1.87 % moli
$C_8H_{18} + 12.5O_2 + 12.5 \cdot 3.762N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 11.0 \cdot 3.762N_2$	12.5	1.65 % moli

Tabella A.1: Esempi di valori stechiometrici di ν e di frazioni molari di combustibile per una miscela in aria

Le miscele di aria e combustibile sono caratterizzate dal rapporto di equivalenza d'aria (λ) o dal suo reciproco, il rapporto di equivalenza del combustibile (Φ).

$$\lambda = \frac{x_{aria}/x_{comb}}{x_{aria,stechio}/x_{comb,stechio}} \tag{A.7}$$

Di conseguenza il processo di combustione può essere diviso in tre categorie in base alla quantità di combustibile presente nella miscela.

Miscela ricca	$\Phi > 1$	$\lambda < 1$
Miscela stechiometrica	$\Phi = 1$	$\lambda = 1$
Miscela magra	$\Phi < 1$	$\lambda > 1$

Può essere quindi usato il rapporto di equivalenza del combustibile per calcolare la frazione molare della miscela.

$$\begin{aligned}
 x_{comb} &= \frac{1}{1 + \frac{4.762 \cdot \nu}{\Phi}} \\
 x_{aria} &= 1 - x_{comb} \\
 x_{O_2} &= \frac{x_{aria}}{4.762} \\
 x_{N_2} &= x_{O_2} \cdot 3.762
 \end{aligned}
 \tag{A.8}$$

Per determinare la frazione molare di una miscela composta da due idrocarburi l'equazione (A.1) diventa:

$$\begin{aligned}
 x_1 (C_{\alpha 1} H_{\beta 1} O_{\gamma 1}) + x_2 (C_{\alpha 2} H_{\beta 2} O_{\gamma 2}) + x_1 \cdot \left(\alpha 1 + \frac{\beta 1}{4} - \frac{\gamma 1}{2} \right) O_2 + \\
 x_2 \cdot \left(\alpha 2 + \frac{\beta 2}{4} - \frac{\gamma 2}{2} \right) O_2 + \rightarrow (x_1 \alpha 1 + x_2 \alpha 2) \cdot CO_2 + \\
 \left(x_1 \frac{\beta 1}{2} + x_2 \frac{\beta 2}{2} \right) \cdot H_2O
 \end{aligned}
 \tag{A.9}$$

Dove x_1 e x_2 sono le frazioni molari dei due componenti del combustibile tali per cui $x_1 + x_2 = 1$. Mentre $\alpha 1$, $\beta 1$, $\gamma 1$ sono rispettivamente il numero di atomi di Carbonio, Idrogeno e Ossigeno presenti in una molecola del combustibile x_1 .

Le moli di ossigeno, necessarie alla combustione stechiometrica di quella particolare miscela di combustibili sono pari a:

$$\nu = x_1 \left(\alpha 1 + \frac{\beta 1}{4} - \frac{\gamma 1}{2} \right) + x_2 \left(\alpha 2 + \frac{\beta 2}{4} - \frac{\gamma 2}{2} \right)
 \tag{A.10}$$

Determinato questo valore di ν , si possono utilizzare le equazioni precedentemente ricavate (A.8) per determinare le frazioni molari dell'ossigeno e del combustibile. In seguito è necessario calcolare la quantità di ogni idrocarburo presente, in questo modo diventa noto l'ammontare degli elementi presenti nella miscela.

$$\begin{aligned}
 x_{comb,1} &= x_1 \cdot x_{comb} \\
 x_{comb,2} &= x_2 \cdot x_{comb}
 \end{aligned}$$

Bibliografia

- [1] J.C.G. Andrae. Development of a detailed kinetic model for gasoline surrogate fuels. *Fuel*, 87(10–11):2013 – 2022, 2008.
- [2] J.C.G. Andrae, T. Brinck, e G.T. Kalghatgi. Hcci experiments with toluene reference fuels modeled by a semidetailed chemical kinetic model. *Combustion and Flame*, 155(4):696 – 712, 2008.
- [3] L.R. Cancino, M. Fikri, A.A.M. Oliveira, e C. Schulz. Autoignition of gasoline surrogate mixtures at intermediate temperatures and high pressures: Experimental and numerical approaches. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):501 – 508, 2009.
- [4] M.T. Donovan, X. He, B.T. Zigler, T.R. Palmer, M.S. Wooldridge, e A. Atreya. Demonstration of a free-piston rapid compression facility for the study of high temperature combustion phenomena. *Combustion and Flame*, 137(351-365):351–365, 2004.
- [5] E.Ranzi. Kinetic modeling of knock properties in internal combustion engines. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, .(2006-01-3239):., 2006.
- [6] Giancarlo Ferrari. *Motori*. Il capitello, 2001.
- [7] Claudio Forte, Enrico Corti, Gian Marco Bianchi, e Stefania FAalfari. A rans cfd 3d methodology for the evaluation of the effects of cycle by cycle variation on knock tendency of a high performance spark ignition engine. *SAE*, 01:1223, 2014.
- [8] Irvin Glassman e Richard A. Yetter. *Combustion*. Elsevier, 2008.
- [9] David G. Goodwin. *Cantera C++ user's guide*, October 3 2002.
- [10] R.A. Head J.C.G. Andrae. Hcci experiments with gasoline surrogate fuels modeled by a semidetailed chemical kinetic model. *Combustion and Flam*, 156:842–851, 2009.
- [11] Robert J. Kee. *Chemkin a software Package for the analysis of gas-phase chemica and plasma file*, September 2000.
- [12] Zhen Liu. *Chemical Kinetics Modelling Study on Fuel Autoignition in Internal Combustion Engines*. Loughborough University, 2010.
- [13] Hatim Machrafi. Experimental validation of a kinetic multi-component mechanism in a wide {HCCI} engine operating range for mixtures of n-heptane,

- iso-octane and toluene: Influence of {EGR} parameters. *Energy Conversion and Management*, 49(11):2956 – 2965, 2008. Special Issue 3rd International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications.
- [14] Marco Mehl, William J. Pitz, Charles K. Westbrook, e Henry J. Curran. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):193 – 200, 2011.
- [15] Cécile Pera e Vincent Knop. Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines. *Fuel*, 96(0):59 – 69, 2012.
- [16] Alfio Siliato. Sviluppo di metodologie avanzate di simulazione numerica per la previsione della detonazione in motori ad elevate prestazioni. Relazione tecnica, Alma Mater Studiorum Università di Bologna, 2014.
- [17] J. Warnatz, U. Maas, e R.W. Dibble. *Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. PTP-Berlin Protago, 2006.
- [18] Bei-Jing Zhong e Dong Zheng. A chemical mechanism for ignition and oxidation of multi-component gasoline surrogate fuels. *Fuel*, 128(0):458 – 466, 2014.