



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione della volatilizzazione e ossidazione
di carbone del Sulcis

T. Faravelli, E. Ranzi, A. Frassoldati, T. Maffei



Report RdS/2010/31

MODELLAZIONE DELLA VOLATILIZZAZIONE E OSSIDAZIONE DI CARBONE DEL SULCIS

T. Faravelli, E. Ranzi, A. Frassoldati, T. Maffei

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: *Tecnologie innovative per migliorare i rendimenti di conversione delle centrali a polverino di carbone*

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

INTRODUZIONE.....	5
1 RILASCIO DI COMPOSTI AZOTATI DA CARBONE	6
1.1 Il rilascio di composti azotati	6
1.2 La pirolisi dell'azoto	9
1.2.1 Rilascio tramite tar.....	10
1.2.2 Rilascio come specie gassose a seguito della rottura di anelli	11
1.4 Distribuzione delle strutture azotate nel char e nel tar.....	12
1.5 I principali modelli di rilascio di azoto.....	14
1.6 Modello cinetico di volatilizzazione dell'azoto POLIMI.....	16
1.7 Convalida del modello cinetico	19
1.7.1 Sperimentazione di Bassilakis et al. [41]	20
1.7.2 Sperimentazione di de Jong et al. [49].....	21
1.7.3 Sperimentazione di Fletcher e Hardesty [45]	22
1.7.4 Sperimentazione di Hambly [32].....	23
1.7.5 Sperimentazione di Pohl e Sarofim [21] e Perry [1].....	24
1.7.6 Sperimentazione di Hambly [32] Genetti [50]	25
1.7.7 Sperimentazione di Nomura [51].....	26
1.7.8 Sperimentazione di Chen e Niksa [34].....	27
2 OSSIDAZIONE DEI COMPOSTI SOLFORATI IN FASE GAS E LORO INTERAZIONE CON COMPOSTI AZOTATI.....	33
2.1 Chimica dell'ossidazione dei composti solforati.....	33
2.1.1 Ossidazione di H ₂ S	35
2.1.2 Ossidazione di COS e CS ₂	37
2.1.3 Ossidazione di zolfo elementare.....	38
2.1.4 Ossidazione di composti organici solforati	39
2.1.5 SO ₂ e SO ₃	40
2.2 Interazioni dei composti solforati con quelli azotati.....	42
2.3 Il meccanismo cinetico	47
2.3.1 Reazioni degli SO _x	47
2.3.2 Reazioni degli H _x SO _y	48
2.3.3 Reazioni degli H _x S _y	48
2.3.4 Reazioni SO _x -CO _x	49
2.3.5 Reazioni SO _x -NO _x	49
2.4 Convalida del modello cinetico.....	54

2.4.1 Simulazioni reattore PFR	54
2.4.1.1 Confronto con dati di Glarborg et al. 1996.....	54
2.4.1.2. Confronto con dati di Glarborg et al. 2001.....	59
2.4.1.3 Confronto con dati di Dagaut et al. (2003).....	61
2.4.1.4. Confronto con dati di Glarborg et al. (2007)	62
2.4.2 Simulazioni reattore CSTR.....	64
2.4.2.1 Confronto con dati di Dagaut et al. (2003).....	64
2.4.2.2. Confronto con dati di Dagaut et al., Fuel 82 (2003)	67
2.5 Analisi dei risultati.....	73
2.5.1. Ossidazione del CO.....	73
2.5.1.1. Effetto dell'SO ₂ sull' ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua, senza NO	73
2.5.1.2. Effetto dell'SO ₂ sull' ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua, con NO..	77
2.5.1.3. Effetto promotore e inibitore dell'SO ₂ nell' ossidazione del CO	79
2.5.2. Ossidazione della miscela CO-H ₂	79
2.5.2.1. Reazioni significative	79
2.5.2.2. Effetto di SO ₂ sull'ossidazione della miscela CO-H ₂	81
2.5.2.3. Effetto combinato di NO e SO ₂ sull'ossidazione della miscela CO-H ₂	82
2.5.3. Riduzione di NO	82
2.5.3.1. Capacità di riduzione dell'NO da parte della miscela CO-H ₂	82
2.5.3.2. Capacità di riduzione dell'NO da parte di una miscela metano- etilene- acetilene	83
2.5.3.2.1. Assenza di SO ₂	83
2.5.3.2.2 Presenza di SO ₂	85

INTRODUZIONE

L'attività del secondo anno si è incentrata su due aspetti fondamentali. Da un lato il rilascio di composti azotati dal carbone, dall'altro lo studio dei meccanismi cinetici di ossidazione di composti solforati e azotati in fase gas, le loro interazioni e quelle con altri composti del sistema. Diverse le motivazioni che hanno condotto a e guidato poi questa attività di ricerca. In primo luogo l'analisi dell'impatto ambientale del carbone. La comprensione dei fenomeni chimici sono un aspetto fondamentale nello sviluppo di tecniche di controllo delle emissioni. Questa attività inoltre si inserisce in un filone del gruppo di ricerca mirato a sviluppare schemi cinetici per il rilascio dei composti dal carbone e la successiva ossidazione in fase gas e risulta quindi una naturale prosecuzione dello studio precedentemente fatto di rilascio di composti solforati dal carbone.

Base comune a questi modelli è la relativa complessità rispetto a quanto generalmente proposto in letteratura, che descrive la volatilizzazione da combustibili solidi attraverso pochi atti elementari con parametri che necessitano per la loro determinazione di specifiche informazioni sperimentali. La complessità proposta in questo lavoro consente una maggiore accuratezza nelle stime su ampi campi di condizioni operative, che spaziano in termini di temperature, velocità di riscaldamento e tempi caratteristici, ma soprattutto risulta in un modello completamente predittivo, che necessita unicamente della composizione elementare del carbone di partenza. Inoltre il modello è proposto in una forma convenzionale, facilmente implementabile in codici fluidodinamici.

D'altro lato anche la successiva evoluzione in fase gas di composti solforati e azotati, la loro ossidazione e soprattutto le loro interazioni e quelle con le altre specie presenti nel sistema richiedono apposite investigazioni.

E' infine da sottolineare come comunque le informazioni sperimentali riferite a questi sistemi (sia eterogenei che omogenei) siano ancora insufficienti per avere un quadro completo che consenta di affinare modelli di tipo predittivo. E' altresì da considerare la elevata variabilità delle misure inerenti il carbone in generale, data l'intrinseca disomogeneità di questo combustibile. Inoltre gli studi cinetici della pirolisi (e combustione) di solidi soffrono dell'impatto dovuto alla presenza di importanti fenomeni di trasporto che risultano essere in alcuni casi gli atti controllanti.

Pur con le incertezze qui proposte i modelli sviluppati sono in ragionevole accordo con i dati sperimentali, ma soprattutto sembrano in grado di prevedere gli andamenti delle emissioni al variare delle condizioni operative.

1 RILASCIO DI COMPOSTI AZOTATI DA CARBONE

L'azoto rappresenta una piccola frazione della massa complessiva del carbone, ma sufficiente ad avere un effetto significativo sulla formazione di inquinanti. L'enorme impatto ambientale degli ossidi d'azoto, rende indispensabile lo studio e la comprensione del processo cinetico dei precursori degli NO_x , sia di natura gassosa sia di natura solida, al fine di sviluppare una strategia di riduzione delle emissioni inquinanti. Lo sviluppo di un modello cinetico di volatilizzazione rappresenta il primo *step* per il raggiungimento di questo scopo

Occorre infatti considerare che l'obiettivo che si propone questa attività di ricerca è la definizione di un modello aprioristico e predittivo: sulla scorta delle analisi tipiche del carbone, generalmente la composizione elementare, si vogliono identificare i principali composti azotati emessi, in termini di frazione rilasciata in fase gas ed in termini di frazione trattenuta nella matrice solida.

1.1 Il rilascio di composti azotati

L'azoto inizialmente presente nel carbone costituisce il precursore di una percentuale consistente di NO_x formati nel successivo processo di combustione. Il contenuto di azoto nei carboni è una proprietà non strettamente dipendente dal rango, ma mostra un andamento tipicamente non lineare. Una più stretta correlazione può essere riscontrata rispetto alla composizione macerale. I carboni contengono dal 0.5% al 2% in peso di azoto, ed in particolare carboni con una composizione di circa l'85% di carbonio hanno il più alto tenore di azoto[1].

L'azoto è quasi totalmente di natura organica, anche se strutture azotate inorganiche, quali ioni ammonio, sono presenti soprattutto in carboni ad alto rango [2, 3], ma in percentuali decisamente trascurabili. Si pensa che l'azoto organico sia incorporato all'interno delle macromolecole di carbone sotto forma di strutture aromatiche eterocicliche.

Le tecniche XPS, acronimo di *X-ray photoelectron spectroscopy* [4-7] e XANES (*X-ray absorption near edge spectroscopy*) [8, 9], sono state utilizzate da parte di molti ricercatori per l'identificazione e la stima delle diverse strutture di azoto, tra cui:

- strutture pirroliche (a 5 atomi)
- strutture piridiniche (a 6 atomi)
- strutture quaternarie.

La figura 1.1 riporta un'ipotetica macromolecola del carbone proposta da Solomon et al. [10], nella quale sono evidenziate le possibili strutture piridiniche e pirroliche presenti.

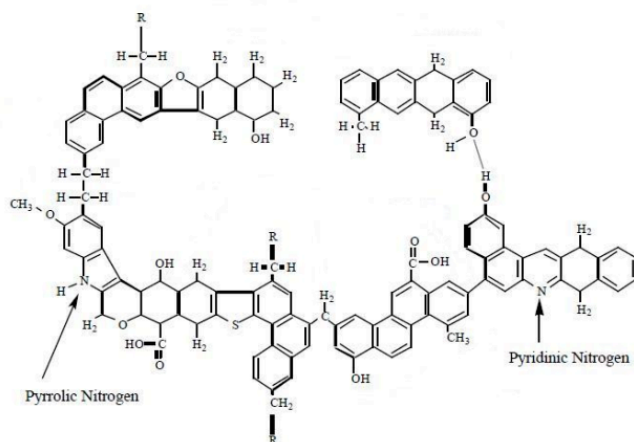


Figura 1.1: Strutture azotate presenti nel carbone [10]

La struttura delle forme azotate quaternarie non è ben conosciuta [11], ma alcuni studi hanno indicato che queste strutture potrebbero essere azoti protonati in anelli a 6 atomi, forse chimicamente associati a gruppi funzionali ossigenati [12]. Le strutture pirroliche, piridiniche e quaternarie variano rispettivamente tra il 50-80%, 20-40% ed il 0-20% dell'azoto totale.

Alcuni studi XANES [8, 9], indicano la presenza di strutture ammino-aromatiche all'interno delle macromolecole di carbone, ma in concentrazioni molto basse, comprese tra il 5-10%. Analisi XPS non sono state in grado di confermare l'esistenza di queste strutture [12, 13]. Le tecniche di analisi XPS e XANES non forniscono in dettaglio informazioni sulle strutture chimiche azotate, ma permettono di identificare solo strutture sommarie come quelle piridiniche, pirroliche e quaternarie [7, 12]. Analisi come ^{15}N NMR hanno delle potenzialità superiori rispetto alle precedenti, dal momento che sono in grado di fornire con buon dettaglio le caratteristiche delle strutture azotate, ma sono ancora in fase di sviluppo ed affinamento.

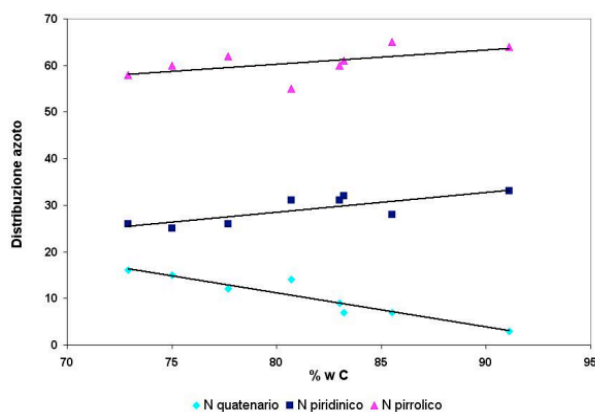


Figura 1.2: Distribuzione delle principali forme azotate [14]

Alcuni ricercatori [12, 14, 15] sostengono che la distribuzione dei differenti gruppi funzionali azotati sia dipendente dal rango del carbone, come mostrato in figura 1.2.

La figura 1.3 mette a confronto set di distribuzione delle diverse forme azotate ottenuti da differenti autori [7, 12-14, 16, 17], evidenziando una elevata dispersione delle differenti forme azotate in funzione del rango del carbone, inteso come percentuale massiva di carbonio; sono inoltre riportate le correlazioni lineari mostrate in figura 1.2. A seguito di analisi statistica delle diverse specie azotate nei confronti delle principali caratteristiche dei carboni, si è notato che un'accurata predizione delle distribuzioni non è possibile a causa della forte dispersione dei dati sperimentali, e non è tuttora chiaro se tale dispersione sia una caratteristica intrinseca o se sia imputabile alla modalità con cui la misura è effettuata.

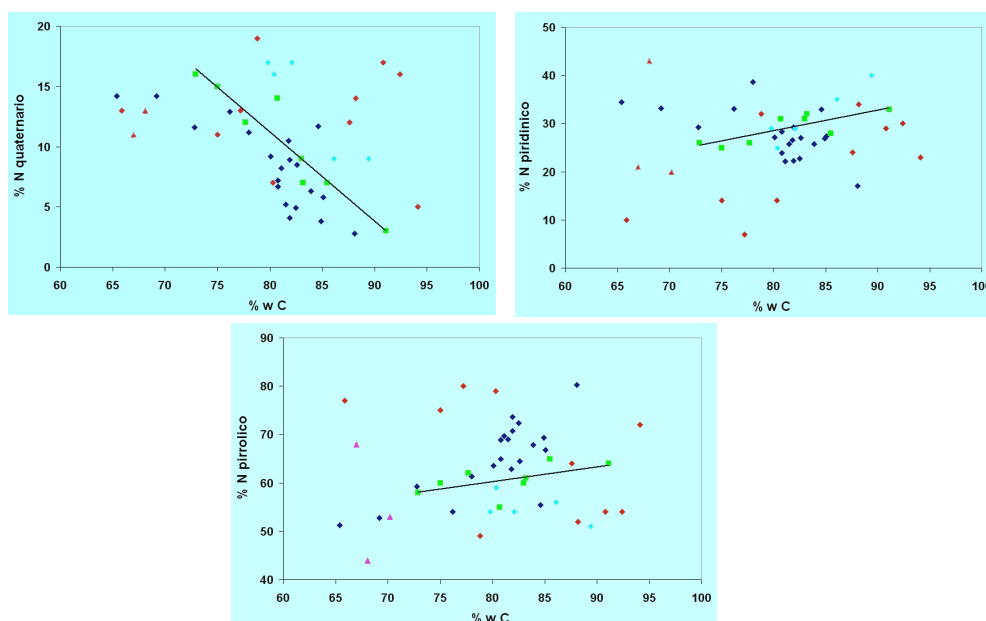


Figura 1.3: Confronto tra diversi set di distribuzione delle strutture azotate [21] [rombo blu] [22][quadrato verde], [15] [rombo rosso], [24] [rombo azzurro], [25] [triangolo fucsia].

Le strutture azotate presentano delle cinetiche di volatilizzazione differenti. L'azoto quaternario evolve a temperature relativamente basse, mentre le forme piridiniche e pirroliche risultano più stabili liberandosi a temperature maggiori. Sottoponendo specie *tar* azotate ad ambienti inerti ad alte temperature, si è osservata una maggior reattività dell' azoto piridinico rispetto all'azoto pirrolico a convertirsi in cianonitrile attraverso reazioni di apertura dell'anello [1]. Da questa evidenza si può dedurre una maggior reattività delle forme piridiniche (6 atomi) rispetto a quelle pirroliche (5 atomi).

È importante notare che le condizioni in cui le forme piridiniche e pirroliche presenti all'interno delle macromolecole si decompongono sono più blande rispetto alle condizioni di decomposizione della piridina e del pirrolo [15, 19]. Questo suggerisce che le reazioni di rilascio

di gas leggeri azotati durante la volatilizzazione del carbone può seguire meccanismi differenti rispetto alla semplice decomposizione della piridina e del pirrolo.

1.2 La pirolisi dell'azoto

Nei processi di combustione, l'efficacia di abbattimento degli ossidi di azoto dipende dalla quantità e dalla struttura dell'azoto volatile rilasciato durante la fase pirolitica [20-22]. Pohl e Sarofim [21], sottoponendo a volatilizzazione e combustione un carbone lignitico ed un carbone bituminoso in una fornace alla temperatura di 1500 K con velocità di riscaldamento dell'ordine di 10^4 K/s, hanno trovato che l'azoto volatile contribuisce approssimativamente al 60-80% della quantità totale di NO_x . Altri studi mettono in evidenza che più del 50% dell'azoto iniziale viene convertito a NO_x e che circa il 75% degli NO_x totali siano di tipo "fuel- NO_x ", ossia provengano dall'azoto contenuto nel carbone [20, 22].

Alla luce di questi risultati appare evidente l'importanza di comprendere e modellare i processi chimico-fisici che sono alla base della volatilizzazione dell'azoto presente nel carbone, al fine di controllare e ridurre la formazione di NO_x .

Le molte informazioni sperimentali riportate in letteratura evidenziano un parziale disaccordo, a testimonianza delle complessità del processo di rilascio di specie azotate ed in generale del processo di pirolisi. La frazione di azoto rilasciata durante la pirolisi del carbone dipende da molti fattori, quali la natura del carbone di partenza, la temperatura di pirolisi, il tempo di residenza, velocità di riscaldamento.

Il meccanismo di rilascio delle specie azotate durante il processo di volatilizzazione può avvenire secondo due differenti meccanismi:

1. assieme al *tar*, per rottura dei legami C-C.
2. come specie gassose, a seguito della rottura dei legami C-N nell'anello.

Baxter et al. [26] hanno confermato quello trovato da Pohl e Sarofim [21]: la velocità di rilascio dell'azoto, nelle fasi iniziali del processo di pirolisi, è più lenta rispetto alla velocità di rilascio della massa totale, mentre nelle fasi successive, la velocità di rilascio è circa 1.25-1.5 volte superiore. Questa differenza di reattività è specifica per ogni carbone ed incrementa con il diminuire del rango [23, 25]. Blair et al., [24], hanno messo in evidenza come l'incremento della temperatura di pirolisi determini un proporzionale incremento dell'azoto volatile (figura 1.4).

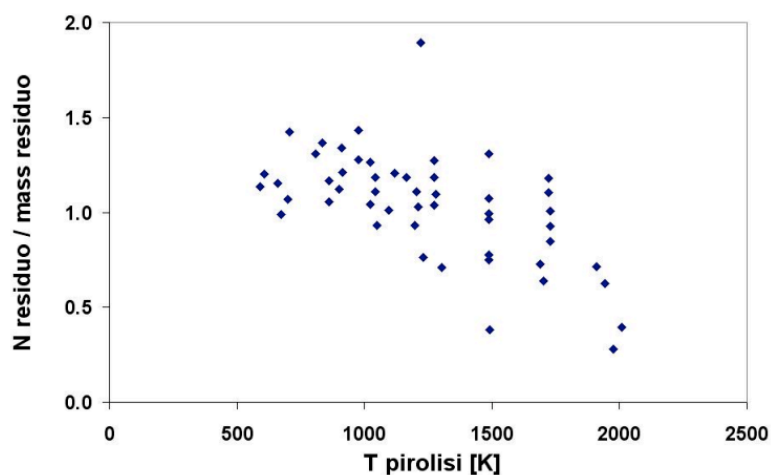


Figura 1.4: Concentrazione di azoto nel char in funzione della temperatura di pirolisi

Freihaut et al. [27-29], hanno pirolizzato particelle di carbone a moderate velocità di riscaldamento (500 K/s). Questi esperimenti indicano che la distribuzione dell'azoto tra i volatili ed il char è funzione del rango del carbone: carboni a basso rango rilasciano preferibilmente azoto sotto forma di gas leggeri, mentre carboni bituminosi rilasciano più azoto come specie *tar*.

Solomon e Fleycher [14] riportano che la frazione di azoto rilasciata ad alte velocità, circa 10^5 K/s, è relativamente costante per carboni a basso e medio rango, mentre cala drasticamente per carboni antracitici.

Solomon e Colket [30], volatilizzando particelle di carbone in condizioni moderate di velocità di riscaldamento, hanno mostrato come l'evoluzione iniziale dell'azoto sia proporzionale all'evoluzione delle specie *tar*.

1.2.1 Rilascio tramite tar

Freihaut et al., [27, 31] hanno trovato che per carboni altamente volatili, pirolizzati in reattori a griglia, la quantità rilasciata di azoto come tar era proporzionale alla quantità di tar prodotto ed al contenuto iniziale di azoto nel carbone. Per carboni a basso rango, solo una piccola parte è rilasciato come tar, con tenori significativamente più bassi rispetto a quelli presenti nel carbone di partenza [25].

Generalmente, il rilascio via tar delle specie azotate, avviene prima del rilascio via rottura degli anelli [14], ma molti ricercatori [32, 33] hanno misurato significative quantità di gas leggeri azotati in condizioni favorevoli alla prima via. In figura 1.5 viene riportata la frazione di azoto presente nel tar rispetto al rilascio di tar. Le informazioni sperimentali si riferiscono ai lavori di Perry [1] e di Chen [33].

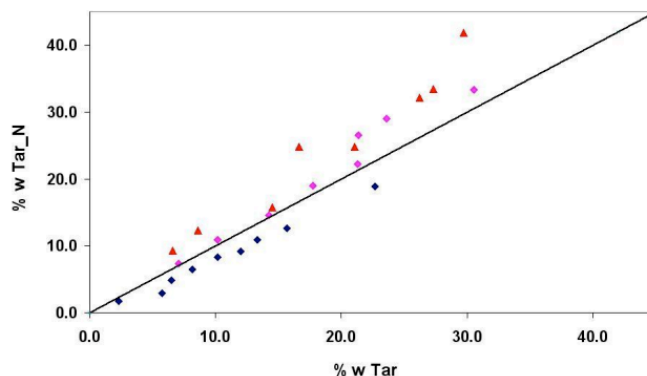


Figura 1.5: Frazione di azoto contenuto nel tar rispetto all'evoluzione del tar [1, 33]

E' interessante osservare come la frazione di azoto presente nel tar è mediamente costante, ed uguale a quella presente nel carbone di partenza, ad ulteriore conferma che la composizione della fase tar è simile a quella del carbone originario.

1.2.2 Rilascio come specie gassose a seguito della rottura di anelli

Le maggiori incertezze relative al rilascio di specie azotate si riscontrano a livello di specie gassose azotate rilasciate. La decomposizione degli anelli eteroaromatici produce principalmente HCN, NH_3 ed in misura minore HNCO [13, 27, 34]. Li et al. [18] ritengono che il processo di formazione di HNCO non sia una diretta conseguenza del fenomeno di pirolisi primaria, ma è il risultato di reazioni in fase gas che coinvolgono la pirolisi secondaria delle specie tar rilasciate.

Freihaut et al.,[27] hanno mostrato che il rilascio di HCN avveniva dopo il rilascio dei tar, a temperature maggiori di 1050 K, in contrasto con quanto riportato da altri [32, 33]. Questa analisi trova conferma nella figura 1.4, dove viene riportata la concentrazione di azoto nel char a diverse temperature di pirolisi.

La volatilizzazione di carboni bituminosi ha come prodotto principale HCN [35], mentre nella pirolisi di carboni lignitici e biomasse significative quantità di NH_3 sono prodotte [25, 36-38]. A basse velocità di riscaldamento NH_3 è il prodotto principale, per carboni e biomasse [25, 38]. Ci sono molte evidenze che dimostrano come NH_3 si possa formare, sia da un diretto rilascio dalla matrice solida, sia da reazioni di idrogenazione di HCN sulla superficie della particella. Sia a basse sia ad alte velocità di riscaldamento, NH_3 sembra formarsi prima di HCN per carboni a basso rango [25, 39]. La sorgente di NH_3 è probabilmente un gruppo amminico o ammidico. In particolare il rilascio di NH_3 è associata alla presenza di azoto quaternario, ampiamente presente nei carboni a basso rango [25]. La dipendenza della formazione di NH_3 dalla velocità di riscaldamento, indica che NH_3 può essere prodotta a partire da reazioni che coinvolgono HCN [39,

40]. Particelle di grandi dimensioni sembrano favorire la formazione di NH_3 se comparata a quella di HCN [39]. Bassilakis et al. [41], riportano che per tutti i carboni HCN evolve prima del NH_3 . Alla luce di queste osservazioni Bassilakis et al. [41], hanno ipotizzato tre differenti meccanismi di formazione di NH_3 :

1. a seguito di reazioni di idrogenazione di HCN sulla superficie del char durante il trasporto del HCN dall'interno della particella all'esterno. A basse velocità di riscaldamento il tempo di residenza delle specie gassose all'interno dei pori è sufficiente per permettere alle reazioni superficiali di aver luogo, mentre ad alte velocità di riscaldamento i tempi di residenza diminuiscono limitando la conversione di HCN a NH_3 . Le reazioni intraparticellari di conversione di HCN a NH_3 dovrebbero, alla luce di quanto riportato, essere più importanti in condizioni di basse velocità di riscaldamento e per particelle di grandi dimensioni.
2. reazioni di idrogenazione in fase gas dovute all'idrogeno gassoso rilasciato durante la pirolisi.
3. formazione di NH_3 e HCN direttamente dalla decomposizione pirolitica del carbone senza reazioni di idrogenazione secondaria.

Molti tentativi sono stati fatti per correlare la produzione di HCN e di NH_3 alle relative quantità dei differenti gruppi funzionali azotati presenti nel carbone: quaternario, piridinico, pirrolico [13, 42]. Questi tentativi non hanno avuto l'esito sperato, a testimonianza del complesso meccanismo di rilascio di specie azotate. Per esempio, non è chiaro come carboni simili, come rango e contenuto iniziale di azoto, rilascino quantità diverse di volatili azotati [14].

O ancora, a dispetto delle evidenze sperimentali riportate da Kambara et al., [13] dove il rilascio di gas leggeri azotati è legato ai gruppi funzionali caratteristici dell'azoto, altri studi più recenti non hanno messo in evidenza tale dipendenza [16, 43].

1.4 Distribuzione delle strutture azotate nel char e nel tar

Kelemen et al., [44] hanno sottoposto ad analisi XPS i residui solidi di diversi carboni ottenuti a temperature di pirolisi differenti. Cinque carboni sono stati pirolizzati in un reattore *drop tube* sotto corrente di azoto, con velocità di riscaldamento dell'ordine di 10^4 K/s. Il char ottenuto da carboni a basso rango mostra un leggero o nullo incremento del contenuto di azoto quaternario rispetto al carbone di partenza. I carboni ad alto rango mostrano invece un leggero incremento del tenore di azoto quaternario.

Per tutti i carboni, la frazione di azoto piridinico rispetto all'azoto totale presente istantaneamente nel residuo solido rimane pressoché inalterata durante la pirolisi. Per tutti i carboni la frazione di azoto pirrolico decresce con la pirolisi.

In condizioni di bassa velocità di riscaldamento, Kelemen et al., [44] analizzando il residuo solido di 8 carboni, osservano una leggera diminuzione del tenore di azoto quaternario per temperature comprese tra 400°-500° C. A queste temperature sia l'azoto piridinico sia l'azoto pirrolico mostrano un leggero incremento percentuale. Per temperature superiori, comprese tra 500° - 800° C, si ha un netto incremento del tenore di azoto quaternario attestandosi a valori del 40-50% dell'azoto residuo. L'azoto pirrolico invece, subisce una drastica diminuzione, quasi simmetrica a quella dell'azoto quaternario, fino a valori del 20-30%. L'azoto quaternario, ottenuto presumibilmente dall'azoto pirrolico, può avere delle strutture differenti da quelle originariamente presenti nel carbone di partenza. L'azoto piridinico sembra passare per un massimo a circa 600° C portandosi a valori poco superiori al 30%. I diversi carboni presentano un comportamento molto simile, mostrando una limitata dipendenza, come evidenziato in figura 1.6.

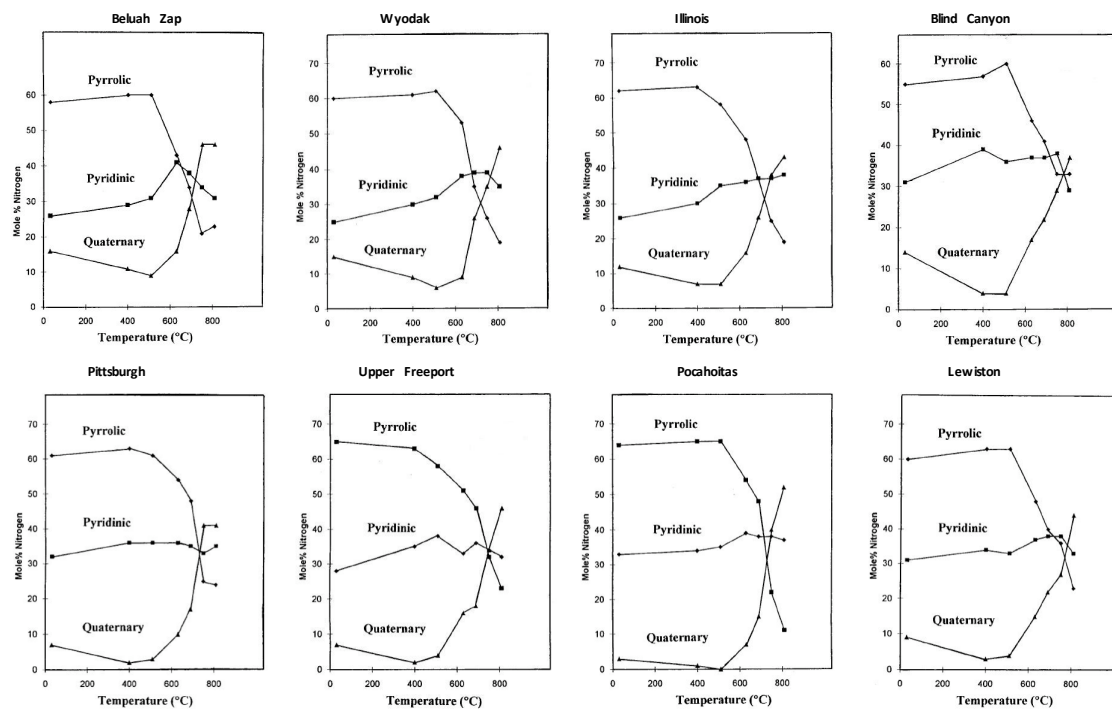


Figura 1.6: Distribuzione delle diverse forme di azoto per carboni Argonne Premium

Le strutture azotate presenti nel tar sono simili alle strutture del carbone di partenza. Nelson et al. [42], hanno applicato specifiche tecniche gascromatografiche per lo studio delle strutture azotate nel tar. Tre carboni sono stati pirolizzati in un range di temperatura tra 900 e 1300 K in reattori a letto fluido con velocità di riscaldamento di circa 10^4 K/s. Le principali strutture azotate individuate, sono state quella piridinica e pirrolica. Le informazioni sperimentali indicano che la

complessità delle strutture del tar incrementa con il rango: pirrolo, piridina, indolo, quinoline, benzonitrile, cianonaftalene. I gruppi cianoaromatici non sono presenti nel carbone di partenza ma sono formati dalla conversione dell'azoto piridinico. Inoltre, il rapporto pirrolo/piridina aumenta con l'aumentare del rango.

Kelemen et al. [44], hanno applicato tecniche XPS per lo studio dell'azoto nel carbone. Cinque carboni, in condizioni di alta velocità di riscaldamento, sono stati studiati in reattori *drop tube*, con temperatura delle fase gas di 930 K. Oltre alle strutture quaternarie, pirroliche e piridiniche, Kelemen riporta la presenza di strutture ammidiche nella fase tar (circa 8-13%).

Il livello di azoto quaternario nel tar risulta inferiore rispetto a quello presente nel carbone di partenza. La distribuzione dei gruppi funzionali azotati nel tar, ottenuto in condizioni di alta velocità di riscaldamento, presenta un andamento simile a quella ottenuta in condizioni di bassa velocità.

1.5 I principali modelli di rilascio di azoto

In questa sezione verranno illustrati i principali modelli di volatilizzazione e le ipotesi principali sulle quali vertono. Nello specifico verrà illustrato con maggior dettaglio il modello CPD, “*Chemical Percolation Devolatilization*”.

I principali modelli che trattano il rilascio di azoto da carbone sono FG-DVC, FLASHCHAIN, CPD. Ognuno di questi modelli prende in considerazione sia il rilascio di azoto via *tar* sia il rilascio di azoto via gas leggeri. Le principali assunzioni che sono alla base dei modelli sono:

- l'azoto è distribuito in modo casuale all'interno della porzione aromatica;
- durante il rilascio di *tar*, i cluster aromatici di *tar* trasportano atomi di azoto contenuti al loro interno, in quantità proporzionale al numero di cluster aromatici presenti nel *tar*;
- durante la volatilizzazione primaria ad alta temperatura, il prodotto principale è HCN, ottenuta dalle reazioni di apertura delle strutture aromatiche azotate. Dal momento che l'azoto è presente in piccole quantità, i siti aromatici e gli anelli aromatici approssimativamente si conservano all'interno dei prodotti di pirolisi;
- durante il processo di volatilizzazione, la cinetica di rilascio delle specie azotate è descritta mediante cinetiche del primo ordine ad energia di attivazione distribuita.

I parametri utilizzati all'interno dei modelli FG-DVC e FLASHCHAIN sono fittati sulla base di dati sperimentali condotti in un range estremamente ampio di velocità di riscaldamento. Questi modelli utilizzano cinetiche di primo ordine ad energia distribuita, con uno o due parametri che dipendono dalla composizione del carbone.

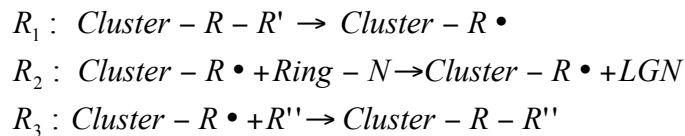
Il CPD, a differenza degli altri due modelli, non utilizza cinetiche ad energie di attivazione distribuita. Infatti al posto delle quarta ipotesi, è stato introdotto un meccanismo radicalico a tre

step al fine di fornire un'interpretazione più in linea con la fenomenologia del rilascio di azoto via rottura degli anelli aromatici. Il CPD si basa su informazioni provenienti dall'analisi ^{13}C NMR. Questo permette di confrontare non solo la predizione del modello con le informazioni sperimentali riguardanti il rilascio di azoto, ma anche con quelle inerenti le strutture chimiche ottenute dall'analisi ^{13}C NMR del char residuo [1].

Nello specifico il modello CPD si basa su tre differenti meccanismi di rilascio di specie azotate durante il processo di volatilizzazione del carbone:

- Meccanismo "Tar".
- Meccanismo "Fast light Gas": reazioni di rottura di anelli aromatici con formazione di specie gassose tramite attacco di radicali liberi nel char $T < 1600$ K.
- Meccanismo "Slow light Gas": decomposizione termica degli anelli aromatici con rilascio di prodotti gassosi azotati, ad alte temperature e lunghi tempi di residenza $T > 1600$ K.

Lo schema cinetico proposto nel CPD fa riferimento al seguente meccanismo cinetico per il meccanismo di Fast Light Gas:



Il bilancio materiale relativo all'azoto contenuto nella porzione aromatica del char, Ring-N, risulta:

$$\frac{d[\text{Ring} - N]}{dt} = -k_2 \times [\text{Cluster} - R \bullet] [\text{Ring} - N]$$

Le ipotesi alla base del modello sono:

- stato pseudo-stazionario per la specie Cluster-R•.
- la velocità di formazione r_1 è definita come la variazione del peso molecolare di cluster normalizzata: $r_1 = -\frac{1}{M_{cl}} \frac{dM_{cl}}{dt}$ dove M_{cl} è la massa totale media di cluster.
- la concentrazione delle specie radicaliche $[R'']$ è espressa sulla stessa base della frazione massiva di azoto per ciascun cluster aromatico (N_{site}): $[R''] = \frac{M_{cl}}{M_{site}}$ dove M_{site} è la massa aromatica media per cluster.

L'equazione precedente, alla luce delle osservazioni precedenti, diventa:

$$\frac{dN_{site}}{dt} = A_N \times \exp\left[-\frac{E_N}{RT}\right] \times \frac{M_{site}}{M_{cl}^2} \frac{dM_{cl}}{dt} \times N_{site}$$

Il processo di "Slow Light Gas" è assunto essere un processo del primo ordine rispetto alla concentrazione delle specie azotate nel cluster:

$$\frac{dN_{site}}{dt} = -A_4 \times \exp\left[-\frac{E_4}{RT}\right] \times N_{site}$$

Da cui:

$$\frac{dN_{site}}{dt} = \left\{ A_N \times \exp\left[-\frac{E_N}{RT}\right] \times \frac{M_{site}}{M_{cl}^2} \frac{dM_{cl}}{dt} - A_4 \times \exp\left[-\frac{E_4}{RT}\right] \right\} \times N_{site}$$

Il modello assume un parametro empirico, chiamato f_{stable} , usato per rappresentare la frazione di M_{cl} che decompone prima che avvenga la decomposizione della frazione N_{site} . In tal modo si garantisce una frazione iniziale di radicali liberi stabile, che possono accumularsi nel char, senza determinare il rilascio di composti azotati via rottura dell'anello.

Risolvendo l'equazione precedente, si è in grado di determinare la frazione massiva di azoto nel char N_{char} . Infatti:

$$N_{char} = N_{site} \times \frac{M_{site}}{M_{cl}}$$

La velocità di rilascio di gas azotati viene calcolata a partire dalla velocità di produzione del char, $f_{char}(t)$:

$$\frac{dLGN}{dt} = f_{char}(t) \times \frac{dN_{char}}{dt}$$

Il modello assume che la frazione massiva di azoto nel char, istante per istante, sia uguale a quella presente nel tar: $N_{char}(t) = N_{TAR}(t)$

Da cui la velocità di rilasciato di azoto come specie TAR_N :

$$\frac{dTAR_N}{dt} = N_{TAR} \times \frac{dTAR}{dt}$$

La caratterizzazione dei differenti carboni viene fatta sulla base di informazioni ottenute da analisi $^{13}CNMR$, o da correlazioni sviluppate sulla base di tali analisi. Tali proprietà entrano in gioco nel calcolo delle proprietà degli anelli aromatici e dei cluster aromatici, per esempio: M_{cl} , M_{site} , N_{site}^0 .

1.6 Modello cinetico di volatilizzazione dell'azoto POLIMI

L'idea iniziale per la caratterizzazione del differente comportamento di volatilizzazione dei diversi tipi di carbone (lignitico, bituminoso, antracitico) è stata quella di utilizzare delle specie chiave di riferimento, nello specifico quelle menzionate precedentemente:

- azoto quaternario
- azoto pirrolico
- azoto piridinico.

L'andamento sperimentale di tali composti caratteristici, come riportato in figura 1.3, non risulta correlato ad alcuna proprietà del carbone, quali per esempio tenore di carbonio, idrogeno, azoto, ossigeno o materiale volatile e di conseguenza un qualsiasi tentativo di caratterizzazione in questa direzione è fallito.

Molte evidenze sperimentali [1, 32, 34, 45], mettono in evidenza un analogo comportamento tra la frazione azotata rilasciata e la frazione totale rilasciata. In altri termini il rilascio delle specie azotate risente maggiormente della natura intrinseca del carbone ed in misura decisamente minore dell' azoto stesso.

Alla luce di queste osservazioni si è deciso di caratterizzare il comportamento pirolitico sulla base di quattro specie chiave di riferimento, di composizione e reattività differente, in analogia a quanto riportato nel lavoro di Sommariva et al. [46]. La ripartizione nei composti di riferimento avviene sulla base della sola composizione massiva di C, H, O, dal momento che sono gli elementi maggiormente caratterizzanti, sia la reattività sia la selettività ai differenti prodotti, del carbone. Per la ripartizione si veda il lavoro di Sommariva et al. [46].

In questa fase, il modello cinetico di volatilizzazione di specie azotate prescinde dalla natura e dalla struttura dei composti di riferimento, con l'obiettivo di permettere la stima delle selettività dei composti azotati in un ampio range di condizioni operative e di rango.

Il modello cinetico proposto è un modello *multi-step*, privo di cinetiche ad energia distribuita e/o coefficienti stechiometrici variabili a seconda della natura del carbone. La relativa semplicità del modello, costituito da reazioni in serie ed in parallelo, lo rende facilmente accoppiabile a modelli fluidodinamici dettagliati di processi di combustione e di gassificazione.

Ogni specie di riferimento evolve secondo il proprio sottomodulo cinetico ed il processo di volatilizzazione complessivo è ottenuto come semplice combinazione massiva della pirolisi dei singoli composti di riferimento.

Il modello cinetico proposto si poggia sulle stesse famiglie di reazione del modello cinetico di volatilizzazione riportato nel lavoro di Sommariva et al. [46]:

- reazioni di bassa temperatura
- reazioni di alta temperatura
- reazioni di *cross-linking*
- reazioni di *thermal annealing*

L'utilizzo nello schema di reazioni di bassa e di alta temperatura trova il suo riscontro sperimentale nel lavoro di Porada [47]. Durante la pirolisi del carbone, il rilascio di gas leggeri risulta diverso a seconda della velocità di riscaldamento e della temperatura: meccanismi cinetici

di bassa e di alta temperatura permettono di spiegare le differenti fenomenologie di rilascio dei gas leggeri.

In figura [1.7] vengono riportati in maniera schematica i meccanismi di reazione del modello di pirolisi.

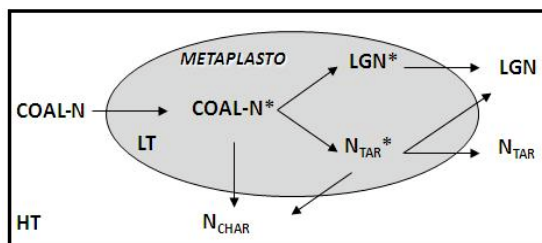


Figura 1.7: Schema semplificato del chimismo del processo di volatilizzazione

In condizioni di bassa velocità di riscaldamento, le specie di riferimento, chiamate $COAL-N_1$, $COAL-N_2$, $COAL-N_3$ e $COAL-N_{char}$, strettamente connesse alle specie chiave $COAL_1$, $COAL_2$, $COAL_3$, $CHAR_C$ dello schema cinetico di pirolisi di Sommariva et al. [46], sono incluse all'interno di una fase denominata metaplasto, simile ad una fase condensata. Pseudo-specie, che sono i precursori delle specie volatili, (indicate nello schema cinetico con soprascritto '*': NH_3^* , HCN^* , N_{TAR}^*) sono il risultato della decomposizione di bassa temperatura delle specie di riferimento. In queste condizioni la loro energia non è sufficiente a garantire un rilascio diretto in fase gas, rimanendo così intrappolate nelle fase metaplasto, pronte per essere rilasciate come specie gassose (NH_3 , HCN) o come specie tar (N_{TAR}) solo quando la temperatura sarà sufficientemente elevata.

L'energia di attivazione del processo di decomposizione di bassa temperatura è dell'ordine di 33- 40 kcal/mol. In condizioni di bassa temperatura, le specie tar ancora intrappolate nella fase metaplasto possono reagire con i frammenti solidi della matrice carboniosa, N_{CHAR} , dando luogo a meccanismi cinetici di polimerizzazione e di reticolazione che prendono il nome di reazioni di *cross-linking*. Il risultato è un minor rilascio di specie N_{TAR} ed un incremento dell'azoto contenuto sia nella matrice solida sia in fase gas.

In condizioni di alta temperatura, le specie azotate decompongono direttamente in fase gas e tar, senza passare attraverso la fase metaplasto, come indicato in figura 1.7. L'energia di attivazione delle reazioni di alta temperatura è compresa tra 61-75 kcal/mol. In condizioni di alta velocità di riscaldamento, il diretto rilascio di N_{TAR} domina sulle reazioni di reticolazione e di *cross-linking*.

I parametri cinetici delle reazioni che contemplano le specie N_{TAR} sono presi direttamente dal lavoro di Sommariva et al. [46]. Il modello cinetico proposto, a differenza di quelli presenti in letteratura, come il CPD o il FLASHCHAIN, contempla anche la formazione di NH_3 . In tabella 1.1 viene riportato lo schema cinetico proposto.

Tabella 1.1: Meccanismo cinetico di pirolisi delle specie azotate

R	Meccanismo Cinetico	[A]	[E _{ATT}]
1	$\text{COAL-N}_1 \rightarrow 0.1 \text{NH}_3^* + 0.05 \text{HCN}^* + 0.85 \text{N}_{\text{CHAR}}$	7.0×10^7	40000
2	$\text{COAL-N}_1 \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}^*$	1.0×10^8	40000
3	$\text{COAL-N}_1 \rightarrow 0.1 \text{NH}_3 + 0.25 \text{HCN} + 0.65 \text{N}_{\text{CHAR}}$	6.0×10^{14}	75000
4	$\text{COAL-N}_1 \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}$	1.0×10^{14}	75000
5	$\text{COAL-N}_2 \rightarrow 0.2 \text{NH}_3^* + 0.05 \text{HCN}^* + 0.75 \text{N}_{\text{CHAR}}$	3.0×10^{10}	36000
6	$\text{COAL-N}_2 \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}^*$	5.0×10^{10}	36000
7	$\text{COAL-N}_2 \rightarrow 0.15 \text{NH}_3 + 0.3 \text{HCN} + 0.55 \text{N}_{\text{CHAR}}$	5.0×10^{17}	63000
8	$\text{COAL-N}_2 \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}$	4.0×10^{17}	63000
9	$\text{COAL-N}_3 \rightarrow 0.15 \text{NH}_3^* + 0.15 \text{HCN}^* + 0.7 \text{N}_{\text{CHAR}}$	2.0×10^{10}	33000
10	$\text{COAL-N}_3 \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}^*$	1.6×10^9	33000
11	$\text{COAL-N}_3 \rightarrow 0.1 \text{NH}_3 + 0.15 \text{HCN} + 0.75 \text{N}_{\text{CHAR}}$	2.0×10^{18}	61000
12	$\text{COAL-N}_3 \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}$	9.0×10^{18}	61000
13	$\text{N}_{\text{TAR}}^* \rightarrow \text{N}_{\text{TAR}}$	1.0×10^6	32500
14	$\text{N}_{\text{CHAR}} + \text{N}_{\text{TAR}} \rightarrow 0.1 \text{NH}_3 + 0.1 \text{HCN} + 1.8 \text{N}_{\text{CHAR}}$	7.5×10^7	33000
15	$\text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}_3$	4.0×10^2	23000
16	$\text{HCN}^* \rightarrow \text{HCN}$	7.0×10^2	23000
17	$\text{N}_{\text{CHAR}} \rightarrow \text{CHAR}_C + \text{HCN}$	7×10^9	80000

Unità: mole, l, s, K e cal

1.7 Convalida del modello cinetico

Il modello cinetico è stato convalidato utilizzando informazioni sperimentali riportate in letteratura. Tali informazioni non sempre sono in accordo tra loro, ed in particolare risultano carenti dal punto di vista delle selettività delle specie gassose.

Basilakis et al. [41] riportano la presenza di significative quantità di NH_3 solo in condizioni di bassa velocità di riscaldamento, mentre in condizioni di alta velocità di riscaldamento la quantità di NH_3 era del tutto trascurabile. Liu et al. [48] hanno trovata significative quantità di NH_3 anche in condizioni di alta velocità di riscaldamento. Queste ultime informazioni sperimentali non sono state utilizzate per la convalida del modello a seguito dell'elevata incertezza nella chiusura dei bilanci.

Nelle tabella 1.2 vengono riassunte le informazioni sperimentali utilizzate per la convalida del modello cinetico di pirolisi delle specie azotate.

Tabella 1.2: Condizioni di sperimentazioni dei differenti autori

Autore	n° carboni	Velocità [k/s]	T finale	specie
Bassilakis	8	0.5	1173	NH ₃ HCN
de Jong	1	0.5	1173	NH ₃ HCN
Fletcher	5	10 ⁴	1050-1250	Totale Volatili
Hambly	5	10 ⁴	820-1020-1220	Totale Volatili
Pohl	1	1	2000	N _{CHAR}
Genetti	12	10 ⁵	1641	Totale Volatili
Nomura	5	3000	1350	Totale Volatili
Chen	4	10 ⁴	1270	N _{TAR} HCN

1.7.1 Sperimentazione di Bassilakis et al. [41]

Bassilakis et al. [41] hanno sottoposto a pirolisi 8 carboni di differente rango in condizioni di bassa velocità di riscaldamento. La composizione elementare di ciascun carbone è riportata in tabella 1.3.

Le prove sperimentali sono state condotte in un bilancia termogravimetrica, in grado di garantire una velocità di riscaldamento di 30 K/min, dalla temperatura iniziale di 150 °C alla temperatura di 900°C, con un *hold time* di 30 minuti. Le informazioni sperimentali sono relative alla quantità di NH₃ e HCN rilasciata totale, al termine della prova sperimentale. Solamente per il carbone Blind Canyon sono riportati i profili di velocità di rilascio di NH₃ e HCN.

Tabella 1.3: Composizione elementare dei carboni Argonne Premiun

Carbone	C	H	O	N	S
BeluahZap	72.90	4.83	20.34	1.15	0.70
Wyodak	75.00	5.35	18.02	1.12	0.47
Illinois	77.70	5.00	13.51	1.37	2.38
BlindCanyon	80.70	5.76	11.58	1.57	0.37
Stockton	82.5	5.25	9.83	1.56	0.65
Pittsburgh	83.20	5.32	8.83	1.64	0.89
UpperFreeport	85.50	4.70	7.51	1.55	0.74
Pocahontas	91.10	4.44	2.47	1.33	0.50

In figura 1.8 è riportato il confronto tra la predizione del modello e l'informazione sperimentale. L'accordo è molto buono, sia per la specie NH₃ sia per la specie HCN. Da osservare

come, in ogni caso la quantità di NH_3 rilasciata è superiore a quella di HCN anche per carboni ad alto rango.

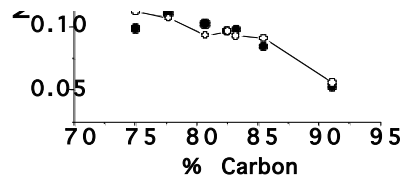


Figura 1.8: Rilascio di NH_3 e HCN in funzione del rango del carbone (% wt C, daf)

In figura 1.9 vengono riportate le uniche informazioni sperimentali in termini di velocità di rilascio. Nuovamente l'accordo tra il modello ed il dato sperimentale è buono, in particolare per HCN .

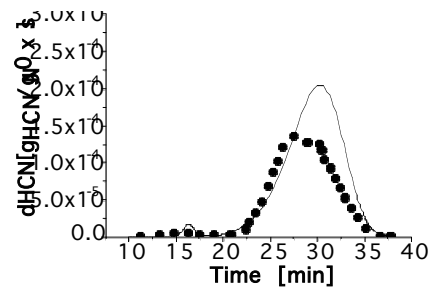


Figura 1.9: Velocità di rilascio di NH_3 e HCN in funzione del tempo di pirolisi.

1.7.2 Sperimentazione di de Jong et al. [49]

Jong et al. [49] hanno sottoposto differenti tipologia di combustibili solidi a pirolisi, con particolare attenzione al rilascio di specie azotate. L'unico combustibile di interesse è una miscela al 50% di carbone South Africa e al 50% di carbone Columbian. In tabella 1.4 viene riportata la composizione media della miscela carboniosa.

Tabella 1.4: Composizione elementare della miscela 50 % South Africa e 50% Columbian.

Carbone	C	H	O	N	S
Mix Carbone	80.2	5.3	11.8	2.0	0.7

Le condizioni sperimentali sono simili a quelle di Bassilakis, con velocità di riscaldamento di 10, 30, 100 K/min, da una temperatura iniziale di 150 °C ad una temperatura finale di 900°C con un *hold time* di 3 minuti.

In figura 1.10 viene riportato il confronto tra la predizione del modello ed il dato sperimentale per la prova condotta a 30 K/min dal momento che era l'unica prova sperimentale che riportasse tali informazioni.

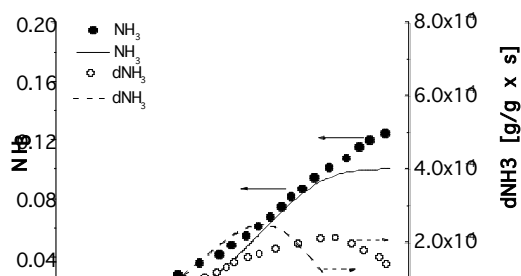


Figura 1.10: Rilascio e velocità di rilascio di NH_3 e HCN per la miscela di carbone, in funzione della temperatura di pirolisi.

Il modello è in grado di descrivere correttamente le fasi iniziali di rilascio di ambedue le specie gassose, come si evince dall'analisi della velocità di rilascio. Il modello sottostima leggermente il rilascio di NH_3 mentre la sottostima di HCN risulta più significativa. Queste informazioni sperimentali sono in disaccordo con quelle riportate da Basilakis et al. [49], per le quali il modello ben coglie l'andamento sperimentale, sia di HCN sia di NH_3 .

Tabella 1.5: Rilascio di HCN NH_3 a differenti velocità di riscaldamento.

Velocità di riscaldamento [K/min]	NH_3 exp	NH_3 mod	HCN exp	HCN mod
10	9.2	10.02	6.5	5.95
30	10.1	10	6.5	5.92
100	7.3	9.96	4.7	5.89

In tabella 1.5 viene riportato il confronto in termini di NH_3 e HCN rilasciato, a differenti velocità di riscaldamento. Le velocità di riscaldamento sono velocità tipiche di bassa velocità.

Il modello mostra un buon accordo con le informazioni sperimentali. In particolare il rilascio sperimentale di HCN risulta inferiore rispetto a quanto riportato in figura 1.10, ed il modello meglio descrive l'informazione sperimentale.

1.7.3 Sperimentazione di Fletcher e Hardesty [45]

Fletcher e Hardesty hanno sottoposto 5 carboni, a differente rango, a pirolisi in condizioni di alta velocità di riscaldamento, in un reattore *drop tube* in grado di garantire velocità di riscaldamento dell'ordine di 10^4 K/s. In tabella 1.6 è riportata la composizione elementare di ciascun carbone.

Tabella 1.6: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Fletcher e Hardesty.

Carbone	C	H	O	N	S
BeluahZap	65.00	4.78	28.32	0.94	1.81
Blue	74.23	5.48	18.35	1.30	0.65
Illinois	74.81	5.33	13.54	1.48	4.85
Pittsburgh	82.77	5.61	8.90	1.74	0.98
Pocahontas	90.92	4.51	2.41	1.34	0.82

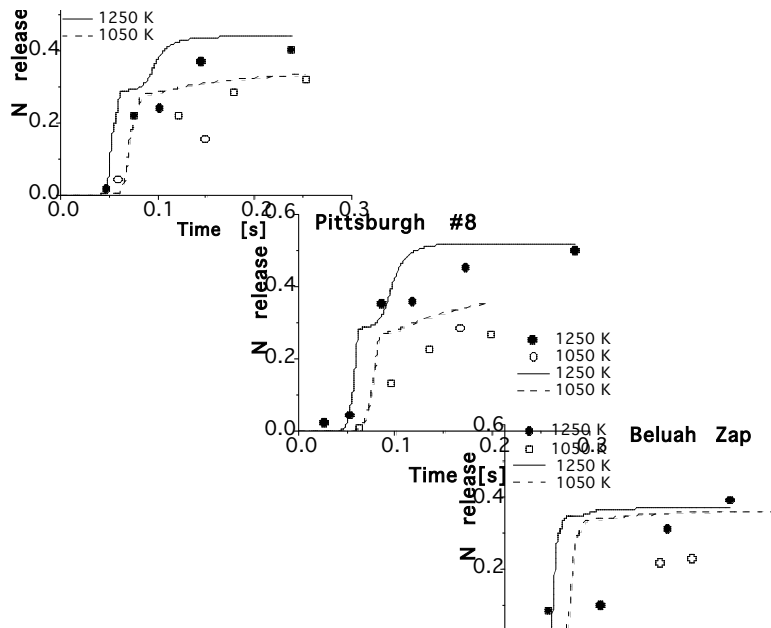


Figura 1.11: Rilascio dei volatili azotati totali a 2 differenti temperature in funzione del tempo di pirolisi

Le prove sono state condotte a due differenti temperature finali, con tempi di residenza di 250 ms per la prova a 1050 K e di 240 ms per la prova a 1250 K. In figura 1.11 viene riportato il confronto tra la predizione del modello e le informazioni sperimentali, informazioni che sono relative alla sola frazione azotata rilasciata, senza fornire informazioni relative alla selettività del processo.

Il modello mediamente riesce a descrivere con buona accuratezza l'evoluzione complessiva delle specie azotate, in particolare per i carboni bituminosi. Nel caso del carbone Beluah Zap, per entrambe le temperature finali, il modello sovrastima la velocità di iniziale di rilascio, ma è ben rappresentativo del valore finale per la sperimentazione condotta alla temperatura di 1250 K. Nella prova a 1050 K il modello fornisce una sovrastima della frazione rilasciata. Per il carbone Pocahontas #3, carbone antracitico, il modello stima correttamente la velocità iniziale di rilascio, ma fornisce una sovrastima della quantità rilasciata, in particolare per la prova condotta a 1250 K.

1.7.4 Sperimentazione di Hambly [32]

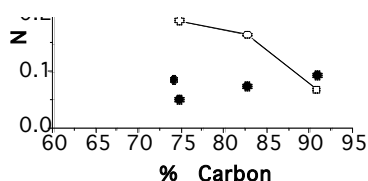
Hambly ha studiato il comportamento pirolitico di 5 differenti carboni, in un reattore *drop tube*, in grado di garantire velocità di riscaldamento dell'ordine di 10^4 K/s. Le prove sono state

condotte a 820, 1080, 1220 K con tempi di permanenza all'interno del reattore rispettivamente di 170, 280, 410 ms. In tabella 1.7 è riportata la composizione elementare di ciascun carbone.

Tabella 1.7: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Hambly.

Carbone	C	H	O	N	S
BeluahZap	64.16	4.78	28.32	0.94	1.81
Blue	74.23	5.48	18.35	1.30	0.65
Illinois	74.81	5.33	13.54	1.48	4.85
Pittsburgh	82.77	5.61	8.90	1.74	0.98
Pocahontas	90.92	4.51	2.41	1.34	0.82

Le informazioni sperimentali sono relative al rilascio totale di specie azotate, in funzione del tenore di carbonio, per le tre temperature di pirolisi. In figura 1.12 viene riportato il confronto tra la predizione del modello e il dato sperimentale.



0.6 | T = 1020 K

Figura 1.12: Rilascio delle specie volatili azotate a tre differenti temperature di pirolisi in funzione del rango del carbone.

Si osserva immediatamente come il modello riesca a rispecchiare il trend sperimentale per ognuna delle tre temperature. In particolare la discrepanza maggiore si riscontra per il carbone Pocahontas, dove la frazione azotate rilasciata è ~12% contro il ~35% stimata dal modello, mentre in tutti gli altri casi l'incertezza è molto più contenuta, ~10%.

Parte delle discrepanze tra il valore ottenuto dal modello e il dato sperimentale, può essere dovuto reazioni di pirolisi secondaria in fase gas, che tale tipologia di reattore non è in grado di limitare.

1.7.5 Sperimentazione di Pohl e Sarofim [21] e Perry [1]

A differenza delle altre sperimentazioni, viene riportato l'andamento del tenore di azoto nella matrice solida in funzione della temperatura finale di pirolisi. Le condizioni di sperimentazione sono condizioni di bassa temperatura, 1K/s, con un *hold time* di 20 minuti per ciascuna temperatura.

In tabella 1.8 viene riportata la composizione elementare del carbone analizzato.

Tabella 1.8: Composizione elementare del carbone Pocahontas.

Carbone	C	H	O	N	S
Pocahontas	90.92	4.51	2.41	1.34	0.82

In figura 1.13 viene riportata il confronto tra la predizione del modello e i dati sperimentali. Il modello riesce a descrivere correttamente l'andamento sperimentale, a testimonianza della bontà dello stesso.

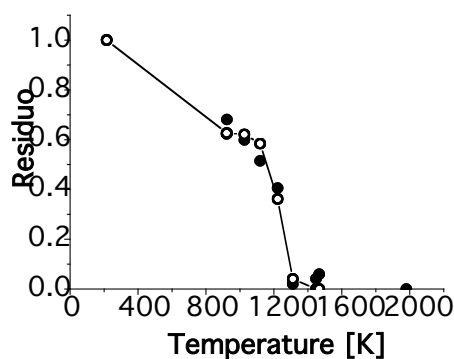


Figura 1.13: Evoluzione della frazione di azoto presente nel char in funzione della temperatura di pirolisi.

1.7.6 Sperimentazione di Hambly [32] Genetti [50]

Hambly [32] ha condotto la sperimentazione di 6 carboni in un reattore *flat-flame burner*. Il tempo di residenza era approssimativamente di 18 ms, e il picco di temperatura era di 1641 K. Genetti [50], nella stesso reattore, ha pirolizzato 6 carboni a rango maggiore, sempre alla temperatura di 1641 K, ma con un tempo di contatto di 78 ms.

In tabella 1.9 è riportata la composizione dei carboni utilizzati sia nella sperimentazione di Hambly sia nella sperimentazione di Genetti.

Tabella 1.9: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Hambly e Genetti [51].

Carbone	C	H	O	N	S
SmithRoland	67.40	5.37	24.39	1.00	1.84
BeluahZap	68.50	4.94	24.96	1.00	0.60
Botton	70.70	5.83	20.83	1.47	1.17
Adaville	72.50	5.22	20.09	1.17	1.02
Deadman	76.50	5.24	15.95	1.53	0.78
Kentucky	79.40	5.62	8.57	1.74	4.67
Elkhorn	82.70	5.73	8.76	1.78	1.03
Sewell	85.50	4.91	7.12	1.72	0.75
LowerK	86.20	4.86	4.64	1.81	2.49
Penna	88.40	4.02	5.47	1.24	0.87
LowerH	91.20	4.56	1.53	1.82	0.89
LykensV	93.80	2.72	1.96	0.92	0.60

In figura 1.14 viene riportato il confronto tra il dato sperimentale e la predizione del modello. Dall'analisi si evince la capacità del modello di rappresentare correttamente l'andamento sperimentale, in particolare per carboni lignitici e bituminosi, mentre, come precedentemente riportato, il modello sovrastima il rilascio delle specie azotate per carboni antracitici. In generale l'accordo tra il modello e le informazioni sperimentali è più che soddisfacente.

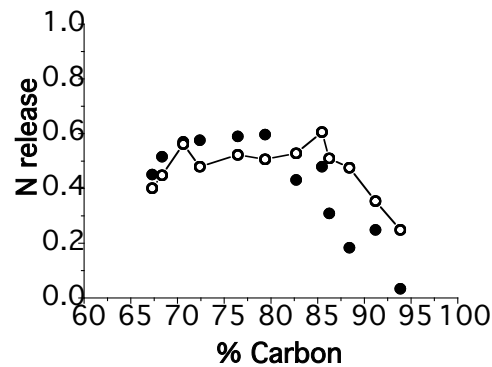


Figura 1.14: Rilascio delle specie volatili azotate in funzione del rango del carbone.

1.7.7 Sperimentazione di Nomura [51]

La sperimentazione di Nomura è stata condotta in un reattore al punto di *Curie*, con velocità di riscaldamento dell'ordine di 3000 K/s. Le informazioni sperimentali sono inerenti alla frazione azotata rilasciata in funzione della temperatura finale di pirolisi. In tabella 1.10 viene riportata la composizione elementare di ciascun carbone.

Tabella 1.10: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Nomura et al. [51].

Carbone	C	H	O	N	S
Yallourn	65.31	4.76	29.22	0.52	0.18
SouthB	71.37	5.36	21.55	1.18	0.55
Taiheiyo	77.00	6.07	15.59	1.13	0.21
Miike	79.91	6.13	8.30	1.18	4.48
HunterV	82.82	5.43	9.18	2.08	0.48

In figura 1.15 sono riportati i confronti tra la predizione del modello e l'andamento sperimentale. Il modello tende ad essere conservativo per carboni a basso rango, mentre a sovrastimare il rilascio di volatili per carboni antracitici. Per quanto concerne il comportamento dei carboni bituminosi, il modello riesce a descrivere più efficacemente l'andamento sperimentale.

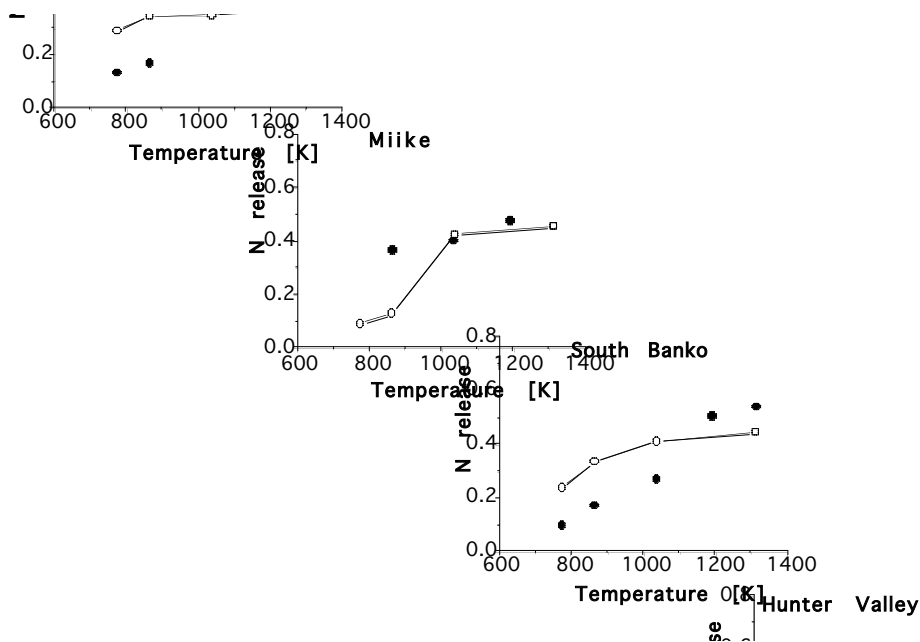


Figura 1.15: Rilascio delle specie volatili azotate funzione delle temperatura di pirolisi.

1.7.8 Sperimentazione di Chen e Niksa [34]

La sperimentazione di Chen e Niksa, è più dettagliata delle sperimentazioni precedenti perché riporta sia l'evoluzione delle specie azotate come tar sia l'evoluzione di HCN. Chen e Niksa riportano che la non chiusura dei bilanci potrebbe essere associata alla presenza di altre specie azotate gassose, come NH_3 . Le prove sperimentali sono state condotte in un reattore a letto fluido in grado di garantire velocità di riscaldamento dell'ordine di 10^4 K/s, con tempi di residenza variabili a seconda della prova: 56, 61, 66, 72, 77, 83, 86, 89 ms.

In tabella 1.11 viene riportata la composizione elementare dei differenti carboni.

Tabella 1.11: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Chen e Niksa et al. [34].

Carbone	C	H	O	N	S
Dietz	69.50	5.00	24.10	0.26	0.86
Illinois	74.10	5.30	13.40	0.14	0.85
Pittsburgh	82.50	5.60	8.50	0.08	0.81
LowerK	88.70	5.00	2.10	0.02	0.67

In figura 1.16 viene riportato il confronto tra la predizione del modello e le informazioni sperimentali.

Figura 1.16: Rilascio di N_{TAR} e HCN in funzione del tempo di pirolisi.

In generale il modello sovrastima la velocità di rilascio delle frazione tar per bassi tempi di contatto, mentre sottostima tale velocità per tempi di contatto maggiori. Il risultato è un maggior rilascio nelle fasi iniziali rispetto al dato sperimentale, con una leggera sottostima della frazione rilasciata nelle fasi terminali.

Per quanto concerne il rilascio di HCN, il modello nuovamente sovrastima la frazione rilasciata per bassi tempi di contatto, ma in misura inferiore rispetto a quanto visto per la fase tar. Per carboni bituminosi il comportamento del modello è ben rappresentativo dell'andamento sperimentale.

Elenco Tabelle

Tabella 1.1: Meccanismo cinetico di pirolisi delle specie azotate

Tabella 1.2: Sommario delle condizioni sperimentali

Tabella 1.3: Composizione elementare dei carboni Argonne Premium

Tabella 1.4: Composizione elementare della miscela 50 % South Africa e 50% Columbian.

Tabella 1.5: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Fletcher e Hardesty.

Tabella 1.6: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Hambly.

Tabella 1.7: Composizione elementare del carbone Pocahontas.

Tabella 1.8: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Hambly e Genetti [51].

Tabella 1.9: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Nomura et al. [51].

Tabella 1.10: Composizione elementare dei carboni utilizzati da Chen e Niksa et al. [34].

Elenco Figure

Figura 1.1: Strutture azotate presenti nel carbone [18]

Figura 1.2: Distribuzione delle principali forme azotate [22]

Figura 1.3: Confronto tra diversi set di distribuzione delle strutture azotate [21] [rombo blu] [22] [quadrato verde], [15] [rombo rosso], [24] [rombo azzurro], [25] [triangolo fucsia].

Figura 1.4: Concentrazione di azoto nel char in funzione della temperatura di pirolisi

Figura 1.5: Frazione di azoto contenuto nel tar rispetto all'evoluzione del tar [1, 33]

Figura 1.6: Distribuzione delle diverse forme di azoto per carboni Argonne Premium

Figura 1.7: Schema semplificato del chimismo del processo di volatilizzazione

Figura 1.8: Rilascio di NH₃ e HCN in funzione del rango del carbone (% wt C, daf)

Figura 1.9: Velocità di rilascio di NH₃ e HCN in funzione del tempo di pirolisi.

Figura 1.10: Rilascio e velocità di rilascio di NH₃ e HCN per la miscela di carbone, in funzione della temperatura di pirolisi

Figura 1.11: Rilascio dei volatili azotati totali a 2 differenti temperature in funzione del tempo di pirolisi

Figura 1.12: Rilascio delle specie volatili azotate a tre differenti temperature di pirolisi in funzione del rango del carbone.

Figura 1.13: Evoluzione della frazione di azoto presente nel char in funzione della temperatura di pirolisi.

Figura 1.14: Rilascio delle specie volatili azotate in funzione del rango del carbone.

Figura 1.15: Rilascio delle specie volatili azotate in funzione della temperatura di pirolisi.

Figura 1.16: Rilascio di N_{TAR} e HCN in funzione del tempo di pirolisi.

Bibliografia

1. Perry S.T., *A Global Free-Radical Mechanism for Nitrogen Release During Coal Devolatilization Based on Chemical Structure*, Ph.D thesis, Brigham Young University, Utah, USA.
2. Davidson R.M., Technical Report IEAPER/08, IEA Coal Research, 1994.
3. Buckley A.N., Kelly M.D., Nelson P.F., Riley K.W., *Fuel Process Technology*, 43:47-60, 1995.
4. Perry D.L., Grint A., *Fuel*, 62:1024-1033, 1983.
5. Bartle K.D., Perry D.L., Wallance S., *Fuel Process Technology*, 15:351-361, 1987.
6. Vaughn S.N., Kwiatek P.J., Kelemen S.R., Gorbaty M.L. ACS Division of Fuel Chemistry Preprints, 38: 384, 1993.
7. Wojtowicz M.A., Pels J.R., Moulijn J.A., *Fuel*, 74:507-16, 1995.
8. Mullins O.C., Mitra-Kirtley S., van Elp J., Cramer S.P., *Appl Spectrosc*, 47:1268-75, 1993.
9. Mitra-Kirtley S.M., Mullins O.C., van Elp J., Cramer S.P., *Fuel*, 72:133-5, 1993.
10. Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V., *Energy & Fuels*, 2:405-422, 1988.
11. Molina A., Eddings E.G., Pershing D.W., Sarofim A.F., *Prog. Energy Comb. Science*, 26:507-31, 2000.
12. Kelemen S.R., Gorbaty M.L., Kwiatek P.J., *Energy & Fuels*, 8:896-906, 1994.
13. Kambara S., Takarada T., Yamamoto Y., Kato K., *Energy & Fuels*, 7:1013-20, 1993.
14. Solomon P.R., Fletcher T.H., 25th Symposium (International) on Combustion, pages 463, Pittsburgh, Pennsylvania, 1994. The Combustion Institute.
15. Mackie J.C., Colket M.B., Nelson P.F., Esler M., *International Journal of Chemical Kinetics*, 23:733-760, 1991.
16. Nelson P.F., Buckley A.N., Kelly M.D., 24th Symposium (International) on Combustion, pages 1259-1267, Pittsburgh, Pennsylvania, 1992. The Combustion Institute.
17. Friebel J., Kopsel R.F.W., *Fuel*, 78:923-3932, 1999.
18. Li C.Z., Nelson P.F., Ledesma E.B., Mackie J.C., 26th Symposium (International) on Combustion, pages 3205-3211, Pittsburgh, Pennsylvania, 1996. The Combustion Institute
19. Mackie J.C., Colket M.B., Nelson P.F., *Journal of Physical Chemistry*, 94:4099-4106, 1990.
20. Chen S.L., Heap M.P., Pershing D.W., Martin G.B., 19th Symposium (International) on Combustion, pages 1271, Pittsburgh, Pennsylvania, 1982. The Combustion Institute.
21. Pohl J.H., Sarofim A.F., 16th Symposium (International) on Combustion, page 491, Pittsburgh, Pennsylvania, 1977. The Combustion Institute.
22. Wendt J.O., Pershing D.W., *Combustion Science and Technology*, 16:111, 1977.

23. Haussmann G.J., Kruger C.H., 23th Symposium (International) on Combustion, pages 1265-71, Pittsburgh, Pennsylvania, 1990. The Combustion Institute.
24. Blair D.W., Wendt J.O.L., Bartok W., 16th Symposium (International) on Combustion, pages 475-489, Pittsburgh, Pennsylvania, 1977. The Combustion Institute.
25. Zhang H., Fletcher T.H., *Energy & Fuels*, 15:1512-22, 2001.
26. Baxter L.L., Mitchell R.E., Fletcher T.H., Hurt R.H., *Energy & Fuels*, 10:188-96, 1996.
27. Freihaut J.D., Proscia W.M., Mackie J.C., *Combustion and Technology*, 93:323, 1993.
28. Freihaut J.D., Proscia W.M., Seery D.J., *Energy & Fuels*, 3:692-703, 1989.
29. Freihaut J.D., Proscia W.M., *Energy & Fuels*, 3:625, 1989.
30. Solomon P.R., Colket M.B., *Fuel*, 57:749, 1978.
31. Freihaut J.D., Proscia W., Knight N., Vranos A., Kollick H., Wicks K., Technical Report Final Report for DOE/PETC Contract DE-AC22-85PC80263, Combustion Applications, 1989.
32. Hambly E.M. *The Chemical Structure of Coal Tar and Char During Devolatilization*, Ph.D thesis, Brigham Young University, Utah, USA.
33. Chen J.C. Technical Report HTGL Report No.T-280, Stanford University, 1991.
34. Chen J.C., Niksa S., *Energy & Fuels*, 6:254-264, 1992.
35. Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Krause J.L., 19th Symposium (International) on Combustion, pages 1139-49, Pittsburgh, Pennsylvania, 1982. The Combustion Institute.
36. Rudiger H., Greul U., Spliethoff H., Hein K.R.G., *Fuel*, 76:201-5, 1997.
37. Aho M.J., Hamalaine J.P., Tummavouri J.L., *Combustion and Flame*, 95:222-30, 1993.
38. Leppalahti J., *Fuel*, 74:1368, 1995.
39. Wojtowicz M.A., Bassilakis R., Serio M.A., *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, 46:133-7, 2001.
40. Ghani UM, Wendt JOL. *Proc Combust Inst* 1990;23:1281-8.
41. Bassilakis R., Zhao Y., Solomon P.R., Serio M.A., *Energy & Fuels*, 7:710-720, 1993.
42. Nelson P.F., Kelly M.D., Wornat M.J., *Fuel*, 70:403, 1991.
43. Pels J.R., Kaptejin R., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M., *Carbon*, 33:1641-53, 1995.
44. Kelemen S.R., Gorbaty M.L., Kwiatek P.J., Fletcher T.H., Watt M., Solum M.S., Pungmire R.J., *Energy & Fuels*, 12:159-73, 1998.
45. Fletcher T.H., Hardesty D.R., Milestone DOE's Pittsburgh Energy Technology Center, Sandia Report No. SAND92-8209, Pittsburgh, 1992.
46. Sommariva S., Maffei T., Migliavacca G., Faravelli T., Ranzi E., *Fuel*, 89:318, 2010.
47. Porada S., *Fuel*:83:1191-6, 2004:
48. Liu Y.-L., Malhotra R., Niksa S., *Energy & Fuels*, 18:508-519, 2004.

49. De Jong W., Di Nola G., Venneker B.C.H., Spliethoff H., Wojtowicz M.A., *Fuel*,86:2367-2376, 2007.
50. Genetti D., Fletcher T.H., *Energy & Fuels*, 13:1082-1091, 1999.
51. Nomura M., Pugmire R.J., Fletcher T.H., Morooka S.Y, Technical Report, International Research Grant Final Report, Japan, 1999.

2 OSSIDAZIONE DEI COMPOSTI SOLFORATI IN FASE GAS E LORO INTERAZIONE CON COMPOSTI AZOTATI

Il meccanismo di formazione degli ossidi di azoto a partire dai composti rilasciati dal combustibile è noto in letteratura (Faravelli et al., 2001) e per tale motivo si rimanda a questi lavori per i necessari dettagli. L'attività di ricerca svolta in questo ambito dal Dipartimento CMIC in questo ambito si è invece concentrata sulla formazione degli ossidi di zolfo e sulle loro interazioni con altri composti presenti nel sistema e in particolare con gli ossidi di azoto.

2.1 Chimica dell'ossidazione dei composti solforati

La conoscenza della chimica dello zolfo in fase gas risulta di fondamentale importanza una volta nota la composizione e la quantità di composti solforati rilasciati dalla fase solida.

La chimica dello zolfo nelle fiamme è stata studiata con considerevole attenzione da Levy *et al.* (1970) e, soprattutto, da Cullis e Mulchay (1972), i quali hanno approfondito in particolare l'ossidazione di H₂S, COS e CS₂.

Diversi risultati su vari sistemi di combustione indicano che l'iniziale distribuzione dello zolfo in fase gas non influisce significativamente né con l'ossidazione del combustibile, né con la chimica dell'azoto, né con il rapporto finale SO₃/SO₂. Questo è dovuto alla debolezza del legame C-S, infatti, COS, CS e CS₂ giocano comunque un ruolo poco importante nelle fiamme idrocarburiche.

Vi è un generale consenso che, alle temperature di fiamma, la reazione proceda secondo la sequenza generale:



dove RS è un radicale contenente zolfo, quale SH, CS, CH₃S o S.

I dati disponibili indicano che la formazione di SO₂ nelle fiamme è rapida, avvenendo su una scala di tempi comparabile a quella delle reazioni di ossidazione del combustibile.

I composti solforati bruciano caratteristicamente con fiamme blu chiaro; questo colore proviene dalle emissioni che sono il risultato della reazione:



Il fatto che ciò sia riscontrato in tutte le fiamme da combustibili solforati conferma che SO è un importante intermedio di reazione in tutti i sistemi ad alta temperatura, anche se il suo tempo di vita è raramente più lungo di qualche millisecondo (Cullis e Mulchay, 1972). Altri ossidi di zolfo

che, data la loro reattività, intervengono nelle reazioni di ossidazione solo come intermedi sono il monossido di zolfo dimero ($(SO)_2$) e il monossido di disolfuro (S_2O).

Johnson *et al.* (1970) hanno calcolato la concentrazione di equilibrio delle diverse specie solforate nella combustione di una miscela propano-aria contenente l'equivalente dell'1% di SO; i loro risultati, in funzione del rapporto combustibile/aria, sono riportati in figura 2.1: si nota l'enorme predominanza di SO_2 nella composizione dei prodotti anche a fronte di un ambiente riducente.

Lo zolfo in fase gas è pertanto rapidamente convertito a composti semplici come SO_2 , H_2S e S_2 . Le specie solforate ridotte sono stabili solo in condizioni di concentrazioni di ossigeno fortemente sottostechiometriche; gli ossidi di zolfo sono invece termodinamicamente favoriti, e anche in difetto del 20% di ossigeno rispetto alla quantità stechiometrica, il 90% dello zolfo iniziale si ritrova dopo la combustione sotto forma di SO_2 , mentre decisamente minore è la quantità di SO_3 .

Solo in condizioni fortemente riducenti (difetto di ossigeno del 40% rispetto allo stechiometrico) si formano in proporzioni significative anche H_2S , S_2 , SH e COS, mentre SO_3 diventa quasi inesistente.

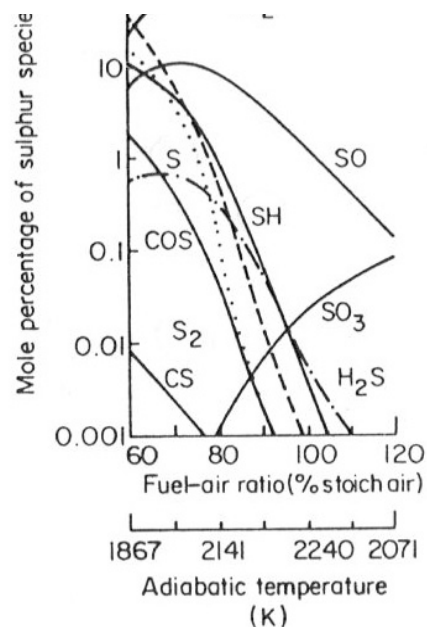
Lo studio di modelli cinetici dettagliati, nelle fiamme (Muller *et al.*, 1979; Wendt *et al.*, 1983; Zachariah e Smith, 1987), negli *shock tube* (Frenklach *et al.*, 1981) e nei reattori a flusso (Glarborg *et al.*, 1996), ha fornito una buona conoscenza degli aspetti generali della chimica dello zolfo alle alte temperature.

In base ai loro risultati, Glarborg *et al.* (1996) sono arrivati a proporre un meccanismo di reazione dettagliato per lo chimica dello zolfo alle alte temperature. Anche il gruppo di ricerca dell'Università di Leeds ha elaborato uno schema di reazione per la chimica dello zolfo in fase gas.

Studi sperimentali riguardanti il rilascio dello zolfo durante una rapida pirolisi di combustibili fossili hanno mostrato come, tra tutte le specie solforate volatili, H_2S sia la più abbondante; anche COS è sempre presente, ma in quantità minori (Garcia-Labiano *et al.*, 1995).

Secondo tale meccanismo cinetico, l' H_2S è convertito a S per formazione dell'intermedio radicalico SH; S è quindi ossidato a SO e, in seguito, a SO_2 . Per quanto riguarda il COS, esso può

Figura 2.1. Concentrazione di equilibrio delle specie solforate.

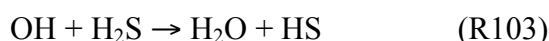


essere direttamente ossidato a SO oppure passare a S, ma non a SH, tranne che per quella porzione di S che reagendo con H₂ in una reazione molto sottostechiometrica ritorna indietro a H₂S, e quindi a SH.

2.1.1 Ossidazione di H₂S

La curva di esplosione della miscela H₂S/O₂ è una curva a tre limiti molto simile a quella della miscela H₂/O₂, con l'importante differenza che per l'H₂S nella zona del secondo e del terzo limite l'esplosione si manifesta dopo un periodo di induzione più lungo.

Lo schema di reazione principale per l'ossidazione dell'H₂S a bassa temperatura risulta essere:

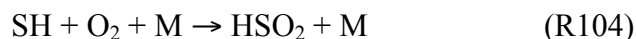


Merryman e Levy (1971) hanno infatti dimostrato come l'S₂O si formi a monte del picco di concentrazione di SO e che lo zolfo elementare è già presente nella zona di preignizione.

Il sistema di reazioni che porta alla formazione di zolfo elementare è il seguente:



La reazione (R101) è lo stadio di ramificazione di catena nel meccanismo; essa compete con la reazione



determinando così il secondo limite.

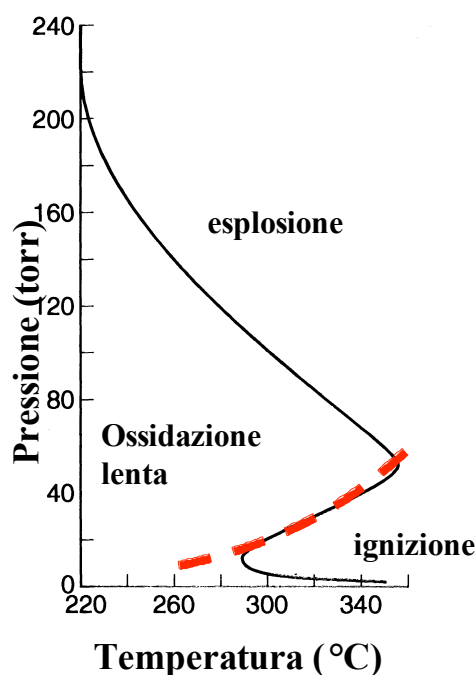
Infatti è possibile assumere che il limite che discrimina tra ignizione e assenza di reazione sia quello per cui le due reazioni abbiano la stessa velocità di reazione:

$$R_{78} = R_{104}$$

Ovvero: $\frac{R_{104}}{R_{78}} = 1$

Introducendo le espressioni delle due velocità di reazione si ottiene:

Figura 2.2. Diagramma di esplosione per la miscela H₂S/O₂.



$$\frac{R_{104}}{R_{78}} = \frac{A_{104} [SH] [O_2] \exp\left[-\frac{E_{104}}{RT}\right]}{A_{78} [SH] [O_2] \frac{P}{RT} \exp\left[-\frac{E_{78}}{RT}\right]} = \frac{A_{104}}{A_{78}} \exp\left[\frac{E_{78} - E_{104}}{RT}\right] \frac{RT}{P} = 1$$

Dall'equazione precedente è possibile descrivere il luogo dei punti $P = f(T)$ in cui le due reazioni R_{78} e R_{104} si eguagliano:

$$P = \frac{A_{104}}{A_{78}} \exp\left[\frac{E_{78} - E_{104}}{RT}\right] RT$$

Introducendo i valori dei fattori di frequenza e delle energie di attivazione del modello si ottiene la curva tratteggiata in figura 2.2, che descrive adeguatamente il limite intermedio di transizione tra la zona di ignizione e quella a bassa reattività.

A temperature maggiori, invece, la reazione:



diventa competitiva con quella di ossidazione dell'SH, introducendo radicali O nel sistema. La presenza di questi radicali comporta lo sviluppo di un'altra reazione di ramificazione, formalmente:



Questa ramificazione è mantenuta sotto controllo dalla reazione tra SO e H_2S , che rimuove SO, e dalla veloce reazione trimolecolare:

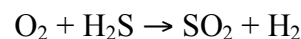


che rimuove sia radicali O che radicali SO.

Negli studi condotti in *shock tube*, per spiegare la formazione di SO_2 prima ancora dell'apparizione dei radicali OH, è stato postulato che avvenga anche la reazione



Questa reazione, insieme alla reazione (R102), porta complessivamente a:



Studi dettagliati condotti sulle fiamme da parte di Sachjan *et al.* (1971) indicano che la combustione ad alta temperatura dell' H_2S avviene mediante un processo a tre stadi. Durante il primo, viene consumato gran parte dell' H_2S ed i prodotti principali sono SO e H_2O ; nel secondo, la concentrazione di SO diminuisce, quella di OH raggiunge il proprio massimo, quella di SO_2 si attesta al suo valore finale, e quella dell'acqua comincia ad accumularsi una volta che l'idrogeno ha passato il proprio valore massimo.

Nel primo stadio, l' H_2S e l' O_2 sono consumati principalmente mediante le reazioni

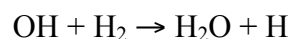




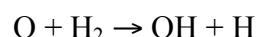
con qualche grado di ramificazione di catena dovuto alla reazione



Nel secondo stadio, in seguito all'esaurimento dell' H_2S , la reazione di ossidazione dell' SO prevale su quella dell' H_2S a dare SO ; quindi, una volta cresciuta la concentrazione di OH , inizia l'ossidazione dell'idrogeno:



Ovviamente il meccanismo completo deve comprendere anche le reazioni:



Le reazioni (R105) e $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, insieme alla reazione veloce ad alta temperatura



spiegano come l' H_2S inibisca l'ossidazione dell'idrogeno.

2.1.2 Ossidazione di COS e CS₂

Il COS esiste come intermedio di CS₂ nelle fiamme; entrambe le sostanze hanno curve di esplosione che mostrano l'esistenza di un meccanismo radicalico a catena.

Le fiamme della combustione di COS mostrano la presenza di due zone: nella prima si formano CO e SO₂, mentre nella seconda il CO viene convertito a CO₂.

La reazione è iniziata da:



e gli atomi di zolfo generano quindi lo stadio di ramificazione di catena:



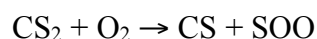
seguito da:



Alle alte temperature occorre tenere in considerazione anche la reazione altrimenti lenta:

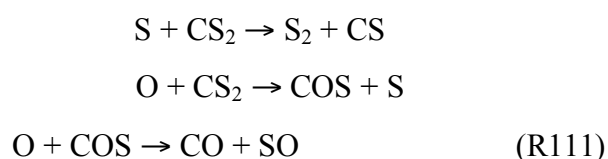
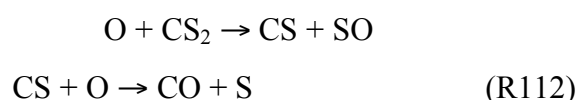
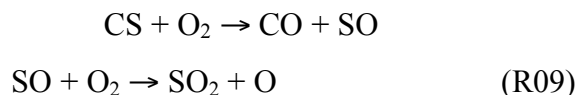


Il meccanismo di alta temperatura dovrebbe quindi essere costituito dalle reazioni (R06), (R24), (R111) e (R114), con la terminazione dovuta all'eliminazione degli atomi O. Per la reazione esplosiva del CS₂ (l'alta infiammabilità del CS₂ rispetto al COS è probabilmente dovuta alla maggior disponibilità di atomi S) è stato suggerito (Myerson *et al.*, 1957) come stadio iniziale la reazione:



L'esistenza del superossido SOO non è universalmente accettata, ma attualmente sembra la via più plausibile, in particolare quando la reazione venga indotta tra 200 e 300 °C.

Lo schema di reazione procede poi in questo modo:

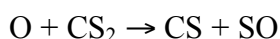


Nello schema attualmente sviluppato, vengono trascurate le reazioni di CS₂, perché di minore importanza nelle condizioni investigate.

Alle basse temperature, anche in questo sistema si sviluppano ramificazioni in seguito alla reazione:



Nel sistema del CS₂ intervengono però maggiori ramificazioni dovute alla reazione:

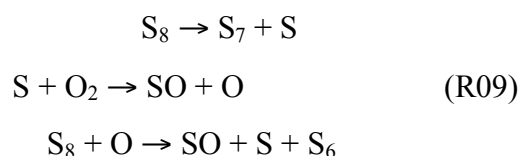


in quanto l'analoga reazione del COS, (R111), non è radicalica a catena.

2.1.3 Ossidazione di zolfo elementare

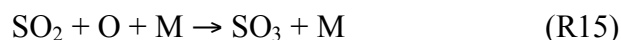
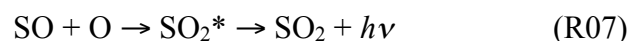
Lo zolfo elementare si ritrova nelle fiamme di combustione di tutti i composti solforati sotto forma di dimero S₂, mentre vaporizzando zolfo puro alle basse temperature le molecole di vapore sono polimeriche e di formula S₈.

La reazione di ossidazione dello zolfo in fase vapore ha le caratteristiche di una reazione a catena; Levy *et al.* (1970) hanno suggerito come stadio di inizio e di ramificazione le seguenti reazioni:



Nel meccanismo sviluppato non è considerata la cinetica dello zolfo solido (S₈)

I prodotti derivano poi dalle reazioni:



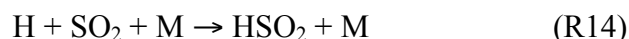
Si noti come, affinché la reazione esplosiva abbia inizio, sia necessaria l'introduzione nel sistema di radicali O.

Una peculiarità dell'ossidazione dello zolfo puro è data dal fatto che la percentuale di SO₃ formata è una percentuale degli SO_x (circa 20%) molto superiore a quella che si riscontra normalmente nella combustione di altri composti solforati.

2.1.4 Ossidazione di composti organici solforati

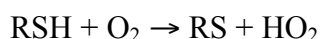
La combustione di composti solforati organici (tioli R-SH, solfuri R-S-R', disolfuri R-S-S-R') differisce notevolmente da quella degli altri composti solforati in quanto una notevole porzione della molecola di combustibile è costituita da un frammento idrocarburico: le reazioni di ramificazione seguiranno dunque catene caratteristiche della combustione degli idrocarburi piuttosto che quelle radicaliche di CS, SO e S che prevalgono nella combustione di H₂S, CS₂, CO_S e S₈.

Il principale prodotto della combustione di tutti i composti solforati organici è il biossido di zolfo; generalmente SO₂ presenta un'azione di inibizione dell'ossidazione degli idrocarburi e dell'idrogeno, oltre a un effetto di auto-inibizione della combustione dei composti organici solforati. Come meglio spiegato in seguito, questo effetto è indotto dal ruolo svolto dall'SO₂ nella rimozione di atomi di idrogeno per mezzo di reazioni trimolecolari:

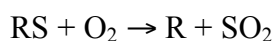


L'HSO₂ è sufficientemente inerte da venire distrutto senza riformare nessun portatore attivo di catena.

Nell'ossidazione dei tioli in eccesso di ossigeno, anche a temperature attorno ai 300 °C, tutto lo zolfo è convertito a SO₂. A temperature inferiori e con difetto di ossigeno, si formano disolfuri e altri prodotti come aldeidi e metanolo; la presenza di disolfuri suggerisce uno stadio di inizio di catena molto simile a quello dell'ossidazione degli idrocarburi a bassa temperatura:

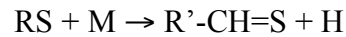


seguito da:

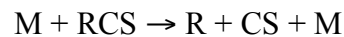
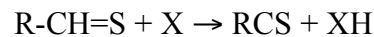


I radicali formati nella reazione $RS + O_2 \rightarrow R + SO_2$ attaccano il combustibile originario a dare RS, e lo stadio iniziale non è più necessario.

Il legame S-H è sufficientemente più debole di quello C-H da far sì che il radicale RS sia la principale specie formata. Alle alte temperature, è probabile che il decadimento dell'RS conduca alla tioaldeide:

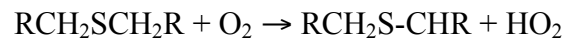


La scomparsa della tioaldeide a queste temperature assomiglia molto a quella delle aldeidi; formalmente:



ed il radicale CS viene quindi ossidato come precedentemente descritto.

I principali prodotti dell'ossidazione dei solfuri sono il biossido di zolfo e le aldeidi. Lo stadio iniziale alle basse temperature è il seguente:



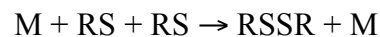
Esso è simile alla reazione $RSH + O_2 \rightarrow RS + HO$ eccetto che l'estrazione dell'idrogeno avviene sull'atomo di carbonio vicino a quello di zolfo.

Il radicale formato decompone quindi a dare un radicale alchilico e una molecola di tioaldeide:

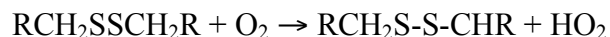


ed entrambi i prodotti della reazione sono poi ossidati come già visto.

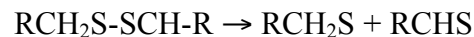
I disolfuri si formano nell'ossidazione dei tioli per ricombinazione di due radicali RS:



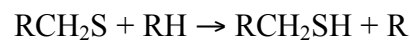
La loro ossidazione segue una strada simile a quella dei solfuri, con uno stadio iniziale:



seguito dalla decomposizione del radicale:



Per estrazione di un idrogeno si forma quindi un tiolo:



e l'ossidazione procede quindi come descritto in precedenza.

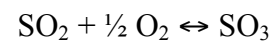
2.1.5 SO₂ e SO₃

L'SO₂ catalizza la ricombinazione dei principali portatori di catena nelle fiamme attraverso la sequenza:



dove X e Y possono essere H, O, o OH. Queste reazioni hanno dimostrato avere un impatto significativo sul comportamento della fiamma e dei limiti di esplosione (Cullis e Mulchay, 1972). L'importanza di queste reazioni risulta chiara se si considera che i radicali sono una forza motrice nella propagazione della fiamma; ogni strada che porti alla loro rimozione dal sistema, quindi, influenza profondamente non solo la distribuzione finale delle specie solforate, ma anche la struttura generale della fiamma.

L'ossidazione di SO_2 a SO_3 nei processi di combustione è un fenomeno indesiderato, dal momento che l' SO_3 aumenta i problemi di corrosione e la probabilità di emissioni di aerosol. La concentrazione di SO_3 che si ritrova nei gas di fiamma, sebbene piccola, è maggiore di quella che ci si aspetterebbe in base a calcoli di equilibrio secondo la reazione



e ciò può essere attribuito al fatto che le reazioni omogenee di riduzione dell' SO_3 a SO_2 e O_2 sono lente.

In realtà, la concentrazione di SO_3 è molto sensibile alla concentrazione iniziale di ossigeno: in condizioni di difetto di ossigeno, o al limite stechiometriche, praticamente non si ritrova SO_3 ; un eccesso di aria dell'1% rispetto alla quantità stechiometrica comporta un marcato incremento della conversione di SO_2 a SO_3 ; ulteriori addizioni di aria, infine, provocano solo un modesto aumento di questa conversione.

La quantità di SO_3 emessa è controllata dalla competizione tra la formazione e il consumo di questo composto. Le reazioni di ricombinazione dell' SO_2 con OH e H a dare SO_3 possono entrambe essere escluse come strade rilevanti (Glarborg *et al.*, 1996): il ciclo OH non è significativo a causa della rapida dissociazione dell' HOSO_2 ; il ciclo H, invece, non comprende la formazione di SO_3 . La reazione (R15)



sembra dunque essere l'unica importante sorgente omogenea di SO_3 : una conferma è data dal fatto che la quantità di SO_3 prodotta nelle fiamme di CO è notevolmente maggiore rispetto a tutti gli altri casi (gli atomi di O non possono infatti attaccare direttamente CO); inoltre, la constatazione che la concentrazione di SO_3 aumenta in tutti i casi con l'aumentare della pressione conferma la trimolecolarità della reazione.

Lo stadio più importante nel consumo dell' SO_3 è la reazione con atomi O (R21), mentre le reazioni con H e HO_2 di solito hanno un'importanza minore (Glarborg *et al.*, 1996). Pertanto, la

velocità netta di formazione omogenea di SO₃ si determina con buona approssimazione dalla competizione tra la reazione (R15) e la reazione (-R21).

Vi è anche un contributo alla formazione di SO₃ dato dall'effetto catalitico dei depositi metallici; la formazione eterogenea di SO₃ risulta di particolare importanza solo per le grosse caldaie alimentate ad olio combustibile, soprattutto per quelli con un elevato tenore di vanadio, a seguito della reazione tra il biossido di zolfo e l'ossigeno molecolare sulle superfici di acciaio catalizzata dal pentossido di vanadio che si deposita a partire dai composti di vanadio presenti nel combustibile, ma tale interazione esula degli interessi di questa attività di ricerca.

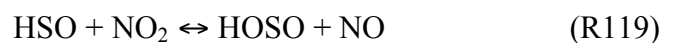
2.2 Interazioni dei composti solforati con quelli azotati

Le reazioni delle specie solforate e di quelle azotate contenute in un combustibile sono strettamente correlate con quelle che descrivono l'ossidazione della parte idrocarburica del combustibile stesso; in particolare, i radicali solforati e azotati competono con gli idrocarburi per i radicali H, O e OH disponibili.

La presenza di SO₂ in un sistema di combustione agisce, come già detto, da soppressore di radicali catalizzandone la ricombinazione, e quindi essa può inibire l'ossidazione della CO nella regione di *burnout*, spostandone verso temperature maggiori l'inizio dell'ossidazione veloce.

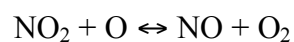
Per combustibili ad alto tenore di zolfo, ciò significherebbe un aumento delle emissioni di CO; tuttavia, i risultati degli studi sull'effetto dell'SO₂ sull'ossidazione umida¹ di CO condotti da Glarborg *et al.* (1996) mostrano come in presenza di NO tale influenza dell'SO₂ diminuisca.

Le reazioni di interazione diretta tra gli NO_x e gli SO_x, quali ad esempio



non sembrano invece essere molto significative, almeno nelle condizioni indagate, sia perché molto lente, sia per la presenza dei reagenti in quantità molto bassa.

L'NO compete per gli atomi O nella sequenza



e nelle condizioni tipiche di *burnout* (T = 900-1400 K) queste reazioni sono più veloci di quelle corrispondenti dell'SO₂ (R15) e dell'SO₃ (R21).

¹ In presenza di H₂O, gli atomi O sono largamente convertiti a OH dalla reazione: O+H₂O↔OH+OH

L'inizio della formazione di SO₃ avviene a temperature leggermente superiori a quelle dell'inizio dell'ossidazione di CO; inoltre, la conversione di SO₂ a SO₃ sembra diminuire leggermente all'aumentare del livello di vapore acqueo.

La presenza di NO influisce sia sulla temperatura di inizio formazione, sia sul valore del picco di SO₃ (aumentandolo), in parte spostando il meccanismo chimico di ossidazione della CO verso temperature più basse, in parte competendo per i radicali che rimuovono SO₃, quali HO₂ nell'intervallo di temperatura 900-1000 K e gli atomi O a temperature maggiori.

La presenza di composti solforati in un sistema di combustione può influenzare anche la formazione di monossido d'azoto, sia per quanto riguarda il meccanismo *thermal* che *fuel*.

La formazione del *thermal* NO è iniziata dall'attacco di atomi di O sull'N₂ secondo la reazione:



In seguito N può essere ossidato a NO per reazione con O₂ o OH. Per la sua abilità nel ricombinare cataliticamente gli atomi di O, ci si deve aspettare un effetto inibitore sulla formazione del *thermal* NO: ciò è stato confermato sperimentalmente sia per l'SO₂ che per l'H₂S da Wendt e Ekmann (1975), e l'influenza dipende dal tenore di zolfo e dalle condizioni di reazione. Tuttavia, per la significativa caduta nella costante di velocità della reazione (R15), l'impatto dello zolfo sul *thermal* NO alle alte temperature è limitato.

Lo zolfo può anche influenzare la formazione del *fuel* NO; diversi studi sperimentali si sono concentrati negli ultimi 30 anni sull'effetto dello zolfo sulle reazioni dei composti azotati originati dall'azoto contenuto nei combustibili. Lo zolfo può avere effetti differenti a seconda del processo di formazione e emissione di queste specie, che a loro volta dipendono da varie caratteristiche del sistema di combustione.

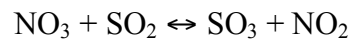
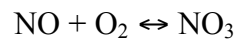
Il meccanismo *fuel* NO procede attraverso una rapida conversione pressoché quantitativa dei precursori azotati nel combustibile a formare HCN, dal quale si producono successivamente le specie amminiche; queste ultime reagiscono quindi, a seconda delle condizioni di combustione, a dare NO (in condizioni di miscela povera) o N₂ (in condizioni di miscela ricca).

Pertanto, eventuali cambiamenti della concentrazione di HCN ad opera dello zolfo sarebbero di importanza cruciale. Corley e Wendt (1984) hanno ottenuto un incremento sia di NO che di HCN in presenza di SO₂ in sistemi di combustione a miscela ricca, a fronte di una diminuzione della concentrazione di N₂; ciò conferma come l'SO₂ interagisca con il sottosistema cianoamminico.

Pfefferle e Churchill (1989) hanno ottenuto decrementi delle emissioni di *fuel* NO_x causati dall'H₂S, sia sperimentalmente che numericamente. La modellazione numerica mostrava

l'importanza dei riarrangiamenti radicalici, e in particolare la possibilità del radicale SN, per il quale sono state trovate evidenze sperimentali di formazione in condizioni di miscela ricca (Jeffries e Crosley, 1986), di ridurre l'NO a N₂.

Altre possibili reazioni dirette tra le specie solforate e quelle azotate sono state studiate da Wendt e Sternling (1973), i quali hanno eseguito simulazioni numeriche sull'ossidazione di SO₂ a SO₃ via catalisi di NO attraverso il meccanismo seguente (Armitage e Cullis, 1971):

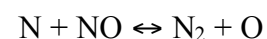


Tuttavia, essi conclusero che, alle tipiche concentrazioni di NO nei gas postfiamma, l'SO₃ formato attraverso questo meccanismo fosse trascurabile.

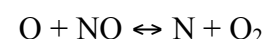
Un importante fatto da tenere presente è che, sebbene SO₂ sia predominante nelle fiamme, in condizioni di miscela ricca si possono trovare diverse altre specie solforate: per esempio, nelle fiamme H₂/O₂/SO₂ analizzate da Zachariah e Smith (1987), SO si forma nella zona di reazione della fiamma, ed il susseguente decadimento della sua concentrazione nella regione successiva a quella del picco di temperatura porta alla formazione di specie ridotte quali H₂S, SH e S₂, per lunghi tempi di residenza.

Una possibile strada per la riduzione di NO nella regione di post-fiamma è il riciclo con CH e CH₂ a riformare HCN. Tseregounis e Smith (1983) hanno verificato un notevole incremento nella formazione di *fuel* NO in seguito all'aggiunta di SO₂ a fiamme laminari premiscelate ricche H₂/C₂N₂. I risultati ottenuti per queste fiamme non idrocarburiche escludevano l'inibizione del processo di riciclo tra NO e gli idrocarburi per addizione di un composto solforato.

Conclusioni opposte furono tuttavia ottenute sperimentalmente e numericamente da Wendt *et al.* (1983) in studi su fiamme ricche e umide di CO/Ar/O₂ dopate con C₂N₂ e SO₂; l'assenza di radicali H escludeva in questo caso la ricombinazione radicalica come mezzo di riduzione degli NO_x. Sebbene i risultati non potessero essere estrapolati alle fiamme idrocarburiche, gli autori attribuirono riduzioni di NO nelle zone post-fiamma all'azione del solo meccanismo inverso di Zeldovich:



con i radicali N formati da

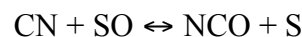


Per spiegare l'accelerata riduzione di NO e formazione di N₂ gli autori proposero reazioni di interazione diretta tra le specie solforate e azotate:

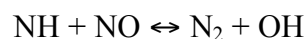
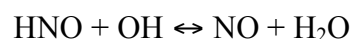
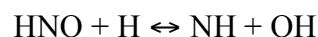




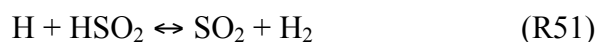
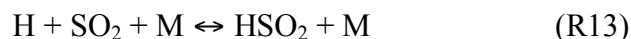
Questo lavoro fu portato avanti da Corley e Wendt (1984) in fiamme ricche $\text{CH}_4/\text{He}/\text{O}_2$ dopate con C_2N_2 e SO_2 : le incrementate concentrazioni di NO furono considerate essere causate dalla diretta interazione tra i radicali N e SO secondo la reazione (R123); ad essa furono aggiunte interazioni di specie solforate ridotte nei sottosistemi cianidico e amminico quali:



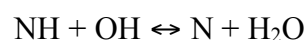
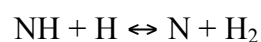
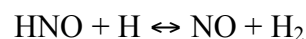
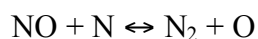
Dettagliati lavori condotti da Tseregounis e Smith (1984) dimostrarono che l' SO_2 causa una netta diminuzione delle concentrazioni dei radicali O, H e OH in fiamme stechiometriche $\text{C}_2\text{N}_2/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. SO_2 incrementa la velocità di formazione di NO negli stadi iniziali, e la successiva diminuzione del consumo di quest'ultimo nelle regioni a valle della fiamma aumenta di conseguenza le emissioni di *fuel* NO. Gli autori suggerirono un meccanismo di riduzione di NO nella zona di post-fiamma che, per la sua dipendenza dalla concentrazione di radicali H, porta appunto ad un incremento delle emissioni di NO causato dall' SO_2 :



insieme alla ricombinazione dei radicali H dovuta a SO_2 :



Il fatto che le concentrazioni radicaliche sono abbassate dalla presenza di zolfo fu osservato anche in fiamme ricche di idrogeno da Chen *et al.* (1984); a diversi rapporti di equivalenza, le concentrazioni di radicali H decrescono per addizione di SO_2 , diminuendo così la formazione di NH e N da NO via HNO. Il meccanismo di riduzione era simile a quello riportato da Tseregounis e Smith, esteso per incorporare le reazioni delle specie amminiche:



Pertanto, concentrazioni inferiori di H decrementerebbero l'entità della riduzione di NO, portando a maggiori emissioni di tale composto.

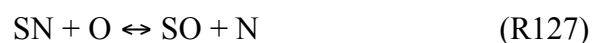
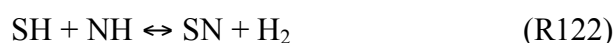
Conducendo invece esperimenti su fiamme di propano, Chen *et al.* riportarono aumenti di NH₃ e HCN a seguito dell'aggiunta di SO₂, con incremento delle emissioni di NO. In fiamme relativamente così complesse è probabile che i processi di riduzione di NO siano differenti a seconda della zona di fiamma considerata; gli autori riconobbero quattro strade principali per le reazioni di NO nelle fiamme idrocarburiche:

1. reazioni di NO con radicali idrocarburici liberi (NO+CH_x↔HCN+...), predominanti nella zona di iniezione dove le concentrazioni degli idrocarburi sono più alte;
2. reazioni di cianocomposti a formare NH e NH₂, importanti nelle zone di alta ricircolazione;
3. ossidazione di NH_i (con i che varia tra 0 e 2) a NO;
4. riduzione di NO a N₂ per reazione con NH_i nelle zone di ricircolazione.

Le interazioni dirette tra gli intermedi N e SO, come nelle reazioni CN + SO ↔ NCO + S e (R129), furono invece giudicate dagli autori di secondaria importanza, in quanto le simulazioni numeriche non mostravano significative variazioni alla loro inclusione.

La stechiometria della miscela di combustione è un importante parametro. Wendt *et al.* (1979) investigarono l'effetto della stechiometria locale nelle fiamme turbolente diffuse di un olio distillato: lo zolfo era tanto più efficace nell'aumentare NO (fino al 40%) quanto più la miscela era povera e ci si trovava in condizioni locali di miscela ricca. Tang *et al.* (1981) usarono un bruciatore refrattario per bruciare esano dopato con vari quantitativi di mercaptani e piridine: gli NO_x originati dalla piridina erano ridotti dallo zolfo in tutte le condizioni di stechiometria, ma l'intensità della riduzione era fortemente dipendente dai quantitativi di zolfo aggiunti.

Al contrario, Hampartsoumian e Nimmo (1995) mostrarono che il *fuel* NO aumenta al crescere del quantitativo di zolfo nella fiamma a tutte le stechiometrie: bruciando diversi combustibili complessi, essi trovarono che l'aumento delle emissioni di *fuel* NO era direttamente proporzionale alla quantità di N e S nel combustibile; utilizzando una combustione ad aria immessa a stadi si otteneva un incremento ancora più pronunciato di NO quando le condizioni nella zona primaria di fiamma diventavano di miscela ricca. Le reazioni dello zolfo con le specie azotate proposte per spiegare l'incremento del *fuel* NO causato dallo zolfo contenuto nel combustibile sono:



le ultime tre essendo in grado di rimuovere le specie amminiche per mezzo di reazioni di riduzione che successivamente portano a maggiori concentrazioni di NO.

Da questa rassegna emerge chiaramente che non sono ancora completamente definiti gli effetti che lo zolfo può esercitare sulla formazione e sulla riduzione dei *fuel* NO_x, anche in relazione a sistemi di combustione molto semplici, non solo relativamente ai meccanismi di reazione coinvolti, ma anche agli effetti stessi; la necessità di definire meglio le possibili modalità di interazione tra i composti solforati e quelli azotati è dunque evidente.

2.3 Il meccanismo cinetico

Lo schema cinetico sviluppato si basa per la porzione relativa all'ossidazione dei composti solforati su quanto proposto da Glarborg *et al.* (1996) con le opportune modifiche dovute sia a parametri cinetici recentemente proposti in letteratura sia con reazioni direttamente stimate per regole di analogia o per un miglioramento delle prestazioni del modello.

Il sotto-meccanismo di reazione dello zolfo è costituito da 129 reazioni elementari divisi in vari sottosistemi o *subsets* di reazioni, i quali includono: reazioni dell'SO_x (che comprendono la formazione e consumo di specie tali l'SO, l'SO₂ e l'SO₃), reazioni dell'H_xSO_y (relative all'HSO, HOS, HOSO, HSO₂, HOSO₂, HOSOH, HOSHO, H₂SO, HSOH), reazioni dell'H_xS_y (relative all'H₂S, S₂, HS₂, SH e S) e reazioni di interazione tra lo zolfo e il carbonio, e lo zolfo e l'azoto, quali: reazioni SO_x-CO_x (che comprendono il C, CO, CO₂, COS e CS) e le reazioni SO_x-NO_x (che comprendono l'NO, NO₂, SN, N, NH, N₂).

2.3.1 Reazioni degli SO_x

Tra queste reazioni, quelle che partecipano di solito nella formazione e consumo degli ossidi di zolfo risultano:



dove la (R15) e la (-R03) sono i principali *steps* nel consumo di SO₂ con produzione di SO₃ e SO rispettivamente. La (R15) rappresenta la principale reazione di ricombinazione di radicali da parte di SO₂ in condizioni povere di combustibile e basse concentrazioni di vapor d'acqua (che

favoriscono la presenza di radicali O, altrimenti consumati dalla reazione $O+H_2O \leftrightarrow OH+OH$). La reazione (R21) attua nella rimozione di SO_3 ad alte temperature. Le reazioni (-R19) e (R06) partecipano nella produzione di SO_2 con consumo di SO_3 e SO rispettivamente. La reazione (R14) rappresenta la principale reazione di ricombinazione di radicali da parte di SO_2 in condizioni stechiometriche e ricche di combustibile. La ricombinazione di SO_2 con H a dare HSO_2 è ritenuta di secondaria importanza per la maggiore stabilità di HOSO rispetto a HSO_2 . La ricombinazione con H può, però, anche procedere attraverso la (-R03) con la formazione di $SO+OH$.

La reazione che influisce maggiormente nel decadimento dell'atomo di idrogeno ad alte temperature è la (R02).



Al contrario, la reazione:



viene generalmente ritenuta poco importante per la scarsa stabilità di $HOSO_2$, che tende a dissociare.

2.3.2 Reazioni degli H_xSO_y

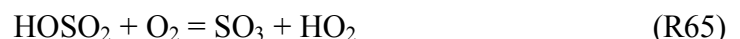
Gli H_xSO_y si formano dalla ricombinazione di composti di zolfo quali ossidi di zolfo e H_2S con l'H, l'O e l'OH, l' H_2 , l' O_2 e l' H_2O e servono come intermedi tra essi.

Particolarmente significativa è la reazione



l'importanza di questa reazione è dovuta al fatto che coinvolge HOSO, formato dalla ricombinazione di SO_2+H+M (R14), che reagisce con H a dare $SO+H_2O$ (R106). Poiché SO (sia nello stato di singoletto che nello stato di tripletto) reagisce con O_2 a formare SO_2+O (R06), la reazione $HOSO+H$ diventa una reazione di propagazione di catena e riduce l'efficacia della rimozione di radicali dal sistema reagente dovuta a SO_2 .

A basse temperature, la reazione (R65) è una delle più importanti nella rimozione o produzione dell' SO_3 .



Queste reazioni giocano un ruolo importante nel ciclo H e nel ciclo OH dove l' SO_2 può inibire o promuovere l'ossidazione del fuel.

2.3.3 Reazioni degli H_xS_y

Si formano principalmente tra le interazioni dell'HSO, proveniente dalla ricombinazione dell' SO con l'atomo di idrogeno (R02), con l'atomo di idrogeno stesso.

Queste reazioni sono significative nel decadimento dell'atomo di idrogeno quando si ha condizioni ricche di fuel.

2.3.4 Reazioni SO_x-CO_x

In questo set di reazioni si descrive la formazione di inquinanti tali COS e il CS. Sotto le condizioni studiate in questo lavoro, queste reazioni non hanno alcuna influenza nella ossidazione del fuel e nella rimozione e produzione di altri inquinanti tali gli ossidi di zolfo e azoto.

2.3.5 Reazioni SO_x-NO_x

In questo sotto sistema si descrive l'interazioni tra l'azoto e lo zolfo. Queste reazioni attuano ad alta temperatura, essendo le reazioni (R117), (R118), (R119) importanti nella produzione del SO₂.



Nella tabella 2.1 viene riportato lo schema cinetico dello zolfo e delle sue interazioni con composti azotati

Tabella 2.1 Meccanismo cinetico dello zolfo. Le costanti cinetiche vengono espresse in m-mol-sec-K, secondo l'equazione $k=A.T^\beta \cdot \exp(-E_a/RT)$.

	Reazione	A	β	Ea
	<i>Reazioni degli SO_x</i>			
1.	SO+M=S+O+M	.4000E+15	.000	107000.0
2.	SO+H+M=HSO+M N ₂ / 1.50/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.1900E+21	-1.310	662.0
3.	SO+OH=SO ₂ +H	.1100E+18	-1.350	.0
4.	SO+OH(+M)=HOSO(+M) LOW/ .9500E+28 -3.480 970.0/ N ₂ / 1.50/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.1600E+13	.500	-400.0
5.	SO+HO ₂ =SO ₂ +OH	.3655E+04	2.420	7660.0
6.	SO+O ₂ =SO ₂ +O	.7600E+04	2.370	2970.0
7.	SO+O(+M)=SO ₂ (+M) LOW/ .1200E+22 -1.540 .0/	.3200E+14	.000	.0

	TROE/ .5500 .1000E-29 .1000E+31/ N ₂ / 1.50/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/			
8.	SO(S)+M=SO+M	.1000E+14	.000	.0
9.	SO(S)+O ₂ =SO ₂ +O	.1000E+14	.000	.0
10.	SO ₂ +OH=HOSO+O	.3900E+09	1.890	76000.0
11.	SO ₂ +CO=SO+CO ₂	.1900E+14	.000	65900.0
12.	SO ₂ +S=SO+SO	.6000E-15	8.210	9600.0
13.	SO ₂ +H(+M)=HSO ₂ (+M) LOW/ .1400E+32 -5.190 4510.0/ TROE/ .3900 167.0 2191. / N ₂ / 1.00/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.5300E+09	1.590	2470.0
14.	SO ₂ +H(+M)=HOSO(+M) LOW/ .1800E+38 -6.140 11070.0/ TROE/ .2830 272.0 3995. / N ₂ / 1.00/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.2400E+09	1.630	7340.0
15.	SO ₂ +O(+M)=SO ₃ (+M) LOW/ .2400E+28 -3.600 5186.0/ TROE/ .4420 316.0 7442. / N ₂ / .00/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.3700E+12	.000	1689.0
16.	(+M)SO ₂ +O+N ₂ =(+M)SO ₃ +N ₂ LOW/ .2900E+28 -3.580 5206.0/ TROE/ .4300 371.0 7442. / N ₂ / .00/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.3700E+12	.000	1689.0
17.	SO ₂ +OH(+M)=HOSO ₂ (+M) LOW/ .1700E+28 -4.090 .0/ TROE/ .1000 .1000E-29 .1000E+31 N ₂ / 1.00/SO ₂ / 5.00/H ₂ O/ 5.00/	.5700E+13	-.270	.0
18.	SO ₂ +SO ₂ =SO ₃ +SO	.5000E+08	2.000	75000.0
19.	SO ₃ +H=SO ₂ +OH	.8400E+10	1.220	3320.0
20.	SO ₃ +H=HOSO+O	.2500E+06	2.920	50300.0
21.	SO ₃ +O=SO ₂ +O ₂	.2800E+05	2.570	29200.0
22.	SO ₃ +OH=SO ₂ +HO ₂	.4800E+05	2.460	27250.0
23.	SO ₃ +S=SO+SO ₂	.5120E+12	.000	.0
24.	S+O ₂ =SO+O	.2000E+03	1.93	1400
	<i>Reazioni dell'H_xSO_y</i>			
25.	HSO+H=SO(S)+H ₂	.1000E+14	.000	.0
26.	HSO+OH=SO(S)+H ₂ O	.1000E+14	.000	.0
27.	HSO+H=HSOH	.2500E+21	-3.140	920.0
28.	HSO+H=SH+OH	.4900E+20	-1.860	1560.0
29.	HSO+H=S+H ₂ O	.1600E+10	1.370	-340.0
30.	HSO+H=H ₂ SO	.1800E+18	-2.470	50.0
31.	HSO+H=H ₂ S+O	.1100E+07	1.030	10400.0
32.	HSO+H=SO+H ₂	.1000E+14	.000	.0
33.	HSO+O+M=HSO ₂ +M	.1100E+20	-1.730	-50.0

34.	$\text{HSO}+\text{O}=\text{SO}_2+\text{H}$.4500E+15	-400	.0
35.	$\text{HSO}+\text{O}+\text{M}=\text{HOSO}+\text{M}$.6900E+20	-1.610	1590.0
36.	$\text{HSO}+\text{O}=\text{O}+\text{HOS}$.4800E+09	1.020	5340.0
37.	$\text{HSO}+\text{O}=\text{OH}+\text{SO}$.1400E+14	.150	300.0
38.	$\text{HSO}+\text{OH}=\text{HOSHO}$.5200E+29	-5.440	3170.0
39.	$\text{HSO}+\text{OH}=\text{HOSO}+\text{H}$.5300E+08	1.570	3750.0
40.	$\text{HSO}+\text{OH}=\text{SO}+\text{H}_2\text{O}$.1700E+10	1.030	470.0
41.	$\text{HSO}+\text{O}_2=\text{HSO}_2+\text{O}$.8400E-06	5.100	11312.0
42.	$\text{HSOH}=\text{SH}+\text{OH}$.2800E+40	-8.750	75200.0
43.	$\text{HSOH}=\text{S}+\text{H}_2\text{O}$.5800E+30	-5.600	54500.0
44.	$\text{HSOH}=\text{H}_2\text{S}+\text{O}$.9800E+17	-3.400	86500.0
45.	$\text{HOSO}(\text{+M})=\text{HSO}_2(\text{+M})$.1000E+10	1.030	50000.0
	LOW/ .1700E+36 -5.640 55400.0/			
	TROE/ .4000 .1000E-29			
	.1000E+31			
	$\text{N}_2/ 1.00/\text{SO}_2/ 10.00/\text{H}_2\text{O}/ 10.00/$			
46.	$\text{HOSO}+\text{M}=\text{O}+\text{HOS}+\text{M}$.2500E+31	-4.800	119000.0
47.	$\text{HOSO}+\text{H}=\text{SO}_2+\text{H}_2$.1800E+08	1.720	-1286.0
48.	$\text{HOSO}+\text{H}=\text{SO}(\text{S})+\text{H}_2\text{O}$.2400E+15	.000	.0
49.	$\text{HOSO}+\text{OH}=\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$.6000E+13	.000	.0
50.	$\text{HOSO}+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{SO}_2$.9600E+02	2.355	-10130.0
51.	$\text{HSO}_2+\text{H}=\text{SO}_2+\text{H}_2$.5000E+13	.460	-262.0
52.	$\text{HSO}_2+\text{OH}=\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$.1000E+14	.000	.0
53.	$\text{HSO}_2+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{SO}_2$.1100E+04	3.200	-235.0
54.	$\text{H}_2\text{SO}=\text{H}_2\text{S}+\text{O}$.4900E+29	-6.660	71700.0
55.	$\text{HOSHO}=\text{HOSO}+\text{H}$.6400E+31	-5.890	73800.0
56.	$\text{HOSHO}=\text{SO}+\text{H}_2\text{O}$.1200E+25	-3.590	59500.0
57.	$\text{HOSHO}+\text{H}=\text{HOSO}+\text{H}_2$.1000E+13	.000	.0
58.	$\text{HOSHO}+\text{O}=\text{HOSO}+\text{OH}$.5000E+13	.000	.0
59.	$\text{HOSHO}+\text{OH}=\text{HOSO}+\text{H}_2\text{O}$.1000E+13	.000	.0
60.	$\text{HOSO}_2=\text{HOSO}+\text{O}$.5400E+19	-2.340	106300.0
61.	$\text{HOSO}_2=\text{SO}_3+\text{H}$.1400E+19	-2.910	54900.0
62.	$\text{HOSO}_2+\text{H}=\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$.1000E+13	.000	.0
63.	$\text{HOSO}_2+\text{O}=\text{SO}_3+\text{OH}$.5000E+13	.000	.0
64.	$\text{HOSO}_2+\text{OH}=\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}$.1000E+13	.000	.0
65.	$\text{HOSO}_2+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{SO}_3$.7800E+12	.000	656.0
	<i>Reazioni degli H_xS_y</i>			
66.	$\text{S}+\text{H}+\text{M}=\text{SH}+\text{M}$.6200E+17	-600	.0
67.	$\text{S}+\text{OH}=\text{H}+\text{SO}$.3970E+14	.000	.0
68.	$\text{S}+\text{O}_2=\text{SO}+\text{O}$.5400E+06	2.110	-1450.0
69.	$\text{S}+\text{H}_2=\text{SH}+\text{H}$.1400E+15	.000	19300.0
70.	$\text{S}_2+\text{M}=\text{S}+\text{S}+\text{M}$.4800E+14	.000	77000.0
71.	$\text{S}_2+\text{H}+\text{M}=\text{HSS}+\text{M}$.1200E+26	-2.840	1665.0
72.	$\text{S}_2+\text{O}=\text{SO}+\text{S}$.1000E+14	.000	.0

73.	SH+O=H+SO	.1000E+15	.000	.0
74.	SH+OH=S+H ₂ O	.1000E+14	.000	.0
75.	SH+HO ₂ =HSO+OH	.1000E+13	.000	.0
76.	SH+O ₂ =HSO+O	.1900E+14	.000	17925.0
77.	SH+SH=S ₂ +H ₂	.1000E+13	.000	.0
78.	SH+S=S ₂ +H	.3000E+14	.000	.0
79.	H ₂ S+M=S+H ₂ +M N ₂ / 1.50/SO ₂ / 10.00/H ₂ O/ 10.00/	.1600E+25	-2.613	89100.0
80.	H ₂ S+H=SH+H ₂	.3500E+08	1.940	904.0
81.	H ₂ S+O=SH+OH	.7500E+08	1.750	2900.0
82.	H ₂ S+OH=SH+H ₂ O	.2700E+13	.000	.0
83.	H ₂ S+S=SH+SH	.8300E+14	.000	7400.0
84.	HSS+H=SH+SH DUPLICATE	.9700E+08	1.620	-1030.0
85.	HSS+H=SH+SH DUPLICATE	.1100E+14	.353	210.0
86.	HSS+H=S ₂ +H ₂	.1200E+09	1.653	-1105.0
87.	HSS+H=H ₂ S+S	.4400E+14	.000	6326.0
88.	HSS+O=S ₂ +OH	.7500E+08	1.750	2900.0
89.	HSS+OH=S ₂ +H ₂ O	.2700E+13	.000	.0
90.	HSS+S=S ₂ +SH	.4200E+07	2.200	-600.0
91.	HSS+SH=H ₂ S+S ₂	.6300E+04	3.050	-1105.0
92.	HSS+HSS=HSSH+S ₂	.9600E+01	3.370	-1672.0
93.	HSSH+M=SH+SH+M	.6900E+15	1.000	57030.0
94.	HSSH+H=HSS+H ₂	.5000E+08	1.933	-1408.0
95.	HSSH+H=H ₂ S+SH	.2000E+15	.000	.0
96.	HSSH+O=HSS+OH	.7500E+08	1.750	2900.0
97.	HSSH+OH=HSS+H ₂ O	.2700E+13	.000	.0
98.	HSSH+S=HSS+SH	.2900E+07	2.310	1204.0
99.	HSSH+SH=HSS+H ₂ S	.6400E+04	2.980	-1480.0
100.	H ₂ S+O ₂ =HO ₂ +SH	.1300E+12	0.0	30000
101.	SH+O ₂ =SO+OH	.1000E+10	0.0	10000
102.	H ₂ S+SO=S ₂ O+H ₂	.1790E+11	0.0	0.0
103.	H ₂ S+OH=SH+H ₂ O	.2700E+10	0.0	0.0
104.	SH+O ₂ +M=HSO ₂ +M	.3300E+10	0.0	0.0
105.	H ₂ S+O=SO+H ₂	.1000E+10	0.0	10000
106.	HOSO+H=SO+H ₂ O	.6300E-14	6.29	-1900
	<i>Reazioni SO_x-CO_x</i>			
107.	C+SO ₂ =CO+SO	.4156E+14	.000	.0
108.	S+CH ₄ =SH+CH ₃	.6000E+15	.000	24001.4
109.	H ₂ S+CH ₃ =CH ₄ +SH	.1800E+12	.000	2338.9
110.	C+H ₂ S=CH+SH	.1200E+15	.000	8843.0
111.	O+COS=CO+SO	.1930E+14	.000	4628.2

112.	$O+CS=CO+S$.1626E+15	.000	1510.2
113.	$COS+M=CO+S+M$.1430E+15	.000	61007.0
114.	$O+COS=CO_2+S$.5000E+14	.000	10990.1
115.	$CH+SO=CO+SH$.1000E+14	.000	.0
116.	$S+COS=S_2+CO$.2951E+14	.000	7404.2
<i>Reazioni dell'SO_x-NO_x</i>				
117.	$SO+NO_2=SO_2+NO$.8400E+13	.000	.0
118.	$SO_2+NO_2=SO_3+NO$.6300E+13	.000	27000.0
119.	$HSO+NO_2=HOSO+NO$.5800E+13	.000	.0
120.	$SH+NO=SN+OH$.1000E+14	.000	17688.1
121.	$S+NO=SN+O$.1000E+13	.500	34776.0
122.	$SH+NH=SN+H_2$.1000E+15	.000	.0
123.	$N+SO=NO+S$.6310E+12	.500	2007.1
124.	$N+SH=SN+H$.6310E+12	.500	8008.4
125.	$SN+NO=N_2+SO$.1000E+15	.000	.0
126.	$N+SN=N_2+S$.6300E+12	.500	.0
127.	$SN+O=SO+N$.6310E+12	.500	8008.4
128.	$SN+O=SO+N$ (duplicate)	.1000E+14	.000	.0
129.	$NH+SO=NO+SH$.1000E+14	.000	.0

2.4 Convalida del modello cinetico

2.4.1 Simulazioni reattore PFR

2.4.1.1 Confronto con dati di Glarborg et al. 1996

Nel lavoro di *Glarborg et al.* (1996) è stato studiato l'effetto di SO₂ sull'ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua, con e senza NO, con l'obiettivo di fornire uno studio teorico e sperimentale riguardo tale effetto in condizioni "post-flame".

Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore PFR isoterma a pressione atmosferica, nell'intervallo di temperatura 800- 1300 K. La concentrazione di H₂O varia tra l'1 e il 10 %, permettendo, così, di modificare la composizione del "pool di radicali", in particolare il rapporto O/OH (in presenza di H₂O la concentrazione di radicali O diminuisce per la reazione $O + H_2O \leftrightarrow OH + OH$).

Le condizioni sperimentali sono riportate nella tabella 2.2:

Tabella 2.2 Condizioni sperimentali

Figura	Set	CO(ppm)	SO ₂ (ppm)	NO(ppm)	O ₂ (ppm)	H ₂ O%	Res.Time (s)
2.1a	2	477	0	0	39000	1	232/T
	4	448	1460	0	43000	1	243/T
2.1b	3	474	0	0	42000	9	241/T
	5	446	1409	0	41000	9	244/T
2.5a	2	477	0	0	39000	1	232/T
	7	499	0	102	38000	1	227/T
	8	477	1661	100	39000	1	232/T
2.5b	3	474	0	0	42000	9	241/T
	9	474	0	108	42000	9	241/T
	10	474	1777	108	42000	9	241/T
2.6a	2	477	0	0	39000	1	232/T
	11	451	0	1414	41000	1	234/T
	12	451	1601	1418	41000	1	234/T
2.6b	3	474	0	0	42000	9	241/T
	13	452	0	1430	40000	9	235/T
	14	452	1638	1426	40000	9	235/T
2.8a	8	477	1661	100	39000	1	232/T
	12	451	1601	1418	41000	1	234/T
2.8b	10	474	1777	108	42000	9	241/T
	14	452	1638	1426	40000	9	235/T

Nelle seguenti figure si confrontano i risultati sperimentali (simboli), tratti da *Glarborg et al.*(1996), con i risultati delle simulazioni eseguite con il modello cinetico (linee).

La figura 2.1 mostra l'effetto combinato di SO₂ e H₂O sull'ossidazione di CO, in funzione della temperatura.

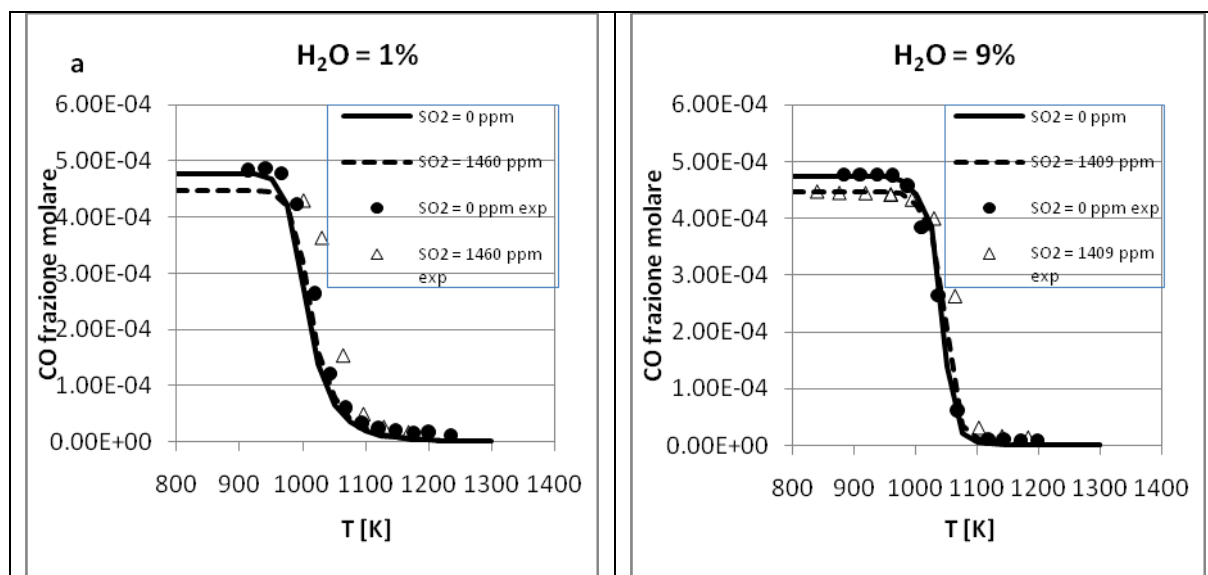


Figura 2.1 Confronto tra dati sperimentali (simboli) e risultati del modello (linee) per l'ossidazione del CO in presenza e assenza di SO₂, in funzione della temperatura. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.1 : H₂O = 1%, SO₂ = 0 ppm (set 2); H₂O = 1%, SO₂ = 1460 ppm (set 4); H₂O = 9%, SO₂ = 0 ppm (set 3); H₂O = 9%, SO₂ = 1409 ppm (set 5).

L'analisi di sensitività realizzata sullo schema cinetico modificato, nelle condizioni corrispondenti al set 4, viene mostrata nella figura 2.2:

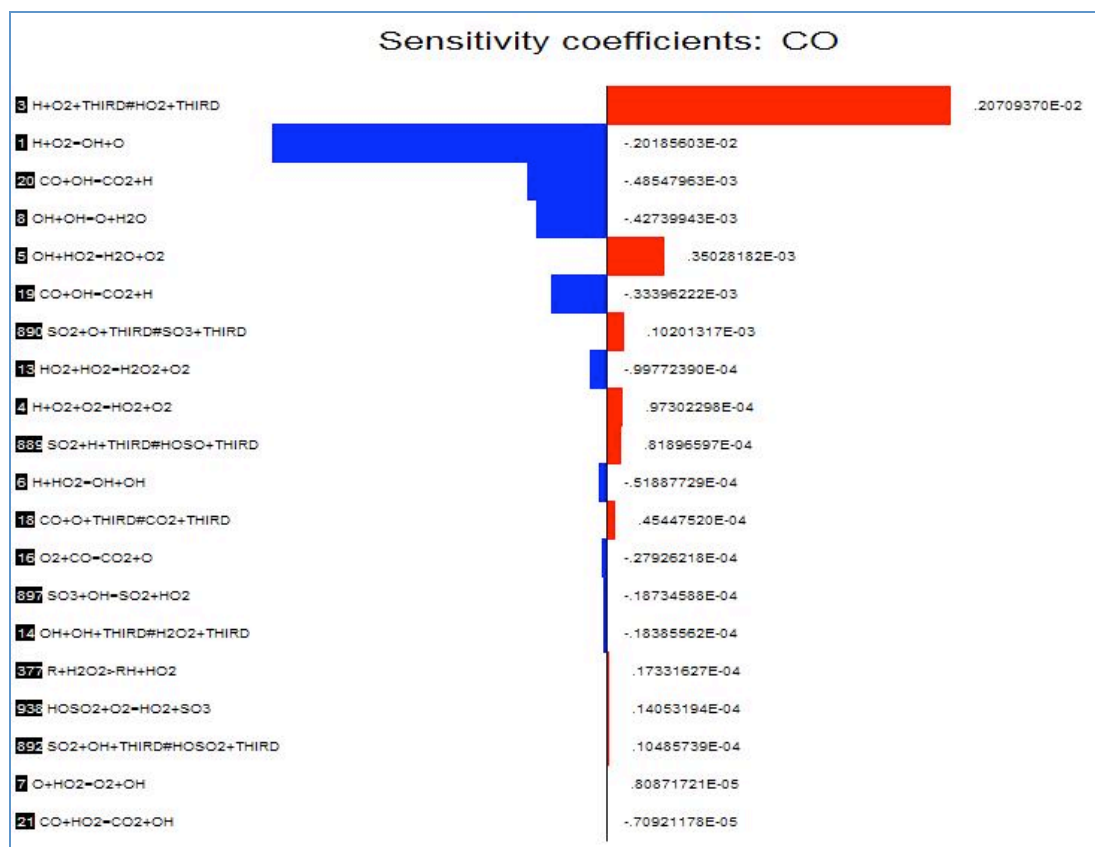
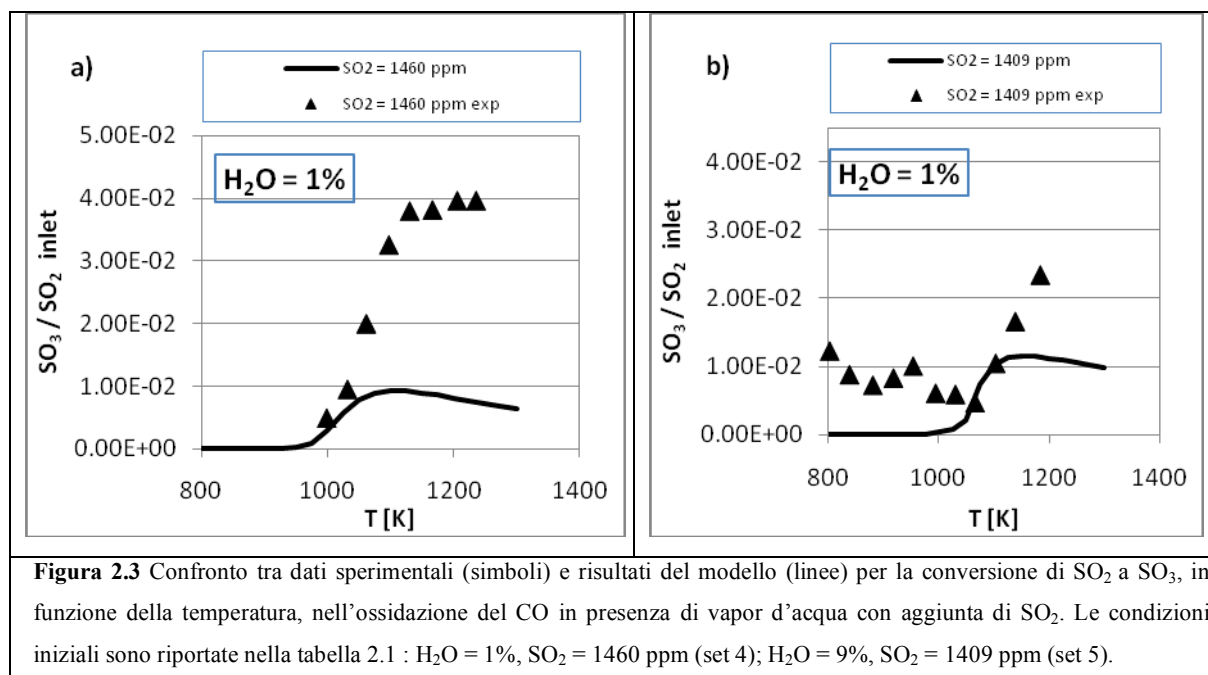


Figura 2.2 Analisi di sensitività nelle condizioni mostrate nella figura 2.1a, set4, a 1000 K.

La frazione di SO₂ che si converte in SO₃ per le condizioni della figura precedente è mostrata nella figura 2.3:



L'analisi di sensitività realizzata sullo schema cinetico modificato, nelle condizioni corrispondenti al set 4, viene mostrata nella Fig. 2.4.

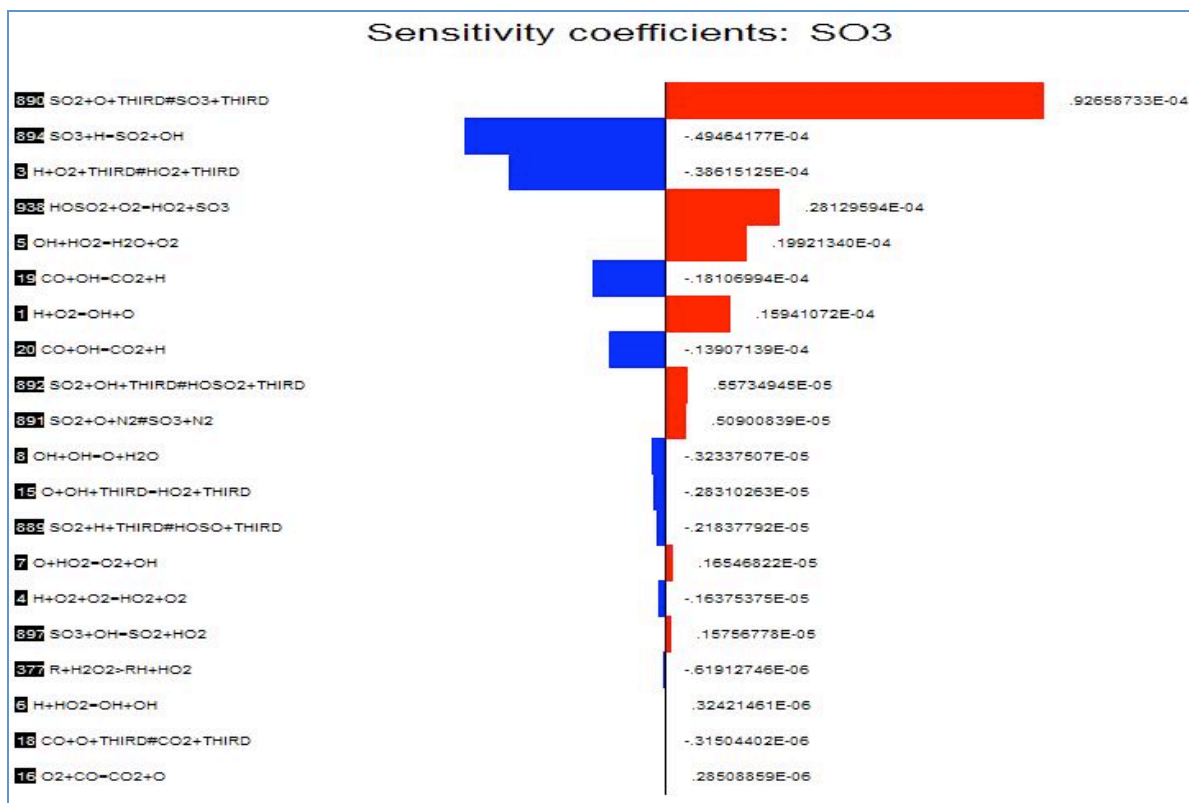


Figure 2.4 Analisi di sensitività nelle condizioni mostrate nella figura 2.3a, set4, a 1200 K.

Le figure 2.5 e 2.6 mostrano l'effetto di SO₂ sull'ossidazione di CO in presenza di vapor d'acqua, nel caso in cui sia presente NO.

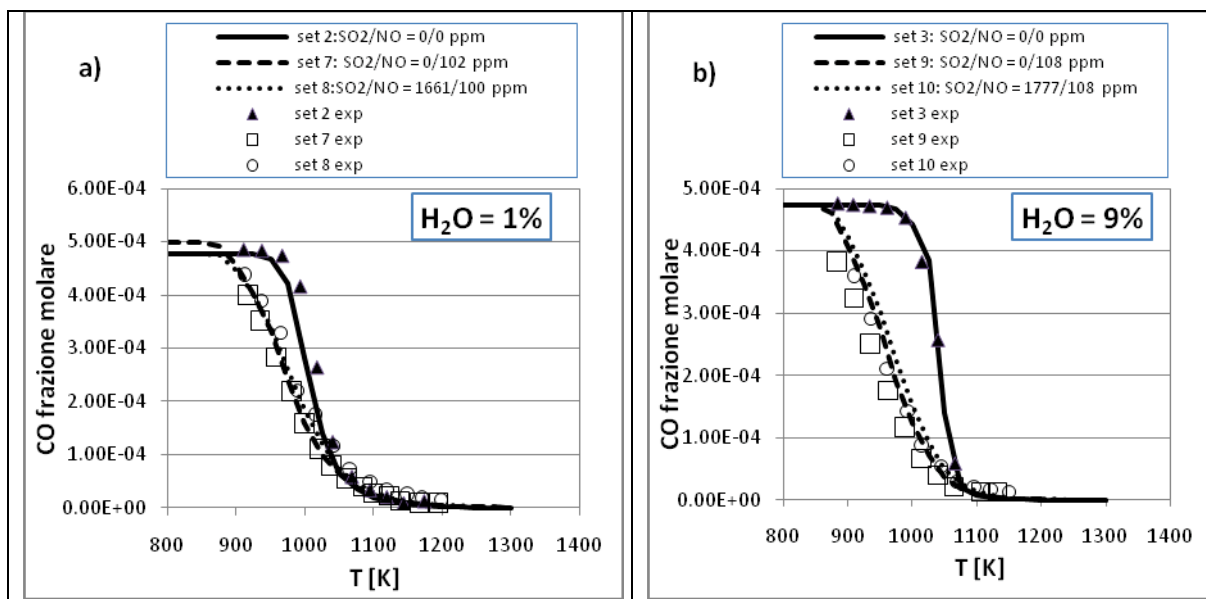


Figura 2.5 Confronto tra dati sperimentali (simboli) e risultati del modello (linee) per l'ossidazione del CO in presenza e assenza di SO₂, in funzione della temperatura. Effetto di **basse concentrazioni di NO**. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.1 : H₂O = 1%, SO₂ = 0 ppm, NO = 0 ppm (set 2) ; H₂O = 1%, SO₂ = 0 ppm, NO = 102 ppm (set 7); H₂O = 1%, SO₂ = 1661 ppm, NO = 100 ppm (set 8); H₂O = 9%, SO₂ = 0 ppm, NO = 0 ppm (set 3); H₂O = 9%, SO₂ = 0 ppm, NO = 108 ppm (set 9); H₂O = 9%, SO₂ = 1777 ppm, NO = 108 ppm (set 10).

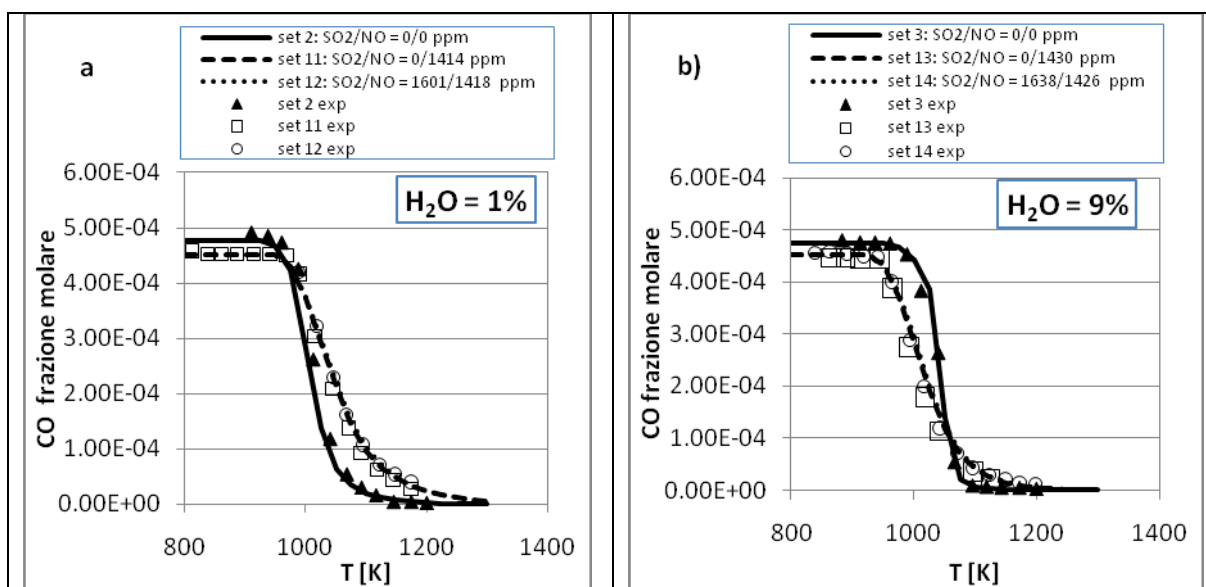


Figura 2.6 Confronto tra dati sperimentali (simboli) e risultati del modello (linee) per l'ossidazione di CO in presenza e assenza di SO₂, in funzione della temperatura. Effetto di **alte concentrazioni di NO**. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.1 : H₂O = 1%, SO₂ = 0 ppm, NO = 0 ppm (set 2) ; H₂O = 1%, SO₂ = 0 ppm, NO = 1414 ppm (set 11); H₂O = 1%, SO₂ = 1601 ppm, NO = 1418 ppm (set 12); H₂O = 9%, SO₂ = 0 ppm, NO = 0 ppm (set 3); H₂O = 9%, SO₂ = 0 ppm, NO = 1430 ppm (set 13); H₂O = 9%, SO₂ = 1638 ppm, NO = 1426 ppm (set 14).

L'analisi di sensitività realizzata sullo schema cinetico modificato, nelle condizioni mostrate nella figura 2.3a , set 7, viene riportata nella Fig. 2.7:

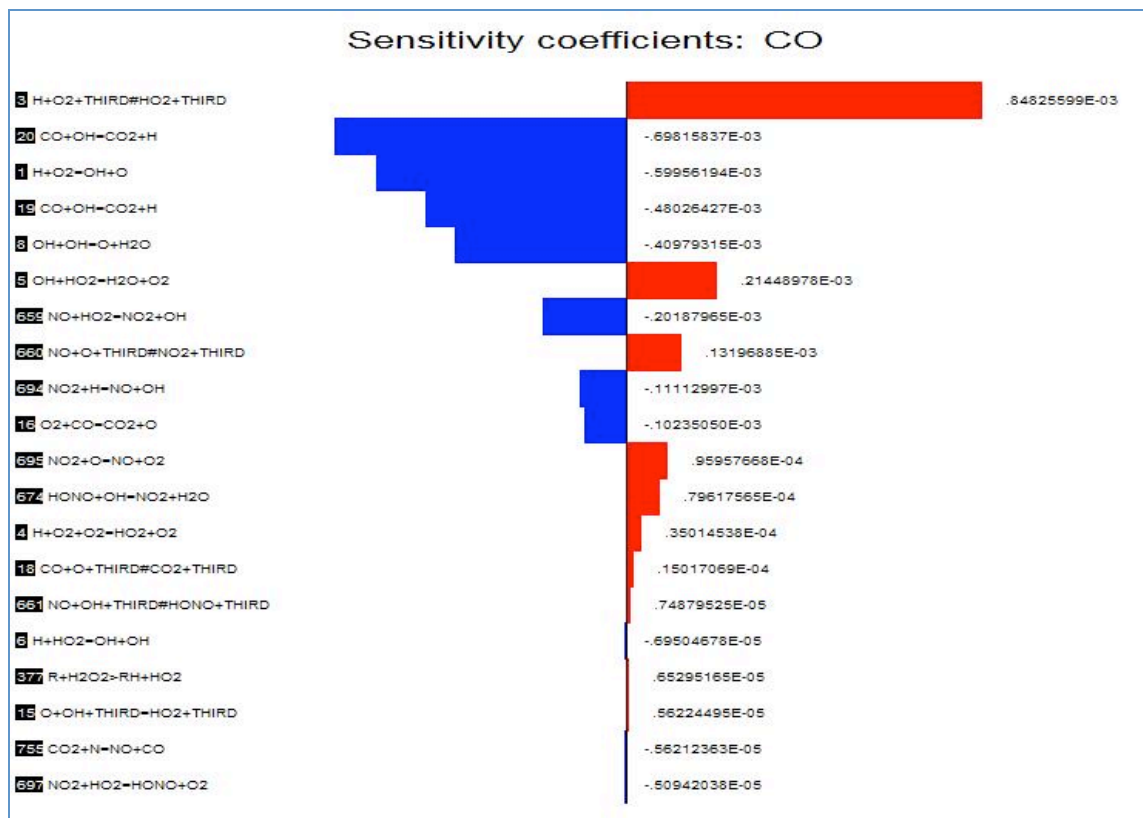


Figura 2.7 Analisi di sensitività nelle condizioni mostrate nella figura 2.5a, set7, a 1000 K.

L'effetto della presenza di NO sulla formazione di SO₃ nelle condizioni della figura 2.5 e 2.6 viene mostrato nella figura 2.8.

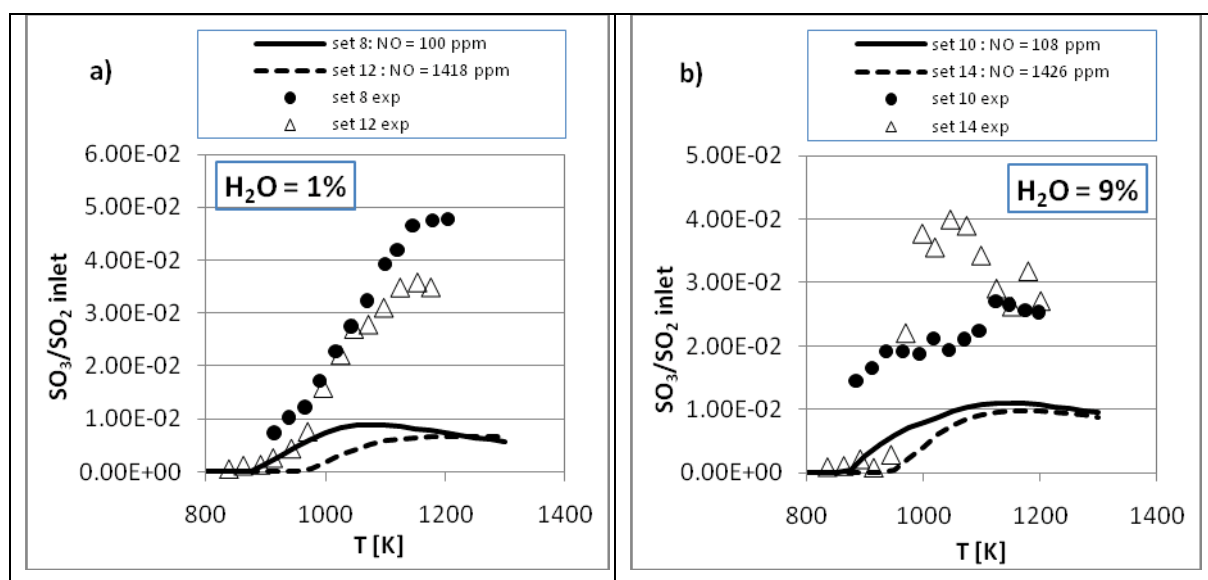


Figura 2.8 Confronto tra dati sperimentali (simboli) e risultati del modello (linee) per la conversione di SO₂ a SO₃, in funzione della temperatura, nell'ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua con aggiunta di SO₂. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.1 : H₂O = 1%, NO = 100 ppm (set 8); H₂O = 1%, NO = 1418 ppm (set 12); H₂O = 9%, NO = 108 ppm (set 10); H₂O = 9%, NO = 1426 ppm (set 14).

Appare evidente che le previsioni del modello sono in scarso accordo con i dati sperimentali, sottostimando la frazione di SO₃ prodotto dall'ossidazione.

2.4.1.2. Confronto con dati di Glarborg et al. 2001

Nell'articolo di *Glarborg et al.* (2001) è stato esposto lo studio sperimentale e teorico relativo all'interazione tra SO₂ ed il "pool di radicali", esistente in un sistema CO/O₂/H₂O/SO₂, diluito in N₂. Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore PFR isoterma a pressione atmosferica, nell'intervallo di temperatura 800- 1500 K, in condizioni di composizione variabili tra quelle di miscela povera e quelle di miscela ricca di combustibile.

Le condizioni sperimentali sono riportate nella tabella 2.3:

Tabella 2.3 Condizioni sperimentali

Figura	Set	CO(ppm)	O₂(ppm)	SO₂(ppm)	H₂O(%)
2.10a	1a	100	96000	0	0.5
	1b	105	100000	945	0.5
2.10b	2a	107	96500	0	0.5
	2b	111	100000	2020	0.5
2.11a	3a	891	147	0	3.5
	3b	963	150	3570	2
2.11b	4a	925	260	0	2
	4b	971	253	3465	2
2.11c	5a	1009	403	0	1.3
	5b	924	418	3800	1.8
2.9a	6a	110	118	0	0.5
	6b	108	115	1000	0.5
2.9b	7a	107	112	0	0.5
	7b	106	110	4210	0.4

Nella figura 2.9 si riportano i risultati ottenuti per l'ossidazione di CO in condizioni leggermente povere di combustibile, in cui SO₂ promuove l'ossidazione del CO, come si osserva dai dati sperimentali. La figura 2.10 mostra invece i risultati ottenuti in condizioni molto povere di combustibile.

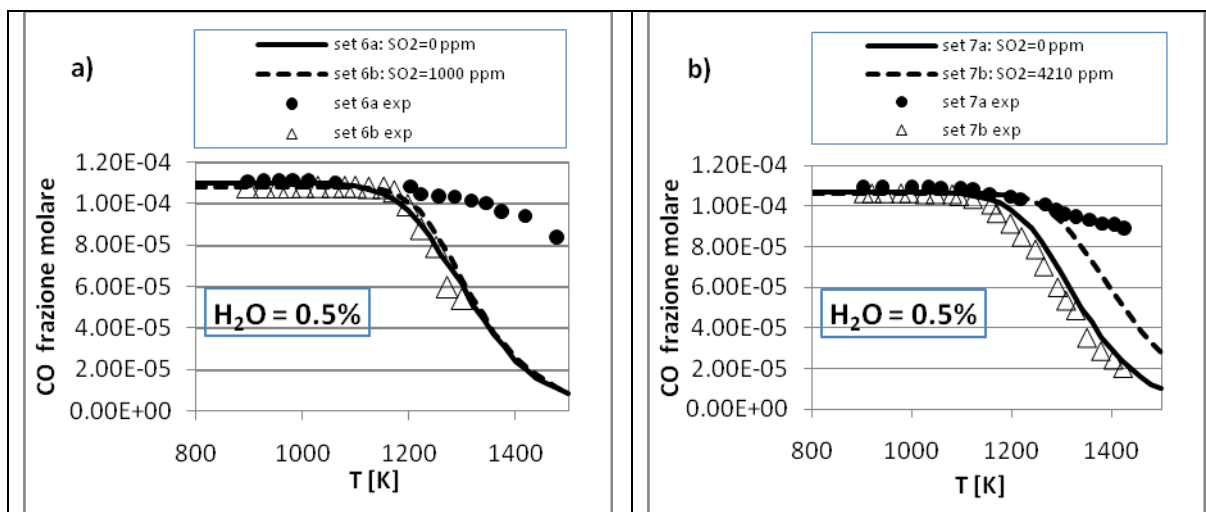


Figura 2.9 Confronto tra dati sperimentali (simboli) e risultati del modello (linee) per l'ossidazione del CO in un reattore PFR in **condizioni leggermente povere di combustibile**, in funzione della temperatura e del livello di SO₂ alimentato. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.3. : CO = 110 ppm, O₂ = 118 ppm, SO₂ = 0 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 198[\text{K}]/\text{T}$ (set 6a); CO = 108 ppm, O₂=115 ppm, SO₂= 1000 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 202[\text{K}]/\text{T}$ (set 6b), CO = 107 ppm, O₂ = 112 ppm, SO₂ = 0 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 201[\text{K}]/\text{T}$ (set 7a); CO = 106 ppm, O₂=110 ppm, SO₂=4210 ppm, H₂O = 0.4%, $\tau = 189[\text{K}]/\text{T}$ (set 7b).

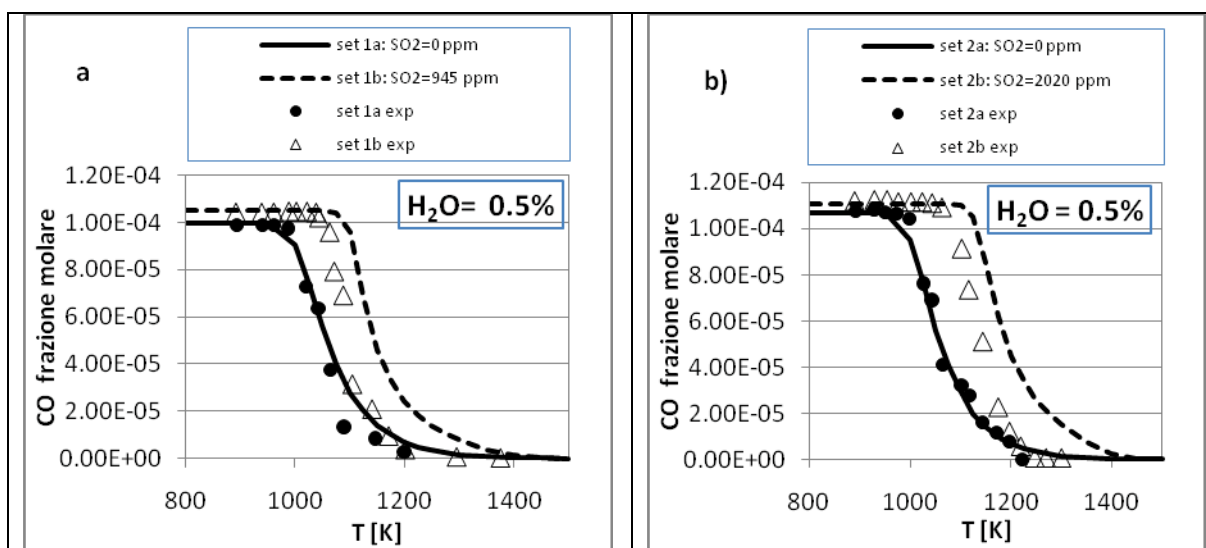
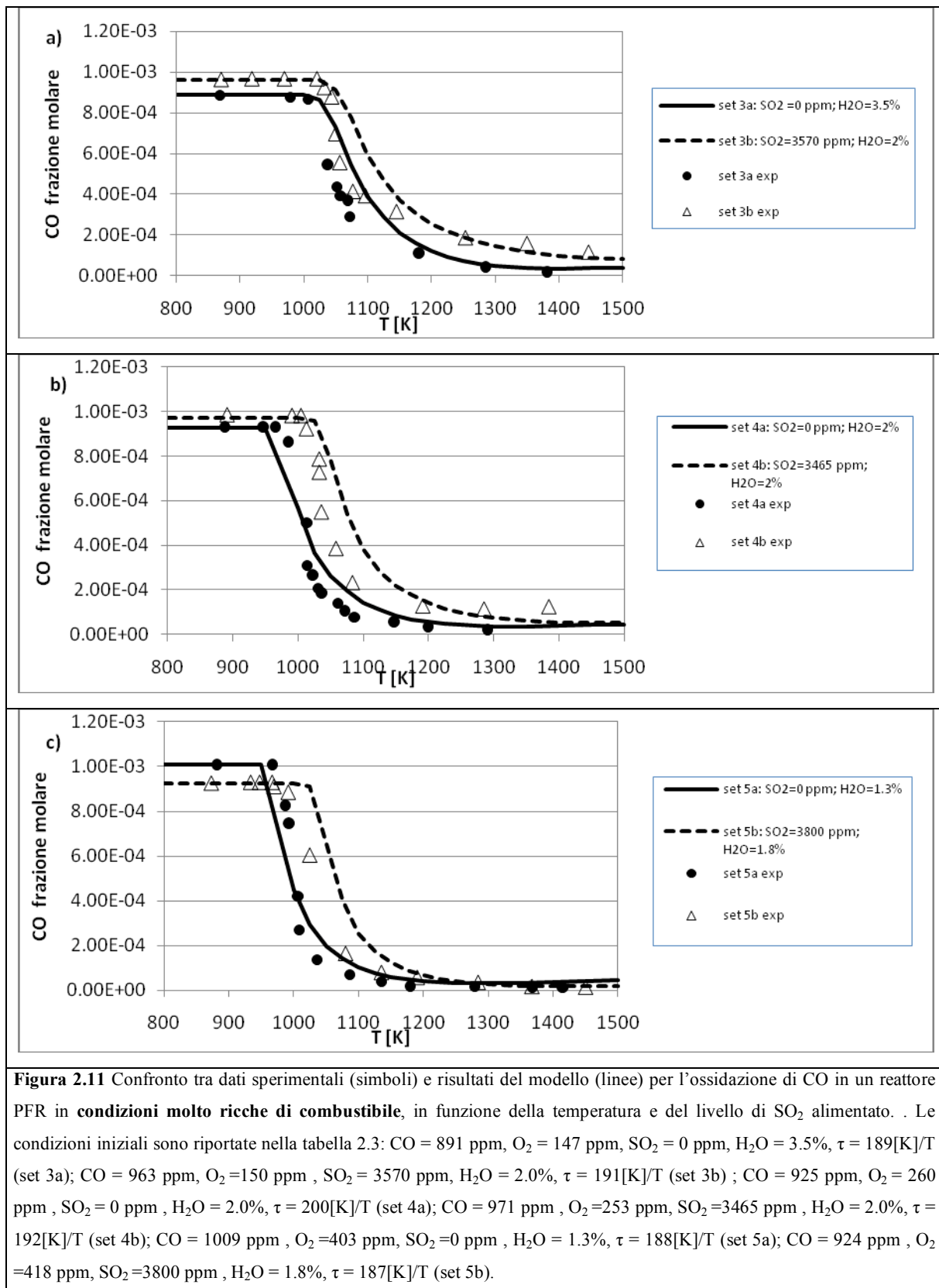


Figura 2.10 Confronto tra dati sperimentali (simboli) e risultati del modello (linee) per l'ossidazione di CO in un reattore PFR in **condizioni molto povere di combustibile**, in funzione della temperatura e del livello di SO₂ alimentato. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.3: CO = 110 ppm, O₂ = 96000 ppm, SO₂ = 0 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 198[\text{K}]/\text{T}$ (set 1a); CO = 105 ppm, O₂=100000 ppm, SO₂= 945 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 190[\text{K}]/\text{T}$ (set 1b), CO = 107 ppm, O₂ = 96500 ppm, SO₂ = 0 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 201[\text{K}]/\text{T}$ (set 2a); CO = 111 ppm, O₂=100000 ppm, SO₂=2020 ppm, H₂O = 0.5%, $\tau = 194[\text{K}]/\text{T}$ (set 2b).

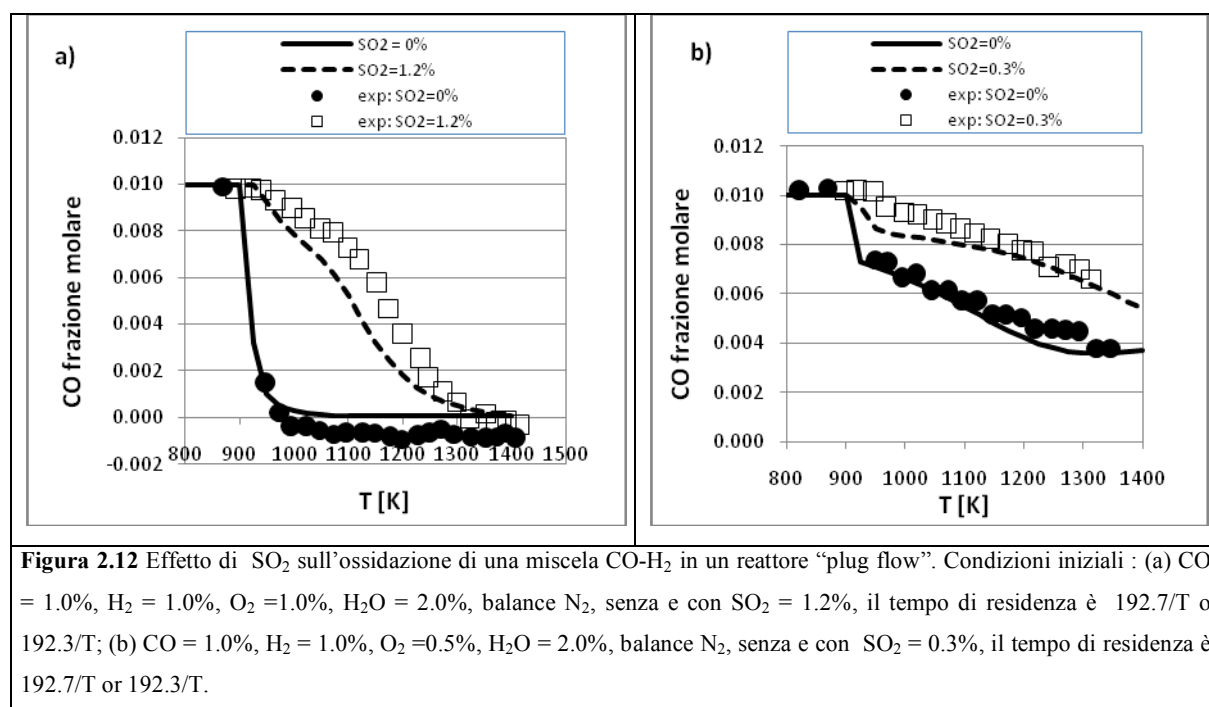
Le figure 2.11 a, b e c mostrano i risultati ottenuti nel caso di miscele molto ricche di combustibile:



2.4.1.3 Confronto con dati di Dagaut et al. (2003)

Nella figura 2.12 si mostrano i risultati degli esperimenti condotti in un reattore PFR per studiare l'effetto di SO₂ sull'ossidazione della miscela CO-H₂ nell'intervallo di temperatura 800-1400 K,

in condizioni stechiometriche e riducenti, in cui SO_2 è noto promuovere la ricombinazione di atomi H, inibendo l'ossidazione della miscela reagente, attraverso la sequenza di reazioni $\text{H} + \text{SO}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HOSO} + \text{M}$, $\text{HOSO} + \text{H} \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2$.



2.4.1.4. Confronto con dati di Glarborg et al. (2007)

Nel lavoro di *Glarborg et al.* (2007) è stato proposto un modello aggiornato che descriva l'interazione di SO_2 con il "pool di radicali", ritenuta più complessa di quella esposta nei lavori precedenti e che coinvolge HOSO, SO e, ad alte temperature, HSO, SH e S. A tal fine è stata condotta una serie di esperimenti in un reattore PFR per il sistema CO/H_2 , in presenza e assenza di SO_2 , per diverse stechiometrie di reazione. Le condizioni operative sono riportate nella tabella 2.4.

Tabella 2.4 Condizioni operative sperimentali

Figura	CO (%)	H_2 (%)	O_2 (%)	SO_2 (%)	H_2O (%)	Res. Time (s)
2.13a	1.0	1.0	1.0	0	2.0	$192/T$
	1.0	1.0	1.0	1.2	2.0	$192/T$
2.13b	1.0	1.0	0.5	0	2.0	$192/T$
	1.0	1.0	0.5	0.3	2.0	$192/T$

Nella figura 2.13 si mostra l'effetto di SO_2 sull'ossidazione di una miscela CO-H_2 in condizioni stechiometriche (figura 2.13a) e ricche di combustibile (figura 2.13b).

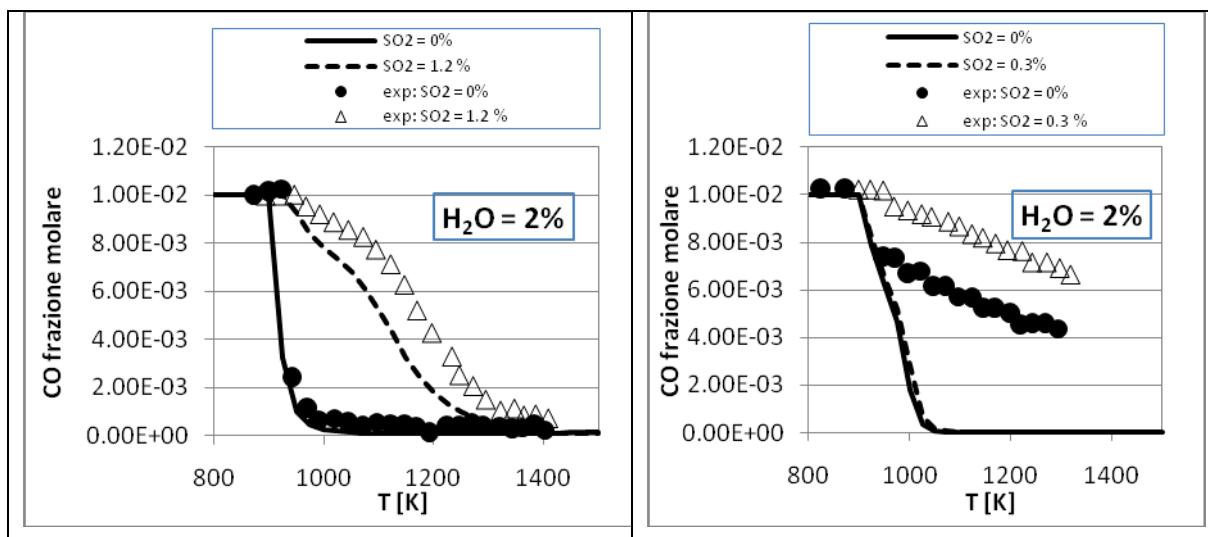


Figura 2.13. a) Effetto di SO₂ sull'ossidazione di una miscela CO-H₂ in **condizioni stechiometriche** in un reattore "plug flow". Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.4: 1.0% CO, 1.0% H₂, 1.0% O₂, 2.0% H₂O, balance N₂, senza e con 1.2% SO₂. Il tempo di residenza è 192[K]/T. b) Effetto di SO₂ sull'ossidazione di una miscela CO-H₂ in **condizioni ricche di combustibile** in un reattore "plug flow". Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.4: 1.0% CO, 1.0% H₂, 0.5% O₂, 2.0% H₂O, balance N₂, senza e con 0.3% SO₂. Il tempo di residenza è 192[K]/T.

Nella figura 2.14 si confrontano i risultati delle simulazioni con i dati sperimentali, ottenuti in condizioni ricche di combustibile con livelli di SO₂ simili a quelli della figura 2.13b, ma con CO anziché con la miscela CO/H₂ come combustibile e concentrazioni di combustibile e O₂ circa due ordini di grandezza minori. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.5:

Tabella 2.5 Condizioni operative sperimentali

Figura	Set	CO (ppm)	O ₂ (ppm)	SO ₂ (ppm)	H ₂ O (%)	Res. Time (s)
2.14	a	925	260	0	2.0	200/T
	b	971	253	3465	2.0	192/T

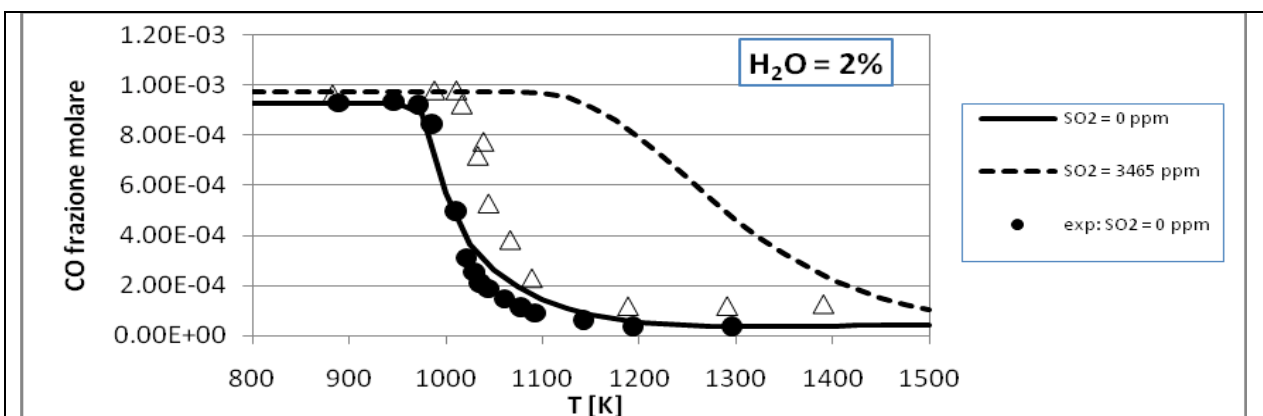


Figura 2.14 Effetto di SO₂ sull'ossidazione di CO in un reattore "plug flow". Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.5: 0 ppm SO₂: 925 ppm CO, 260 ppm O₂, 2.0% H₂O, balance N₂. $\tau = 200$ [K]/T. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.5: 3465 ppm SO₂: 971 ppm CO, 253 ppm O₂, 2.0% H₂O, balance N₂. $\tau = 192$ [K]/T.

2.4.2 Simulazioni reattore CSTR

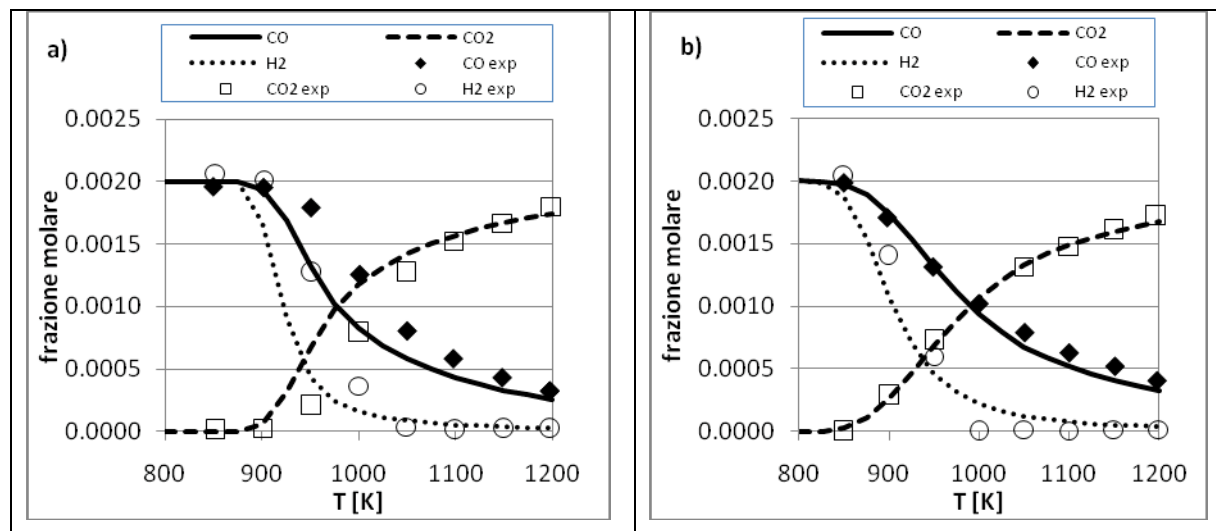
2.4.2.1 Confronto con dati di Dagaut et al. (2003)

Dagaut et al. (2003) hanno esposto i risultati del loro studio relativo agli effetti della presenza di NO e SO₂ sull'ossidazione di una miscela CO-H₂. Gli esperimenti sono stati condotti in uno "jet-stirred reactor" (JSR) a pressione atmosferica e per diversi valori del rapporto equivalente (0.1, 1 e 2), definito come $\phi = (\text{Fuel}\% / \text{O}_2\%) / (\text{Fuel}\% / \text{O}_2\%)_{\text{at } \phi=1}$, e per diverse concentrazioni iniziali di NO e SO₂ (0-5000 ppm). Gli esperimenti sono stati realizzati nell'intervallo di temperatura 800 - 1400 K, mantenendo fisso il tempo di residenza. Le condizioni sperimentali sono riportate nella tabella 2.6:

Tabella 2.6 Condizioni operative sperimentali

Figura	Set	CO(ppm)	H ₂ (ppm)	ϕ	NO (ppm)	SO ₂ (ppm)
2.15	a	2000	2000	0.1	0	0
	b	2000	2000	0.1	1000	0
	c	2000	2000	0.1	0	950
	d	2000	2000	0.1	1000	950
2.16	a	6500	6500	1.0	0	0
	b	6500	6500	1.0	950	0
	c	6500	6500	1.0	0	950
	d	6500	6500	1.0	950	950
	e	6500	6500	1.0	0	5000
2.17	a	6850	6850	2.0	0	0
	b	6850	6850	2.0	0	1000
	c	6850	6850	2.0	0	5000
	d	6850	6850	2.0	1000	0

I risultati ottenuti dagli esperimenti condotti nello JSR sono riportati nelle seguenti figure, insieme alle previsioni del modello. La concentrazione iniziale di CO e H₂ è identica e pari a 2000, 6500 e 6850 ppm. La concentrazione di NO è 0 o 950 ppm, mentre quella di SO₂ è 0, 950, 1000 o 5000 ppm. Il tempo di residenza è 120 ms.



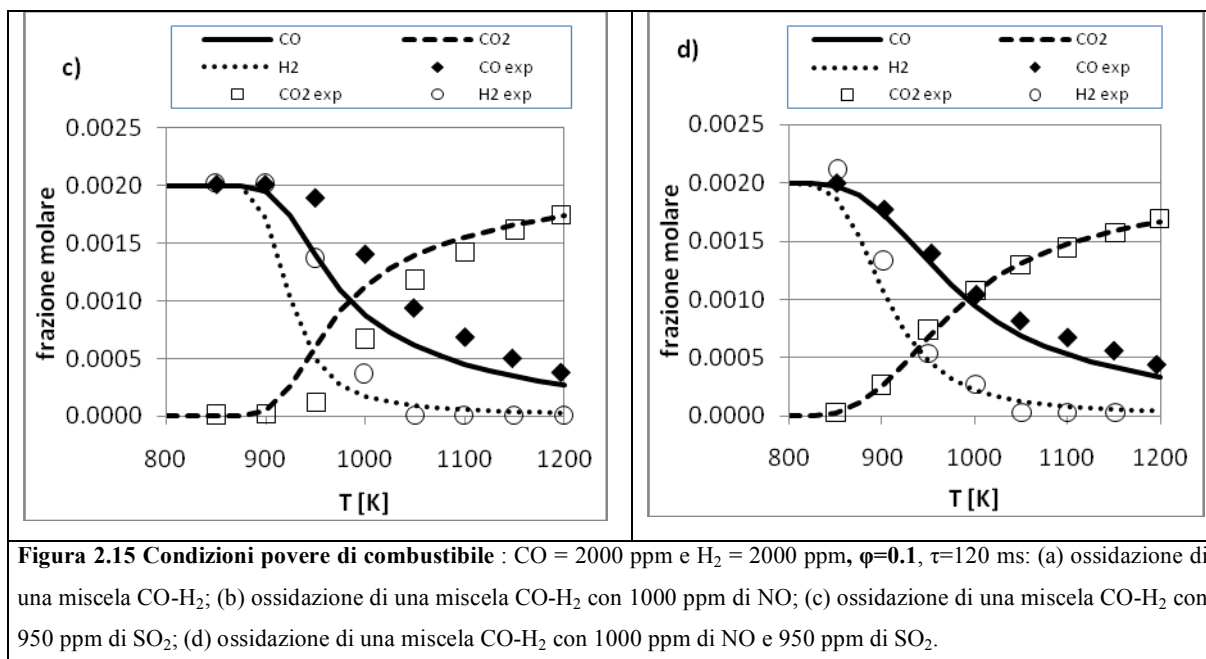
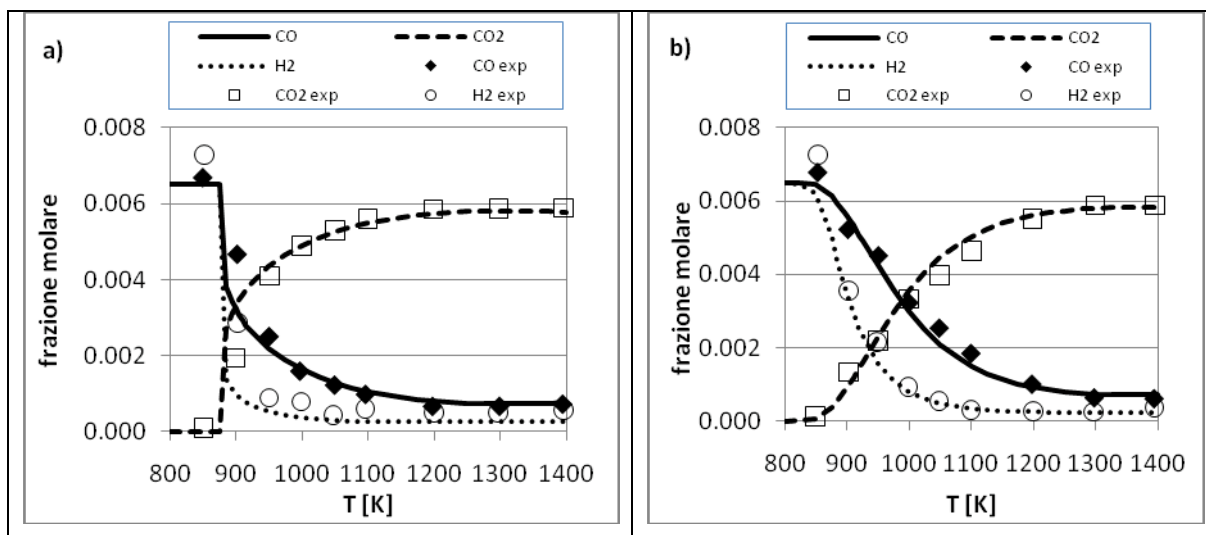
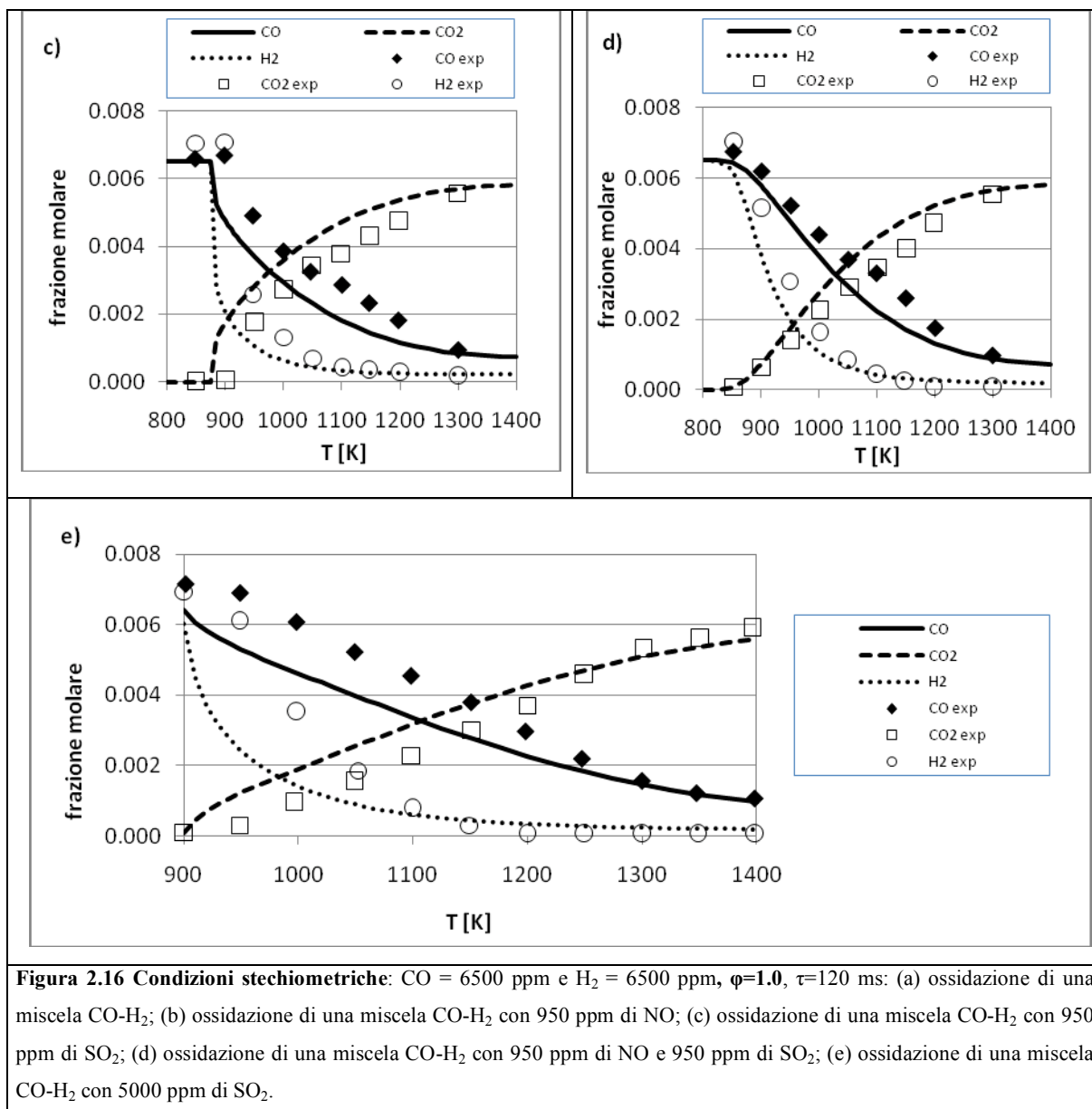


Figura 2.15 Condizioni povere di combustibile : CO = 2000 ppm e H₂ = 2000 ppm, φ=0.1, τ=120 ms: (a) ossidazione di una miscela CO-H₂; (b) ossidazione di una miscela CO-H₂ con 1000 ppm di NO; (c) ossidazione di una miscela CO-H₂ con 950 ppm di SO₂; (d) ossidazione di una miscela CO-H₂ con 1000 ppm di NO e 950 ppm di SO₂.

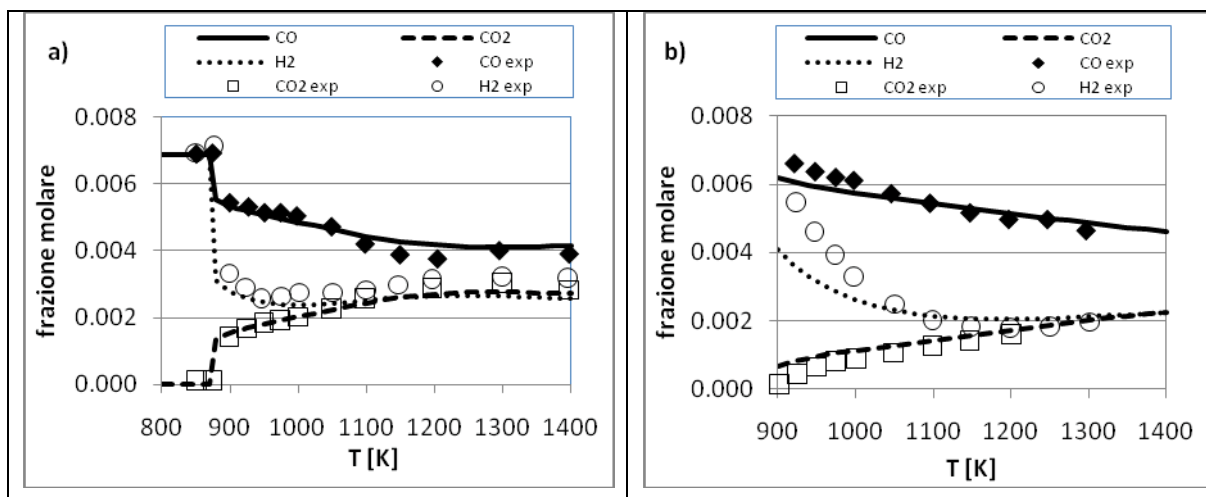
Nella figura 2.15 si mostrano gli effetti della presenza di NO e SO₂ sull'ossidazione di una miscela CO-H₂, i profili di concentrazione di CO, H₂ e CO₂ in condizioni povere di combustibile ed il confronto fra le simulazioni e i dati sperimentali.

Nella figura 2.16 si mostrano i profili di concentrazione di CO, H₂ e CO₂ in condizioni stechiometriche.





Nella figura 2.17 si mostrano i profili di concentrazione di CO, H₂ e CO₂ in condizioni ricche di combustibile.



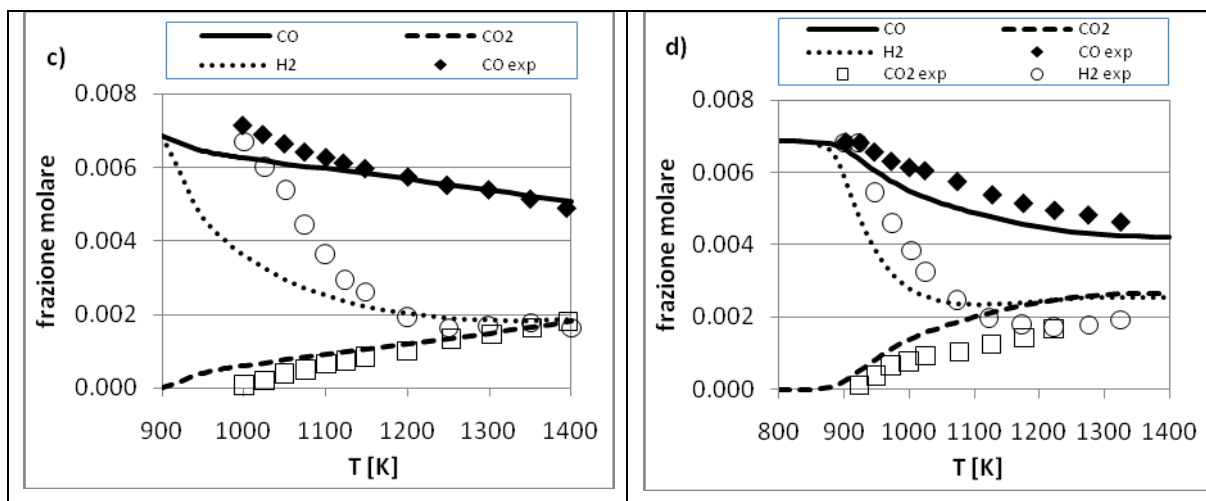


Figura 2.17 Condizioni ricche di combustibile : CO = 6850 ppm e H₂ = 6850 ppm, $\phi=2.0$, $\tau = 120$ ms: (a) ossidazione di una miscela CO-H₂; (b) ossidazione di una miscela CO-H₂ con 1000 ppm di SO₂; (c) ossidazione di una miscela CO-H₂ con 5000 ppm di SO₂; (d) ossidazione di una miscela CO-H₂ con 1000 ppm di NO.

La figura 2.18 mostra la capacità di riduzione di NO di una miscela CO-H₂, in funzione del rapporto equivalente.

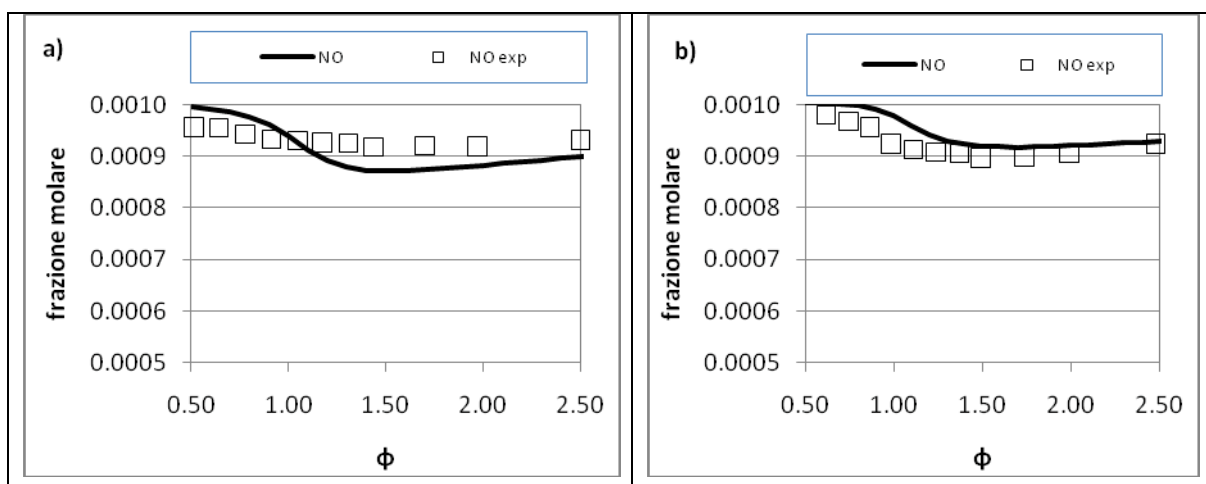


Figura 2.18 Riduzione di NO da parte di una miscela CO-H₂, in funzione del rapporto equivalente. Condizioni: a) 1100 K, 1000 ppm di NO, $\tau = 0.12$ s, 6500 ppm di H₂ e 6500 ppm di CO; (b) 1400 K, 1000 ppm di NO, $\tau = 0.12$ s, 6500 ppm di H₂ e 6500 ppm di CO.

2.4.2.2. Confronto con dati di Dagaut et al., Fuel 82 (2003)

Di recente l'attenzione verso i "reburn fuels" si è concentrata sulle biomasse, perché considerate "CO₂ neutral fuel", in quanto la CO₂ emessa non rappresenta un incremento dell'anidride carbonica presente nell'ambiente, ma è la medesima che le piante hanno prima assorbito per svilupparsi e che, alla morte di esse, tornerebbe nell'atmosfera attraverso i normali processi degradativi della sostanza organica. L'utilizzo delle biomasse da un lato accelera, quindi, il ritorno della CO₂ in atmosfera, rendendola nuovamente disponibile alle piante, dall'altro introduce problemi dovuti alla presenza di zolfo chimicamente legato nel combustibile. La combustione di

biomasse produce CO e H₂ e piccole quantità di idrocarburi leggeri (metano, etilene e acetilene) ad alte temperature, mentre per T <900 °C la frazione di questi idrocarburi diventa importante. Sebbene CO e H₂ abbiano una limitata capacità di riduzione di NO (come si osserva dai risultati presentati nei grafici precedenti), la miscela di idrocarburi formata è molto efficiente per questo scopo. Nell'articolo [11] sono stati esposti i risultati ottenuti da esperimenti condotti in uno JSR per studiare la riduzione di NO da parte di una miscela di metano, etilene e acetilene, e l'effetto dell'aggiunta di SO₂ al processo.

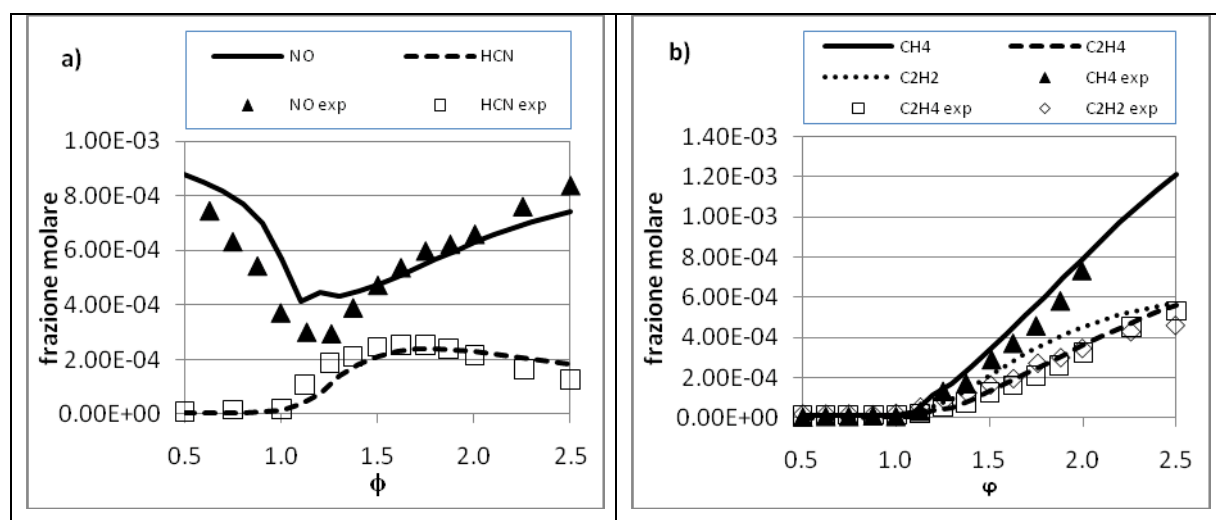
Gli esperimenti sono stati realizzati a pressione atmosferica, nell' intervallo di temperatura 800-1400 K e in condizioni di composizione simili a quelle che si hanno nella zona di "reburning".

La figura 2.18 mostra i risultati dello studio della riduzione di NO in funzione del rapporto equivalente, che varia da 0.5 a 2.5, per una temperatura assegnata e per una miscela metano-etilene-acetilene 4:2:1. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.7:

Tabella 2.7 Condizioni sperimentali

Figura	Set	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₂ H ₂ (ppm)	NO (ppm)	SO ₂ (ppm)	T (K)
2.18	a,b	2400	1200	600	1000	0	1300
	c,d	2400	1200	600	1000	1000	1300
	e,f	2400	1200	600 <td>1000</td> <td>0</td> <td>1400</td>	1000	0	1400
	g,h	2400	1200	600	1000	1000	1400

Nelle figure che seguono si riportano i risultati dello studio della riduzione di NO in funzione del rapporto equivalente, che varia da 0.5 a 2.5, per una temperatura assegnata.



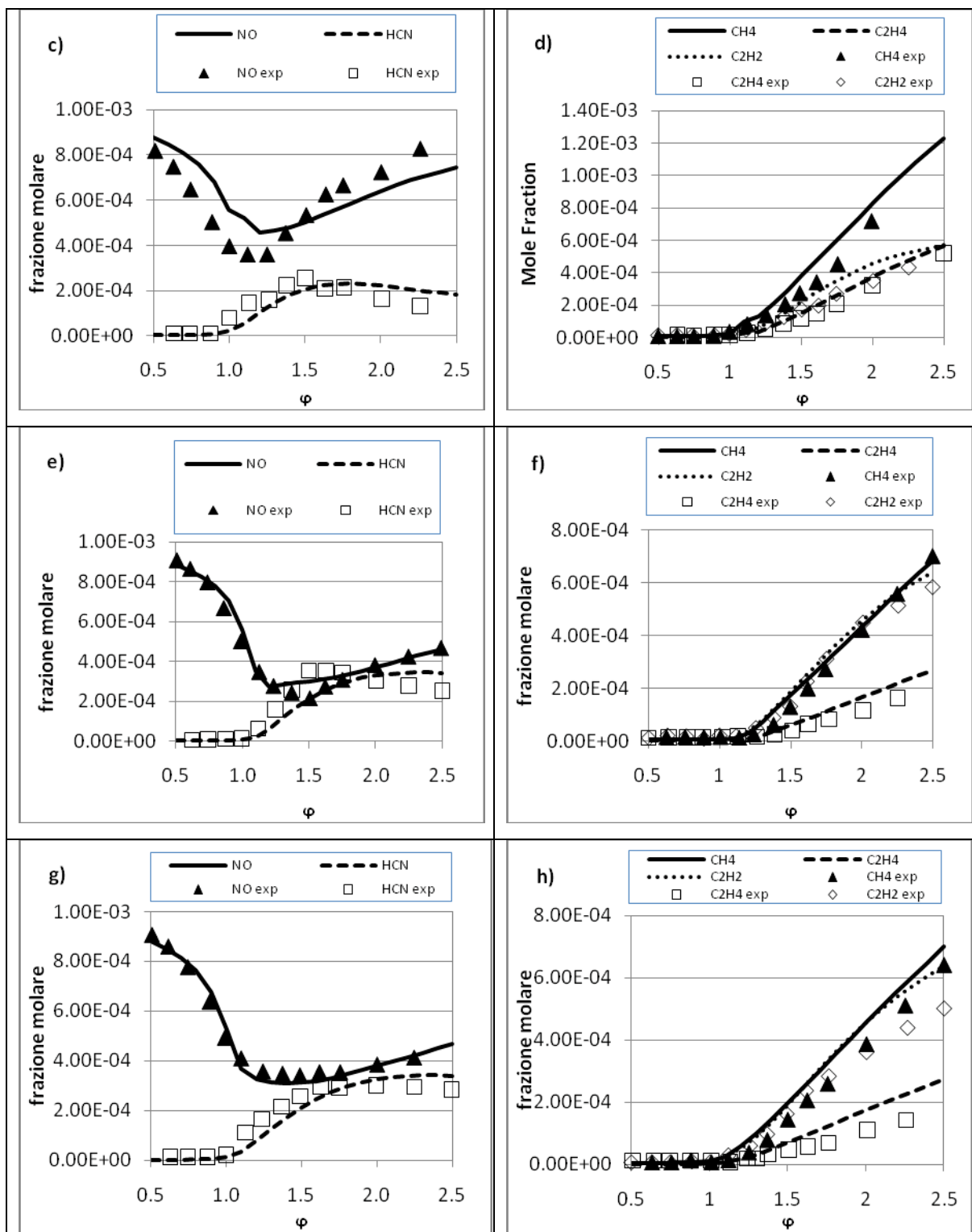


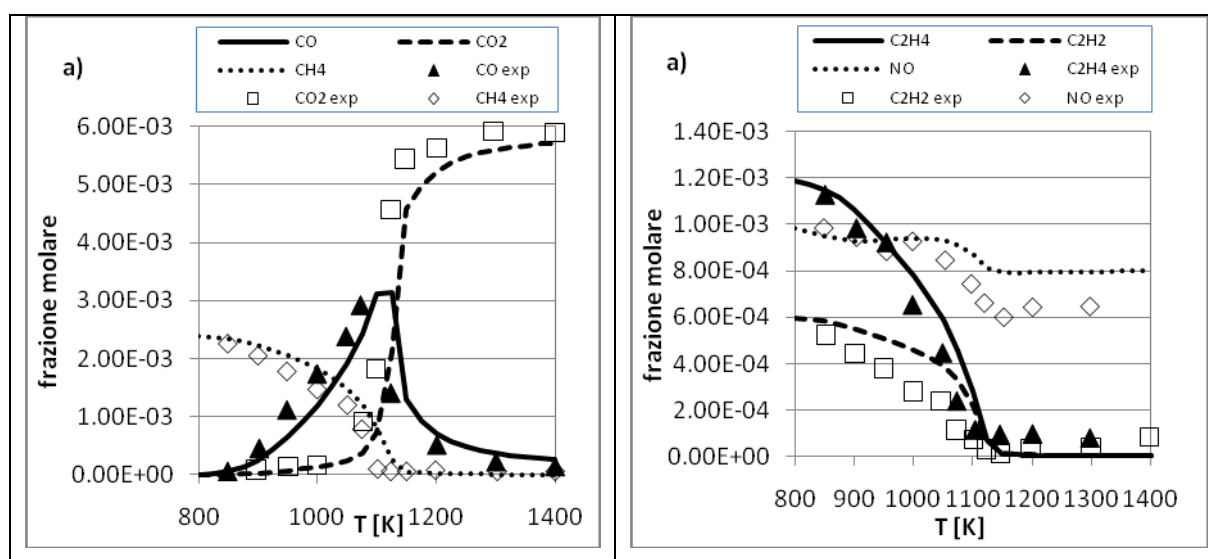
Figura 2.18 Effetto del rapporto di equivalenza sulla riduzione di 1000 ppm di NO da parte di una miscela composta da 2400 ppm di metano, 1200 ppm di etilene e 600 ppm di acetilene a 1 atm e $\tau=0.12$ s. Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.7: (a) e (b) a 1300 K senza SO_2 ; (c) e (d) a 1300 K con 1000 ppm di SO_2 ; (e) e (f) a 1400 K senza SO_2 ; (g) e (h) a 1400 K con 1000 ppm di SO_2 .

Nelle figure che seguono si mostra l'effetto della temperatura sulla riduzione di 1000 ppm di NO, nell'intervallo 900-1400 K per diversi rapporti di equivalenza ($\phi=0.75$ nella figura 2.19, $\phi=1$

nella figura 2.20 e $\phi = 1.25$ nella figura 2.21) per una miscela metano- etilene-acetilene 4:2:1. Le figure 2.19a, 2.20a e 2.21b presentano i risultati in assenza di SO_2 , mentre le figure 2.19b, 2.20b e 2.21c presentano lo stesso effetto con 1000 ppm di SO_2 . Le condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.8.

Tabella 2.8 Condizioni sperimentali

Figura	Set	$\text{CH}_4(\text{ppm})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{ppm})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{ppm})$	ϕ	$\text{NO}(\text{ppm})$	$\text{SO}_2(\text{ppm})$	Res.Time (s)
2.19	a	2400	1200	600	0.75	1000	0	0.12
	b	2400	1200	600	0.75	1000	1000	0.12
2.20	a	2400	1200	600	1.0	1000	0	0.12
	b	2400	1200	600	1.0	1000	1000	0.12
2.21	a	2400	1200	600	1.25	0	0	0.12
	b	2400	1200	600	1.25	1000	0	0.12
	c	2400	1200	600	1.25	1000	1000	0.12



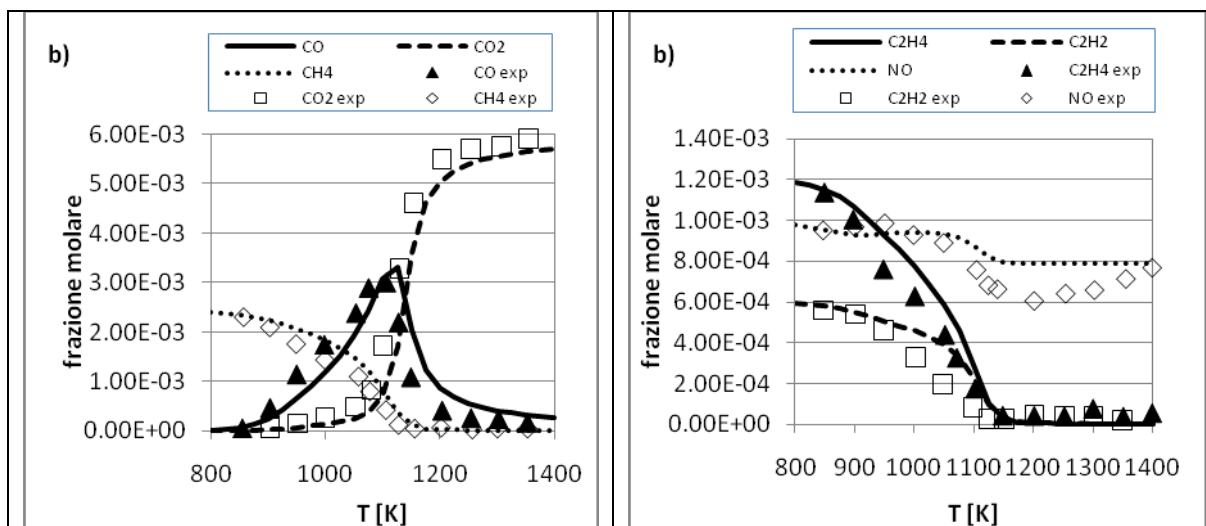


Figura 2.19 Effetto della temperatura sulla riduzione di 1000 ppm di NO da parte di una miscela composta da 2400 ppm di metano, 1200 ppm di etilene e 600 ppm di acetilene a 1 atm , $\phi = 0.75$ (13200 ppm di O_2) e $\tau=0.12$ s; (a) senza SO_2 (b) con 1000 ppm di SO_2 .

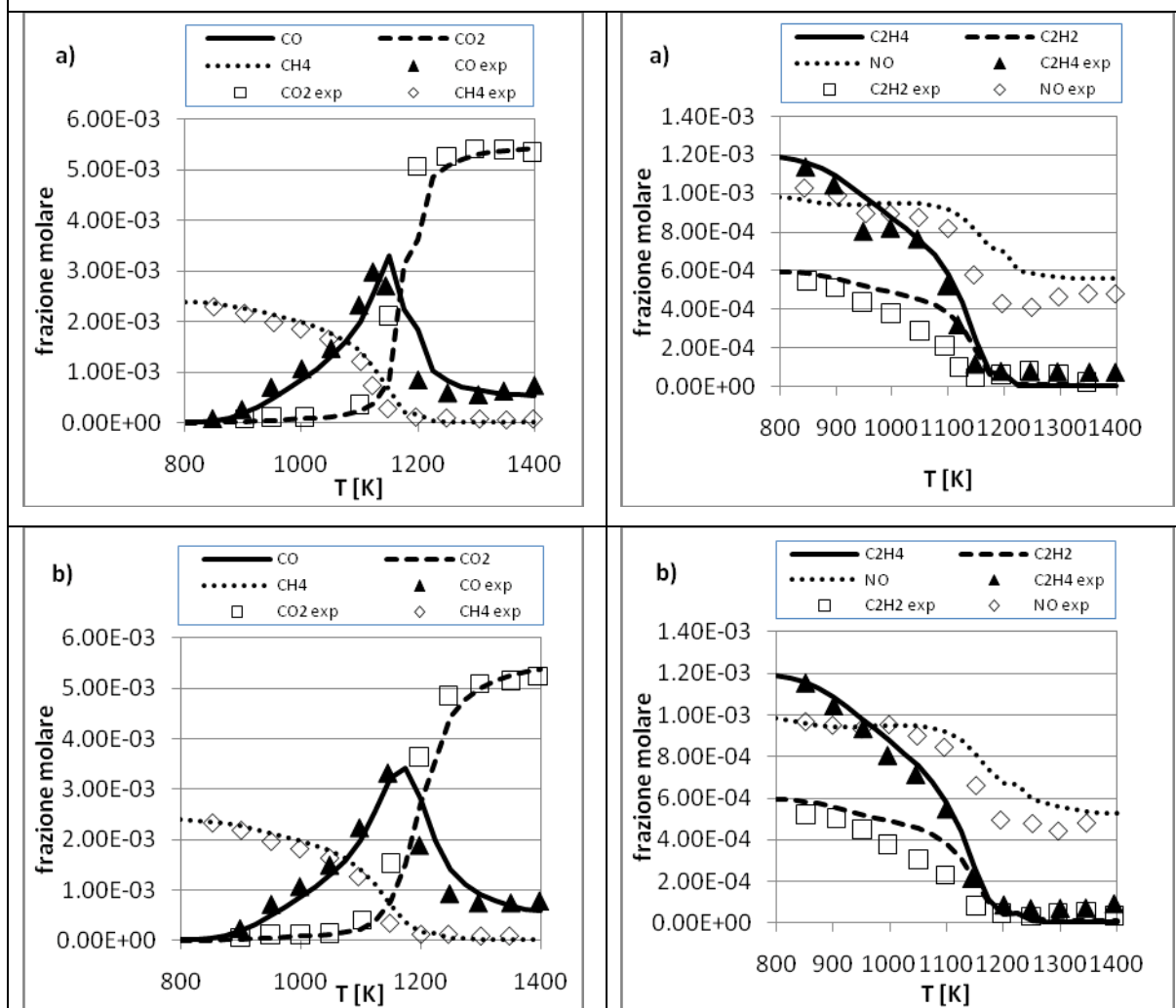


Figura 2.20 Effetto della temperatura sulla riduzione di 1000 ppm di NO da parte di una miscela composta da 2400 ppm di metano, 1200 ppm di etilene and 600 ppm di acetilene a 1 atm , $\phi = 1.0$ (9900 ppm di O_2) e $\tau = 0.12$ s. condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.8: (a) senza SO_2 (b) con 1000 ppm di SO_2 .

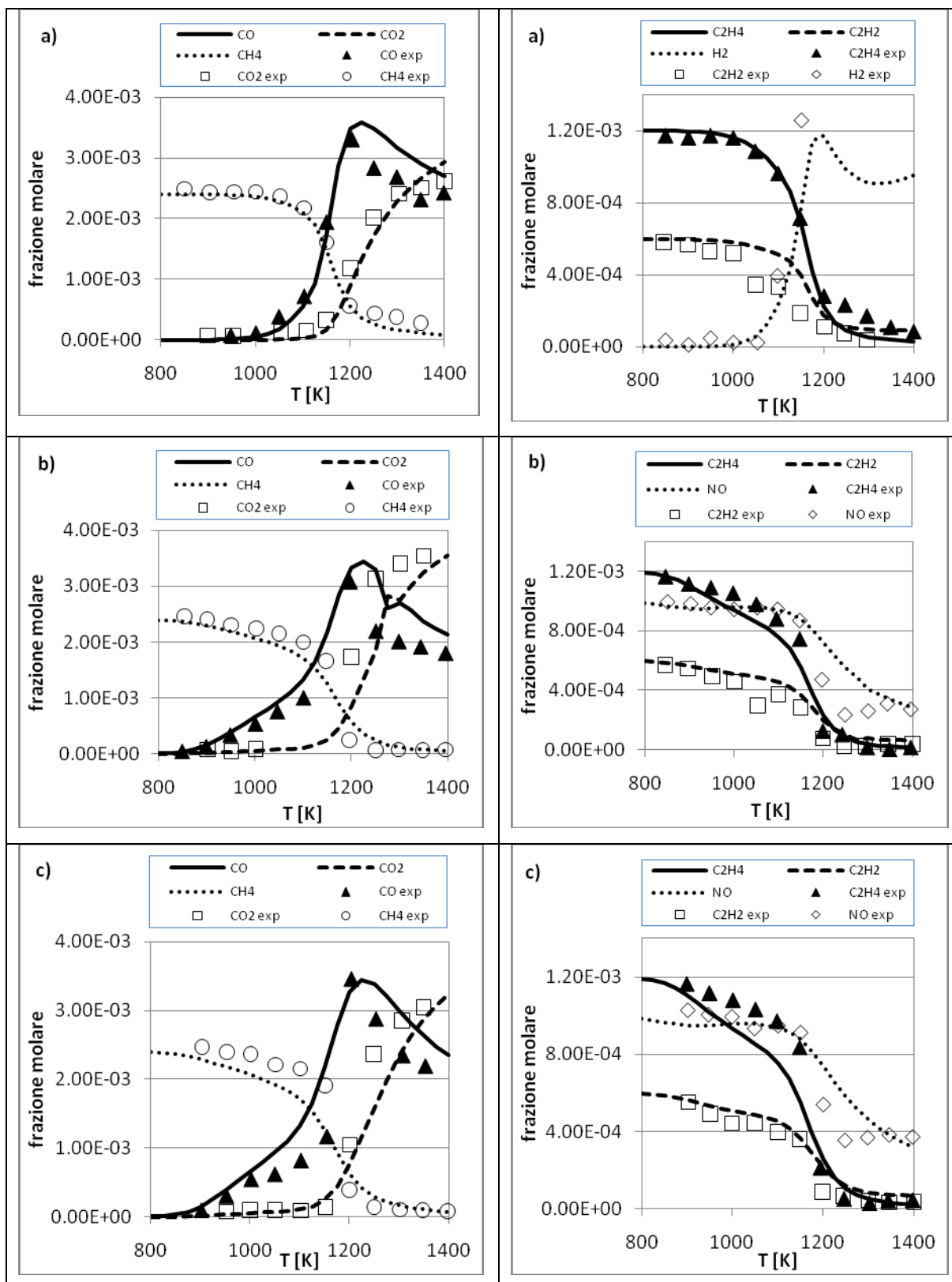


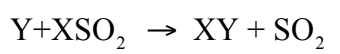
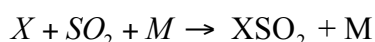
Figura 2.21 Effetto della temperatura sull'ossidazione di una miscela composta da 2400 ppm di metano, 1200 ppm di etilene e 600 ppm di acetilene a 1 atm, $\phi = 1.25$ (7920 ppm di O_2) e $\tau = 0.12$ s. condizioni iniziali sono riportate nella tabella 2.8: (a) senza aggiunta di SO_2 o NO ; (b) riduzione di 1000 ppm di NO ; (c) riduzione di 1000 ppm di NO con 1000 ppm di SO_2 .

2.5 Analisi dei risultati

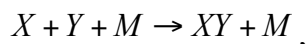
2.5.1. Ossidazione del CO

2.5.1.1. Effetto dell'SO₂ sull'ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua, senza NO

Nel lavoro di *Glarborg et al.* (1996) è stato studiato l'effetto dell'SO₂ sull'ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua, con e senza NO. Nella figura 2.22 si osserva che la presenza di SO₂ inibisce l'ossidazione, spostando la temperatura di ignizione verso valori più elevati di circa 40-50 K. In queste condizioni SO₂ agisce come catalizzatore della ricombinazione dei "main chain carriers" e, dunque, come inibitore dell'ossidazione, e tale azione può essere schematizzata attraverso la sequenza di reazioni:



che corrisponde alla seguente reazione globale:



dove X e Y possono essere radicali H, O e OH.

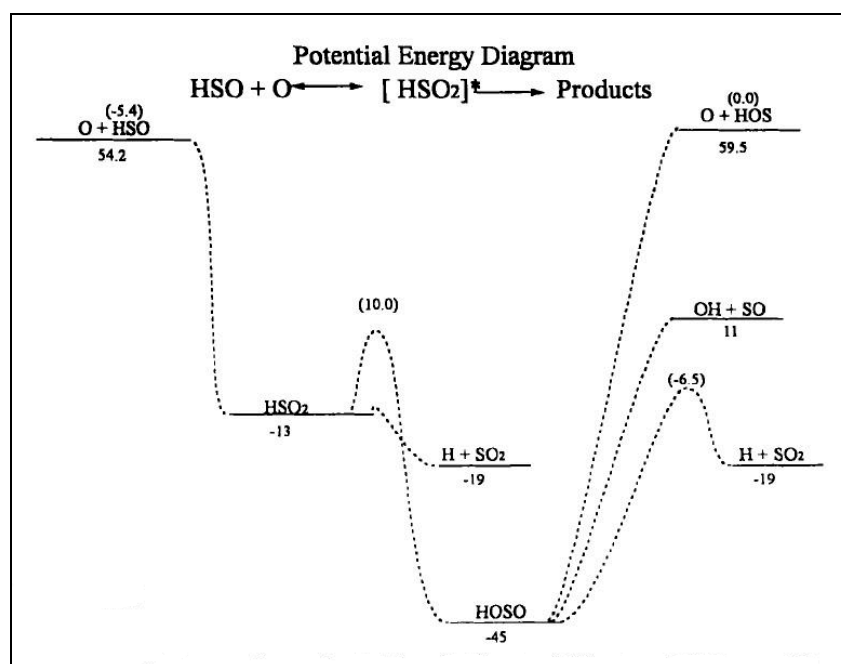


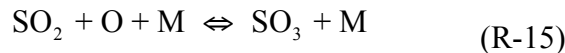
Figura 2.22 Diagramma dell'energia potenziale per le reazioni H + SO₂, O + HSO e OH + SO. Unità di misura: kcal/mol.

La ricombinazione di SO₂ con atomi H è ritenuta dominante, come reazione di rimozione di radicali, in condizioni ricche di combustibile (diverse, quindi, da quelle relative al caso considerato in figura 2.1). Può avvenire attraverso le seguenti reazioni:



Dal diagramma dell'energia potenziale, riportato nella figura 4.1, si evince che, delle due reazioni di ricombinazione con atomi H, quella più importante è la reazione che porta alla formazione di HOSO, più stabile di HSO₂.

La ricombinazione di SO₂ con atomi O avviene secondo la seguente reazione "spin forbidden":



La figura 2.23 tratta da [2] mostra un andamento a massimo del logaritmo della costante cinetica di reazione in funzione del reciproco della temperatura: a basse temperature la velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura (la reazione ha un'energia di attivazione positiva in queste condizioni), mentre ad alte temperature la velocità di reazione diminuisce con la temperatura:

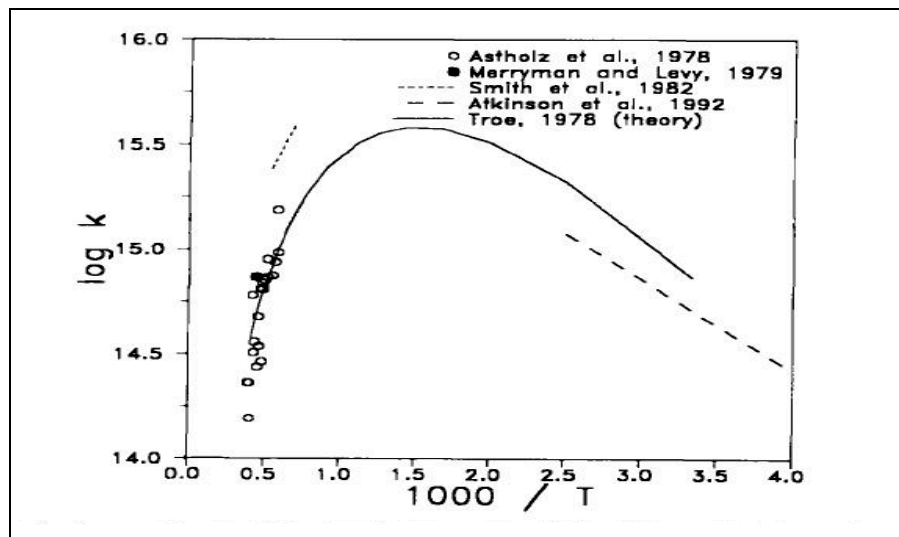


Figura 2.23 "Arrhenius plot" per la reazione SO+O+M. Le unità di misura sono K, mol,cm³ e sec. I simboli rappresentano i dati sperimentali e le linee le proposte esistenti in letteratura, rif. [Astholz et al., 1979].

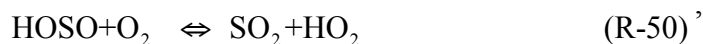
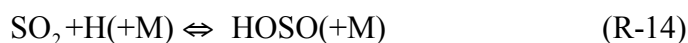
È stata ipotizzata l'esistenza di una barriera di attivazione necessaria per formare una molecola di SO₃^{*} in uno stato eccitato, che è stabilizzata a bassa T, ma è meno stabile ad alta T e fa retrocedere la reazione a SO₂ e O.

La ricombinazione di SO₂ con radicali OH avviene secondo la seguente reazione:

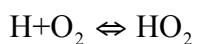


L'interazione di SO₂ con i tre radicali H, O e OH può procedere attraverso tre meccanismi, denominati "ciclo-H", "ciclo-OH" e "ciclo-O", come schematizzato in figura 2.24.

- Il “ciclo-H” prevede la seguente sequenza di reazioni:



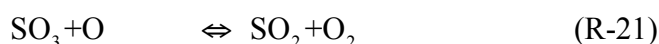
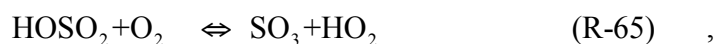
che corrisponde alla seguente reazione globale:



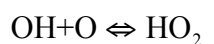
Il “*rate limiting step*” nel ciclo considerato è la combinazione di H con SO₂ (R-14). HOSO, una volta formato, è rapidamente convertito in SO₂ attraverso la reazione veloce con O₂ (R-50). Nelle condizioni considerate di miscela povera di combustibile e, quindi, alte concentrazioni di O₂, sono, infatti, trascurabili la dissociazione di HOSO (-R-14) e le sue reazioni con i radicali H (R-48) e OH (R-49), a dare rispettivamente SO e SO₂.

A causa del significativo eccesso di O₂ che si ha in condizioni povere di combustibile, la concentrazione di atomi H è bassa e il “ciclo-H” risulta di importanza secondaria.

- Il “ciclo-OH” si articola in tre reazioni:

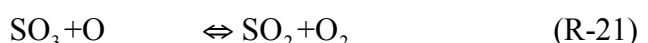
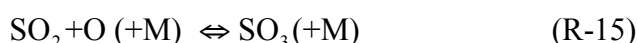


che corrispondono alla seguente reazione globale:

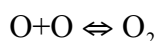


L’importanza di questo ciclo è legata al destino di HOSO₂, attraverso la competizione tra la dissociazione (-R-17) e la reazione con O₂ (R-65). La reazione di SO₂ con OH raggiunge rapidamente l’equilibrio, e la velocità di dissociazione è controllata dalla stabilità di HOSO₂. Con il calore di formazione adottato da Glarborg et al. per HOSO₂ ($\Delta H_{\text{of},298} = -93.5$ kcal/mol), si prevede che HOSO₂ dissocia velocemente: tipicamente, infatti, solo l’1% del consumo di HOSO₂ avviene attraverso reazione con O₂. Per questo motivo, il “ciclo-OH” risulta poco competitivo, nonostante l’alta concentrazione di radicali OH.

- Il “ciclo-O” comprende le seguenti reazioni:



che corrispondono alla ricombinazione di atomi O:



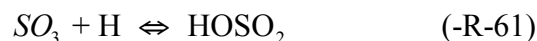
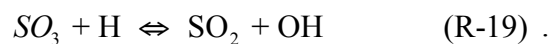
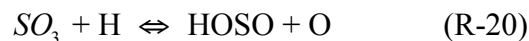
L’effetto di inibizione sull’ossidazione del CO osservato nella figura 2.1 viene, quindi, spiegato assumendo che SO₂ reagisca con O a dare SO₃ attraverso il “ciclo O”, riducendo, dunque, la

concentrazione di radicali e la reattività del sistema. L'importanza del "ciclo-O" è confermata dall'analisi di sensitività riportata nella figura 2.2, dalla quale si evince che l'aumento (barre rosse) della concentrazione di CO (che si verifica in caso di inibizione della sua ossidazione) è molto influenzato da perturbazioni introdotte sulla velocità di reazione della (R-15). La maggiore importanza rispetto agli altri cicli spiegherebbe perché l'effetto risulta meno evidente per alte concentrazioni di vapor d'acqua (figura 2.1b): in tali condizioni la concentrazione di radicali O diminuisce per la reazione $O + H_2O \leftrightarrow OH + OH$ e l'inibizione dovuta a SO_2 risulta minore.

La figura 2.3 mostra la frazione di SO_2 che si converte in SO_3 . Il modello riproduce qualitativamente l'andamento del rapporto $SO_3/SO_{2,alimentato}$, ma ad elevata temperatura sottostima la concentrazione di SO_3 . La conversione di SO_2 a SO_3 appare diminuire all'aumentare della concentrazione di vapor d'acqua: per l'1% di H_2O (figura 2.3a), l' SO_3 raggiunge un livello corrispondente a circa il 4% (dati sperimentali) dell' SO_2 contenuto nella miscela reagente, mentre il rapporto $SO_3/SO_{2,alimentato}$ si mantiene sotto il 2.5% per una concentrazione di H_2O del 9%.

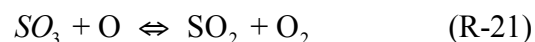
SO_3 viene consumato in reazioni :

- con H, dando luogo alla formazione di diversi prodotti:



Delle reazioni riportate, solo quella a dare SO_2 è significativa nelle condizioni considerate (l'analisi di sensitività, riportata nella figura 2.2, mostra che l' SO_3 è molto sensitivo a perturbazioni introdotte sulla costante di velocità della R-19).

- con O:



- con HO_2 :



La quantità di SO_3 emesso è controllata dalla competizione tra le reazioni che lo formano e quelle che lo consumano. La principale fonte di SO_3 è il ciclo SO_2+O+M (dall'analisi di sensitività riportata nella figura 2.4 risulta, infatti, che la formazione di SO_3 è molto influenzata da variazioni della costante di velocità della R-15). In *Glarborg et al.* (1996) si afferma che la reazione $SO_2+OH(+M)\leftrightarrow HOSO_2(+M)$ (R-17) riveste scarsa importanza, per la velocità con cui procede la dissociazione di $HOSO_2$. L'analisi di sensitività mostrata nella figura 2.4 rivela, invece, che il "ciclo-OH" ha un effetto significativo, soprattutto nella formazione di SO_3 . Il consumo di SO_3 è dovuto principalmente alla reazione con O (la possibile reazione con H è di minore importanza per

il significativo eccesso di ossigeno che si ha nelle condizioni considerate, povere di combustibile). La concentrazione di SO₃ è, dunque, determinata dalla competizione tra la reazione SO₂+O+M, SO₂+OH(+M) e la reazione SO₃+O.

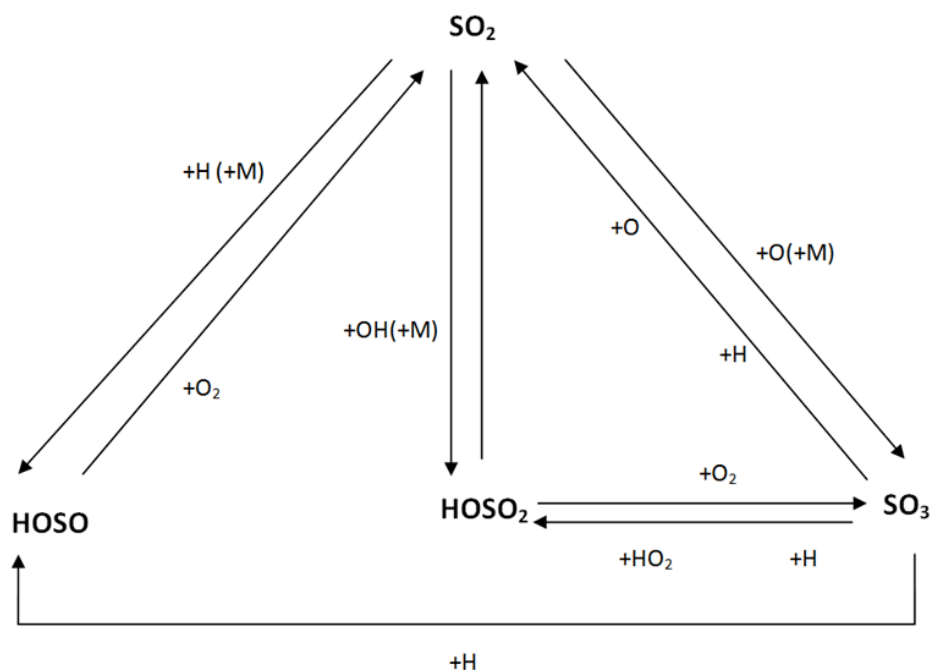
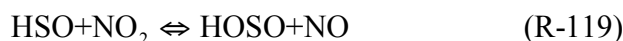


Figura 2.24 Schema relativo ai meccanismi di ricombinazione dei radicali in presenza di SO₂.

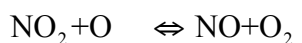
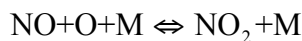
2.5.1.2. Effetto dell'SO₂ sull'ossidazione del CO in presenza di vapor d'acqua, con NO

Le figure 2.5 e 2.6 mostrano l'effetto di 100 e 1400 ppm di NO sull'ossidazione del CO, al variare della temperatura e della concentrazione di SO₂ e H₂O. L'azione di NO può essere attribuita sia all'interazione diretta di NO/NO₂ con le specie solforate, sia alle modifiche che NO determina nella composizione del "pool" di radicali.

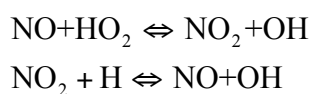
Le principali reazioni di interazione fra NO_x e SO_x:



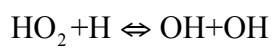
Hanno tuttavia un ruolo marginale in queste condizioni sia perché sono lente, sia perché i reagenti sono presenti solo in piccole quantità. L'azione di NO si spiega, allora, con le modifiche che esso determina nella composizione del "pool" di radicali. NO può intervenire, infatti, nel "ciclo O" – il più importante tra i tre meccanismi di ricombinazione di radicali da parte di SO₂ nelle condizioni considerate - andando a competere con SO₂ per O attraverso la sequenza:



Dalla figura 2.5 si osserva che, quando NO è presente in basse concentrazioni (set 7 nella figura 2.5a e set 9 nella figura 2.5b), esso promuove il consumo del CO nell'intervallo di temperatura 900-1100 K, attraverso la seguente sequenza di reazioni:

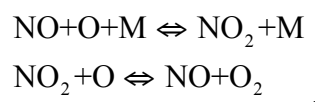


che corrisponde alla seguente reazione globale:



ovvero ad una conversione del radicale HO₂, scarsamente reattivo, in due radicali OH, altamente reattivi.

In concentrazioni più elevate (set 11 nella figura 2.6a e set 13 nella figura 2.6b), NO può catalizzare la ricombinazione di radicali, inibendo l'ossidazione del CO, con un meccanismo simile a quello osservato nel caso della sola presenza di SO₂. La sequenza di reazioni più importante nelle condizioni considerate di eccesso di O₂ è la seguente:



che consiste in una ricombinazione di radicali O in O₂. Una maggiore concentrazione di H₂O (figura 2.6b), tuttavia, riduce l'effetto inibitore dovuto a NO e SO₂, promuovendo l'ossidazione del CO anche in presenza di tali specie chimiche, attraverso la produzione del radicale OH, che aumenta la reattività del sistema.

Reazioni che contengono specie come HONO possono, inoltre, avere un effetto significativo. Per basse concentrazioni di NO (figura 2.3), l'analisi di sensitività riportata nella figura 2.5 mostra che, per una concentrazione di H₂O dell'1% e in assenza di SO₂ (set 7), anche la reazione HONO+OH↔NO₂+H₂O gioca un ruolo importante nell'ossidazione del CO.

Nella figura 2.8 viene mostrato l'effetto della presenza di NO sulla formazione di SO₃ nelle condizioni delle figure 2.5 e 2.6. Si osserva che la presenza di NO influenza sia la temperatura di regime di SO₃ che il livello di concentrazione massimo raggiunto.

Per concentrazioni di vapor d'acqua dell'1% (figura 2.8a) la formazione di SO₃ inizia a temperature più basse di quelle a cui ha inizio nel caso di assenza di NO (figura 2.2a), ma il livello di concentrazione massimo raggiunto è approssimativamente lo stesso (circa il 4% dell' SO₂ alimentato). Per concentrazioni di H₂O maggiori (figura 2.8b) e alte concentrazioni di NO, la concentrazione di SO₃ aumenta notevolmente (set 14) rispetto al caso in cui NO è presente in concentrazioni minori (set 10). L'andamento è riprodotto in modo soddisfacente dal modello, confermando la validità del meccanismo proposto: NO influenza la formazione di SO₃, in parte spostando la temperatura a cui ha inizio l'ossidazione del CO verso valori più bassi (come

conseguenza della conversione di radicali meno attivi, come HO₂, in radicali più attivi, come OH), estendendo così il campo di temperatura disponibile per una significativa formazione di SO₃, ed in parte entrando in competizione con SO₂ per radicali che rimuovono SO₃, come il radicale HO₂ per T=900-1100 K, e il radicale O per temperature più elevate (figura 2.24).

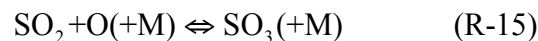
2.5.1.3. Effetto promotore e inibitore dell'SO₂ nell'ossidazione del CO

Nell'articolo di *Glarborg et al.* (2001) è stata studiata l'interazione di SO₂ con il "pool" di radicali esistente in un sistema CO/O₂/H₂O/SO₂, diluito in N₂. È stato osservato che SO₂ può inibire o promuovere l'ossidazione della miscela reagente, a seconda della stechiometria di reazione.

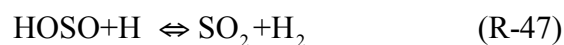
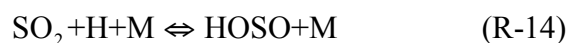
Dai dati sperimentali della figura 2.9 risulta che in condizioni leggermente povere di combustibile ($\phi \approx 0.5$) la presenza di SO₂ promuove l'ossidazione del CO. Il modello non descrive questo effetto, continuando a prevedere un effetto inibitore dovuto a SO₂.

Se la miscela è più magra (figura 2.10) o più ricca (figura 2.11) di quella oggetto degli esperimenti che hanno prodotto i risultati mostrati nella figura 2.9, SO₂ torna a inibire l'ossidazione del CO.

In condizioni molto povere di combustibile, l'alto rapporto O₂/H₂O fa sì che O sia il più importante portatore di catena. I dati sono in buon accordo con i risultati riportati nell'articolo di *Glarborg et al.* (1996). L'inibizione di SO₂ sull'ossidazione del CO può essere attribuita alla ricombinazione di atomi O con SO₂:



In condizioni molto ricche (vedi anche figura 2.14), H diventa il principale portatore di catena e la rimozione di radicali, che spiega l'inibizione da parte di SO₂, avviene attraverso la sequenza di reazioni:



2.5.2. Ossidazione della miscela CO-H₂

2.5.2.1. Reazioni significative

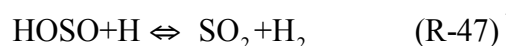
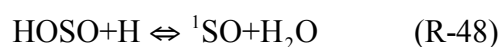
Il meccanismo proposto e discusso precedentemente, per spiegare l'effetto di SO₂ sull'ossidazione dei combustibili, è stato rivisitato e confrontato con i dati di *Glarborg et al.* (2007), per una miscela reagente CO-H₂ in un reattore PFR. La novità consiste nell'aver indicato, come principale cammino di reazione seguito da HOSO, la reazione con H a dare SO+H₂O (R-48), piuttosto che quella a dare SO₂+H₂ (R-47).

In condizioni riducenti l'interazione di SO₂ con il "pool" di radicali avviene, come già affermato, attraverso la ricombinazione con atomi H e, in misura minore, con O. La ricombinazione con OH è meno importante, per la bassa stabilità di HOSO₂.

Si è osservato che l'interazione di SO₂ con H porta alla formazione di un addotto H/SO₂ che, con buona probabilità, è HOSO, essendo questa specie più stabile di HSO₂. HOSO può, poi, seguire diversi cammini di reazione.

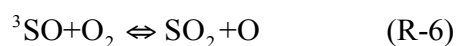
La reazione HOSO + O₂ ↔ SO₂ + HO₂ (R-50) costituisce un sistema in cui sia i reagenti che i prodotti possono legare atomi H e *Glarborg et al.* hanno stimato una barriera energetica modesta per il trasferimento di atomi H tra i due complessi .

La reazione di HOSO con H può portare a due diversi prodotti:

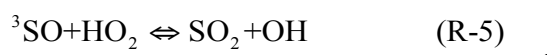


Uno studio condotto recentemente ha indicato che la reazione procede per più del 95% a dare ¹SO+H₂O. L'¹SO formato è nello stato singoletto se si conserva il numero di spin. ¹SO è atteso essere più reattivo dell' ³SO, nello stato tripletto. Nelle condizioni diluite di interesse in questo studio, ¹SO è in larga misura riportato nello stato fondamentale, anche se una frazione potrebbe reagire con O₂.

La reazione di ³SO con O₂:



è ben caratterizzata sperimentalmente. Non vale lo stesso per la reazione con HO₂:



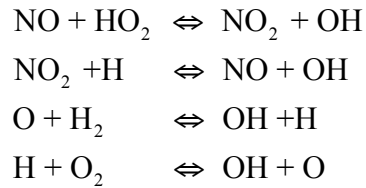
ma i calcoli eseguiti da *Glarborg et al.* indicano che la reazione è relativamente veloce e procede senza barriere.

La ricombinazione di SO con H (R-2) è un potenziale "radical sink", ma secondo gli autori la reazione risulta lenta.

L'effetto degli NO_x e SO_x sulla ossidazione di una miscela CO-H₂ è stato studiato anche per un reattore JSR in *Dagaut et al.* (2003) , per diverse stechiometrie di reazione.

In condizioni povere di combustibile (figura 2.15) l'aggiunzione di NO promuove l'ossidazione della miscela reagente sotto i 1000 K (figura 2.15b): il modello mostra che, in queste condizioni, reazioni con NO contribuiscono in modo significativo alla produzione di radicali OH, molto reattivi. A 900 K e per φ=0.1 la velocità di produzione di OH è, infatti, circa quattro volte più alta quando NO è aggiunto alla miscela reagente .

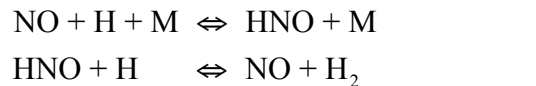
Di seguito si riporta la sequenza di reazioni che spiega questo effetto:



La prima reazione, in particolare, è importante per la velocità di ossidazione del combustibile, poiché comporta la formazione del radicale OH dal radicale meno reattivo HO₂. A 1100 K, HO₂ non si forma più in quantità consistenti e la velocità di produzione di OH è circa la stessa sia nel caso di assenza che di presenza di NO.

In condizioni stechiometriche (figura 2.16) e ricche di combustibile (figura 2.17) la presenza di NO (figure 2.16b e 2.17d rispettivamente) inibisce, anziché promuovere l'ossidazione di CO e H₂, a causa della maggior importanza che assumono le reazioni di terminazione di catena.

A 1200 K ed in condizioni stechiometriche la sequenza di reazioni:



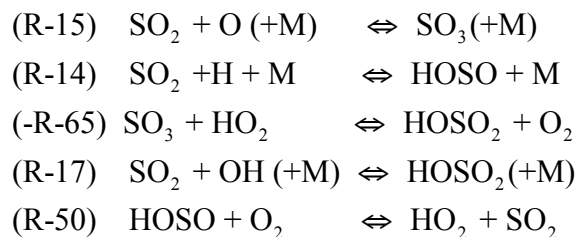
che corrisponde alla seguente reazione globale:



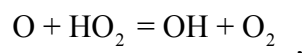
causa, infatti, una forte inibizione dell'ossidazione della miscela CO-H₂.

2.5.2.2. Effetto di SO₂ sull'ossidazione della miscela CO-H₂

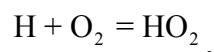
Per gli esperimenti condotti nel reattore JSR, in condizioni povere di combustibile, l'aggiunta di SO₂ (figura 2.15c) determina una scarsa inibizione dell'ossidazione della miscela CO- H₂. Secondo il modello proposto, a 1000 K questo effetto viene spiegato dalla seguente sequenza di reazioni:



La combinazione delle reazioni (R-15),(-R-17) e (-R-65) corrisponde alla seguente reazione:



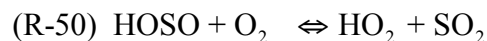
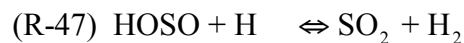
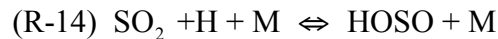
mentre quella delle reazioni (R-14) e(R-50) equivale a:



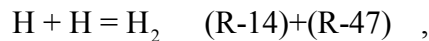
che comportano una riduzione del “pool” di radicali, ma non una forte inibizione, in accordo con i risultati esposti e con quelli ottenuti nel caso di esperimenti condotti in un PFR e discussi in precedenza per l’ossidazione del CO, in presenza di vapor d’acqua.

In condizioni stechiometriche (figura 2.16) e ricche di combustibile (figura 2.17) l’inibizione dell’ossidazione di CO e H₂ da parte di SO₂ (figure 2.16c e 2.17b/c, rispettivamente) è più evidente, per la maggiore importanza che rivestono i radicali H come portatori di catena.

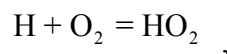
A 1200 K e in condizioni stechiometriche (figura 2.16) la sequenza di reazioni:



è equivalente alla seguente reazione:



mentre (R14)+(R-50) corrisponde alla seguente reazione:



che comportano una forte inibizione, per ricombinazione di radicali.

In condizioni ricche di combustibile (figura 2.17) l’inibizione dovuta a SO₂ è ancor più evidente, per la maggiore importanza che rivestono le reazioni (R-14) e (R-47).

L’effetto inibitore di SO₂ è confermato dalla figura 2.12, nel caso dell’ossidazione della stessa miscela CO-H₂, condotta, però, in un reattore PFR, in condizioni stechiometriche (figura 2.12a) e ricche di combustibile (figura 2.12b). Il modello, tuttavia, sovrastima la reattività del sistema in presenza di SO₂. Le stesse considerazioni possono essere fatte per la figura 2.13.

2.5.2.3. Effetto combinato di NO e SO₂ sull’ossidazione della miscela CO-H₂

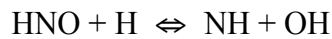
L’aggiunta di NO aumenta l’effetto di inibizione dell’ossidazione della miscela CO-H₂, che si osserva nel caso di sola aggiunta di SO₂. Entrambe le specie agiscono sottraendo atomi H e O al “pool” di radicali, in misura più consistente in condizioni stechiometriche (figura 2.16d) e ricche di combustibile. In condizioni povere di combustibile (figura 2.15d), invece, l’interazione è più complessa per la capacità di NO di convertire HO₂ in OH, promuovendo l’ossidazione.

2.5.3. Riduzione di NO

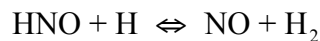
2.5.3.1. Capacità di riduzione dell’NO da parte della miscela CO-H₂

La figura 2.18 confronta i dati sperimentali con le previsioni del modello per la riduzione di NO da parte della miscela CO-H₂, in funzione del rapporto di equivalenza e della temperatura (T=1100 K in figura 2.18a, T=1400 K in figura 2.18b). Nell'articolo di *Dagaut et al.* (2003) [10], da cui sono stati tratti i dati sperimentali, sono stati individuati dei cammini di reazione che convertono HNO in NH, consentendo una successiva riduzione di NO da parte dei radicali NH_i.

La reazione:



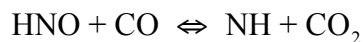
che compete con la reazione



è tipicamente il principale cammino di reazione che procede da HNO a NH in condizioni riducenti.

La reazione a dare NH è, tuttavia, competitiva solo ad elevata temperatura: si osserva, infatti, una riduzione leggermente maggiore in figura 2.18b, per T=1400 K. La reazione non contribuisce, tuttavia, ad una significativa riduzione di NO nelle condizioni analizzate, provocando una riduzione modesta, di circa il 5-10%, in condizioni riducenti ($\phi > 1$).

Due cammini di reazione alternativi da HNO a NH sono rappresentati dalle seguenti reazioni:



entrambe esotermiche. Tali reazioni di conversione di HNO in NH sono state inserite nel meccanismo proposto nell'articolo citato [10], ma le previsioni del modello hanno condotto ad una sovrastima della riduzione di NO in condizioni stechiometriche e ricche di combustibile ($\phi \geq 1$). *Dagaut et al.* hanno dedotto che le due reazioni di HNO con CO e H₂ non sono significative nelle condizioni considerate.

I risultati mostrano, dunque, che la miscela CO-H₂ ha una limitata capacità di riduzione di NO nell'intervallo di temperatura considerato ed esclude una significativa conversione di HNO in NH attraverso reazioni come $\text{HNO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{NH} + \text{CO}_2$ o $\text{HNO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$.

2.5.3.2. Capacità di riduzione dell'NO da parte di una miscela metano- etilene- acetilene

2.5.3.2.1. Assenza di SO₂

La riduzione di NO procede attraverso la sequenza di reazioni di seguito riportata, in cui NO è attaccato da diversi radicali (in parentesi si riporta la velocità di reazione a 1300 K, per un rapporto di equivalenza di 1.25).

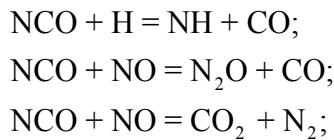
- (a) $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$;
- (b) $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$;
- (c) $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- (d) $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$;
- (e) $\text{NO} + \text{H} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$;
- (f) $\text{NO} + \text{HCO} = \text{HNO} + \text{CO}$;
- (g) $\text{CH} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{O}$;
- (h) $\text{CH}_2 + \text{NO} = \text{HCNO} + \text{H}$;
- (i) $\text{CH}_2 + \text{NO} = \text{HCN} + \text{OH}$;
- (l) $\text{HCCO} + \text{NO} = \text{HCNO} + \text{CO}$;
- (m) $\text{HCCO} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{CO}_2$;

NO viene, invece, riformato attraverso reazioni dei prodotti di alcune di queste reazioni (HNO, NO₂, HCNO).

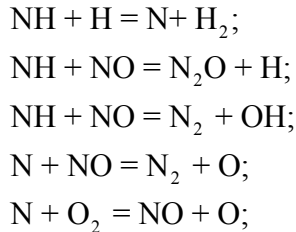
- (n) $\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- (o) $\text{HNO} + \text{H} = \text{NO} + \text{H}_2$;
- (p) $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$;
- (q) $\text{HCNO} + \text{O} = \text{NO} + \text{HCO}$;
- (r) $\text{HCNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{CH}_2\text{O}$;

Solo le reazioni (a), (b), (c), (g), (h) (i), (l) e (m) possono, dunque, partecipare alla riduzione di NO poiché:

- N₂O reagisce principalmente con H:
 - $\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH}$;
- HCN reagisce principalmente con O e H formando NCO, NH e CN:
 - $\text{HCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{H}$;
 - $\text{HCN} + \text{O} = \text{NH} + \text{CO}$;
 - $\text{HCN} + \text{H} = \text{CN} + \text{H}_2$;
- HCNO reagisce principalmente con H, O e OH:
 - $\text{HCNO} + \text{H} = \text{HCN} + \text{OH}$;
 - $\text{HCNO} + \text{O} = \text{NO} + \text{HCO}$;
 - $\text{HCNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{CH}_2\text{O}$;
- CN reagisce con O₂ formando NCO:
 - $\text{CN} + \text{O}_2 = \text{NCO} + \text{O}$;
- NCO reagisce con H e NO:



- NH reagisce secondo le seguenti reazioni:



I risultati ottenuti mostrano che la riduzione di NO è favorita ad alte temperature e in condizioni moderatamente ricche di combustibile (figura 2.21). Il minimo valore raggiunto dalla frazione molare di NO nel caso di miscela povera di combustibile (figura 2.19) è, infatti, 6×10^{-4} , maggiore del livello raggiunto in condizioni stechiometriche (figura 2.20) e ricche di combustibile (figura 2.21), pari a circa 4×10^{-4} .

2.5.3.2.2 Presenza di SO₂

Il modello prevede una minor reattività del sistema nella riduzione di NO in presenza di SO₂, che modifica la composizione del “pool” di radicali, attraverso la sequenza di reazioni $\text{H} + \text{SO}_2 + \text{M} = \text{HOSO} + \text{M}$ e $\text{HOSO} + \text{H} = \text{SO}_2 + \text{H}_2$, che agisce come terminazione di catena ($\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$). L’aggiunta di SO₂ inibisce, dunque, la riduzione di NO, che risulta in livelli più alti di “total fixed nitrogen (TFN)”, spostando verso valori più elevati la temperatura in corrispondenza della quale si raggiunge la minima frazione molare di NO (figure 2.19b, 2.20b, 2.21c, a confronto con le figure 2.19a, 2.20a e 2.21b).

Bibliografia

- Astholtz D.C., Glänzer K., Troe J., J. Phys. Chem., 70, (1979).
- Armitage J.W., C.F. Cullis., Combust. Flame, 16, (1971).
- Atkinson R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr and J. Troe. J.Phys.Chem.Ref.Data, 21,1125,(1992).Smith O.I., S. Tseregounis and S-N. Wang. Int.J.Chem.Kinet., 14,679,(1983).
- Benson S. W., *Thermodynamical Kinetics*, Wiley, New York (1976).
- Borman G.L., K.W. Ragland, “Combustion Engineering”, McGraw-Hill, International Editions, (1998).
- Burcat A., *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion*. Technion Aerospace Engineering (TAE) Report #867. <http://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics> (2001).
- Chagger H.K., P.R. Goddard, P. Murdoch, A. Williams, Fuel, vol. 70 n. 10, (1991).

- Chen A.T., P.C. Malte, M.M. Thornton, Symp. (Int.) Combust. [Proc.], 20, (1984).
- Corley T.L., J.O.L. Wendt, Combust. Flame, 58, (1984).
- Craven W., J.N. Murrell. J.Chem.Soc.Faraday Trans.2, 83,1733,(1987).
- Cullis C.F., M.F.R. Mulchay, Combust. Flame, 18, (1972).
- Dagaut P. and Lecomte F., Fuel 82, 1033-1040 (2003).
- Dagaut P., Lecomte F., Mieritz J. and Glarborg P., International Journal of Chemical Kinetics 35: 564-575 (2003).
- Dorthe G., Caubet Ph., Vias Th., Barrere B. and Marchais J., J.Phys.Chem., 95, 5109-5116, (1991).
- Faravelli T., Frassoldati A., Ranzi E., Combust. Flame, 132/1-2 pp 188-207 (2003).
- Frassoldati A., T. Faravelli, E. Ranzi, Int. J. of Hydrogen Energy, 32: 3471-3485 (2007).
- Frenklach M. Lee J.H, White J.N, Gardiner W.C., Combust. Flame, 41, 1-16, (1981).
- Garcia-Labiano F., Hampartsoumian E., A. Williams, Fuel, vol. 74 n. 7, (1995).
- Glassman I, "Combustion", Academic Press, New York, (1977).
- Glarborg P., Kubel D., Dam-Johansen K., Chiang H-M. and Bozzelli J.W., International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 28,773-790 (1996).
- Glarborg P., Alzueta M.U. and Bilbao R., Combustion and Flame 127: 2234-2251 (2001).
- Goldstein H.L., Siegmund C.W., Environ. Sci. Technol., 10(12), (1976).
- Hampartsoumian E., Nimmo W., Combust. Sci. Technol., 110, (1995).
- Halstead C.J., Jenkins D.R., Trans. Faraday Soc., 65, 3013, (1969).
- Higashihara T., K. Saito and I. Murakami., Bull.Chem.Soc.Jpn., 15,53,(1980).
- Inoguchi M, Bull. Japan Petr. Inst., 14, (1972).
- Isshiki N., Muratami Y., Tsuchiya K., Tezaki A. and Matsui H., J.Phys.Chem.A, 107(14), 2464-2469, (2003).
- Jeffries J.B., Crosley D.R., Combust. Flame, 64, (1986)
- Johnson G.M., Matthews C.J., Smith M.Y., Williams D.J., Combust. Flame, 15, (1970).
- Johnsson J.E., Glarborg P., "*Flue gas desulphurization*" in "Pollutants from Combustion", NATO Science Series, vol. C 547, Dordrecht, (2000a)
- Johnsson J.E., Glarborg P., "*Sulfur in fuels and combustion chemistry*" in "Pollutants from Combustion", NATO Science Series, vol. C 547, Dordrecht, (2000b).
- Kallend A.S., Combust. Flame 19, 227-236, (1972).
- Kee R. J., Rupley F. and Miller J.A., *The Chemkin Thermodynamic Data Base*, Sandia National Laboratories Rept. SAND89-8008, Livermore, (1989) .
- Kensell W., Leppin D., "Review of the H₂S Direct Oxidation Processes", 7th GRI Sulfur Recovery Conference, (1995).
- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of chemical technology", 4th edn., (1991).
- Levy A., E.L. Merryman, T.R. Reid, Environ. Sci. & Technol., vol. 4 n. 8, (1970).
- Merryman E.L., A. Levy, Symp. (Int.) Combust. [Proc.], 13, (1971).
- Molero L.J., "*Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels*", PhD Thesis, University of London, Londra, (1998).
- Monticello D.J., "*Riding the fossil fuel biodesulfurization wave*", Chemtech, july 1998, (1998).
- Muller III C.H., Schofield K., Steinberg M. and Broida H.P., 17th. Int. Symp. Combust., 867, (1978).
- Myerson A.L., Taylor F.R., Harst P.L., J. Chem. Phys., 26, (1957).
- Pfefferle L.D., Churchill S.W., Industrial Engineering Chemical Research, 28, (1989).
- Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T., Combust. Sci. Technology, 96, 279-325 (1994a).
- Ranzi E., Faravelli T., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Combust. Sci. Technology, 100, 299-330 (1994b).
- Rasmussen C.L., Glarborg P. and Marshall P., Proceedings of the Combustion Institute 31: 339-347 (2007).

- Sachjan G.A., Gershenzen Y.M., Naltandyan A.B., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 175, (1971).
- Tang S.K., Churchill S.W., Lior N., "The effect of fuel-sulfur on NO_x formation in a refractory burner", AIChE Symposium Series, Trends in Air Pollution Control, (1981).
- Thomson C.J., Dooley J.E., Hirsch D.E., Ward C.C., Hydr. Process., 52, (1973).
- Tseregounis S., Smith O., Combust. Sci. Techn., 30, (1983).
- Tseregounis S., Smith O., Symp. (Int.) Combust. [Proc.], 20, (1984).
- Tsuchiya K., Yokoyama K., Matsui H., Oya M. and Dupre G., J.Phys.Chem., 98, 8419, (1994).
- Tyndall G.S. and Ravishankara A.R., Int.J.Chem.Kinet., 23, 483, (1991).
- Wendt J.O.L., Sternling C.V., Combust. Flame, 21, (1973).
- Wendt J.O.L., Ekmann J.M., Combust. Flame, 25, (1975).
- Wendt J.O.L., Morcomb J.T., Corley T.L., Symp. (Int.) Combust. [Proc.], 17, (1979).
- Wendt J.O.L., Wootan E.C. and Corley T.L., Combust. Flame, 49, 261, (1983).
- Woicki D. and Roth P., Int. J.Chem.Kinet., 27, 59, (1995).
- Yen T.F., Energy Sources, 1, (1974).
- Yoshimura M., Koshi M., Matsui H., Kamiya K. and Umeyama H., Chem.Phys.Lett., 199, vol 189 (1992).
- Zachariah M., Smith O., Combust. Flame, 69, 125-139, (1987).