



Ricerca di Sistema elettrico

# Indagine esplorativa sull'utilizzo di miscele ammoniacale/idrogeno nel combustore ARI 100 T2 della micro turbina a gas TURBEC T100

Antonio Di Nardo, Giorgio Calchetti

Indagine esplorativa sull'utilizzo di miscele ammoniacca/idrogeno nel combustore ARI 100 T2 della micro turbina a gas TURBEC T100

Antonio Di Nardo, Giorgio Calchetti

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I Annualità

Work Package 3: "Power to Gas" (P2G)

Linea di Attività LA3.26: Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi: fuel-flexibility – studi numerici sull'applicazione di ammoniacca in micro-turbine [01/01/19-31/12/19]

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del WP3: Eugenio Giacomazzi, ENEA

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 L'AMMONIACA COME COMBUSTIBILE PER TURBINE A GAS. STATO DELL'ARTE .....	6
3 MODELLISTICA NUMERICA .....	7
4 RISULTATI DELLE SIMULAZIONI .....	10
5 CONCLUSIONI.....	19
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19

## Sommario

Le energie rinnovabili svolgono un ruolo sempre più importante nell'affrontare alcune delle principali sfide che la società globale di oggi si trova ad affrontare, come il costo dell'energia, la sicurezza energetica e i cambiamenti climatici. Vi è un ampio consenso sul fatto che lo stoccaggio dell'energia sia elemento cruciale per superare il problema dell'intermittenza delle fonti rinnovabili e conseguire così un aumento della loro quota di capacità di generazione. Lo stoccaggio chimico dell'energia può avvenire tramite produzione di idrogeno o derivati dell'idrogeno carbon-neutral. Come vettore di idrogeno, l'ammoniaca presenta molti vantaggi riguardanti lo stoccaggio e la distribuzione, rispetto all'idrogeno puro e può rappresentare un combustibile sostenibile per applicazioni mobili e remote.

Lo scopo di questo lavoro è quello di effettuare un'indagine preliminare sulla possibilità di utilizzare miscele ammoniaca/idrogeno per alimentare il combustore ARI 100 T2 della micro turbina a gas da 100 kW Turbec T100. È stata effettuata allo scopo dapprima un'accurata indagine bibliografica sullo stato dell'arte e sulle caratteristiche di combustione di tali miscele. In seguito sono state condotte delle analisi numeriche CFD e con il metodo della rete di reattori ideali, con l'obiettivo di valutare le performance del combustore in termini di efficienza ed emissioni.

## 1 Introduzione

L'ammoniaca è una sostanza promettente dal punto di vista dell'accumulo di energia, in quanto vettore di idrogeno, che potrebbe essere utilizzata per sostituire i combustibili fossili convenzionali, in vista di una domanda sempre crescente e con i noti problemi relativi ai cambiamenti climatici. Se derivata da fonti rinnovabili, l'ammoniaca può essere a lungo termine un combustibile sostenibile, in grado di soddisfare per esempio parte della domanda di energia in aree isolate disconnesse dalle principali reti nazionali. Inoltre, poiché l'ammoniaca è un prodotto chimico largamente usato come fertilizzante, esistono infrastrutture consolidate ed esperienza nello stoccaggio, gestione, trasporto e distribuzione.

Rispetto ad altri combustibili come idrogeno, biocarburanti e dimetiletere, l'ammoniaca presenta molti vantaggi riguardanti lo stoccaggio e la distribuzione. Essa contiene una buona quantità di idrogeno (17.8% in peso), ma non ha gli stessi problemi di stoccaggio dell'idrogeno, in quanto può essere convertita in fase liquida a pressioni relativamente basse (8 bar). L'ammoniaca è un gas incolore con un odore acuto e penetrante. Il suo punto di ebollizione è 239.8 K e il suo punto di congelamento 195.5 K, con una densità di 0.73 kg/m<sup>3</sup> e una temperatura di autoaccensione di 930 K (rispetto al metano, 859 K) in condizioni atmosferiche. Con un numero di ottano di ~130, ha un elevato calore di vaporizzazione (1371 kJ/kg rispetto a ~271 kJ/kg della benzina) e può essere stoccata in fase liquida in contenitori isolati termicamente. L'ammoniaca ha un limite di infiammabilità che varia dal 18 al 28% in frazione molare. Pertanto, sono necessari sistemi di diluizione per evitarne l'accensione quando nelle vicinanze vi siano superfici calde o dispositivi di combustione. La probabilità ed il rischio di combustione dell'ammoniaca sono in qualche modo mitigate dalle sue caratteristiche di reazione lenta, in particolare dalla sua energia di accensione relativamente alta (2-3 ordini di grandezza superiore rispetto agli idrocarburi comuni) e da una bassa velocità di combustione laminare, più di quattro volte inferiore al metano (<0,010 m/s). Inoltre, l'intervallo di infiammabilità per la miscela NH<sub>3</sub>/aria è più stretto e la temperatura di accensione è più alta, indicando che l'ammoniaca ha una bassa infiammabilità. La temperatura di fiamma della miscela ammoniaca/aria è più bassa e anche il trasferimento di calore da irraggiamento è inferiore a quello delle fiamme di idrocarburi a causa della mancanza di CO<sub>2</sub>. Uno dei problemi principali riguarda le emissioni di NO<sub>x</sub>. Attualmente, la soluzione migliore per la riduzione delle emissioni di NO<sub>x</sub> è l'uso di catalizzatori selettivi (SCR) [1–3], che consentono un abbattimento fino a 10 ppmV. La riduzione delle emissioni può essere per altro ottenuta anche con l'implementazione di sistemi di combustione rich-lean [4]. In termini di indice di Wobbe, le miscele di ammoniaca presentano un valore simile al gas di città, a vari syngas ed all'idrogeno, un punto da considerare rispetto alla distribuzione ed ai sistemi di combustione, che su questa base potrebbero non aver bisogno di modifiche.

Anche se è tossica per l'uomo e la maggior parte degli invertebrati (ma non per scopi fertilizzanti) ma non cancerogena, l'ammoniaca è più leggera dell'aria, permettendo così ad eventuali perdite di disperdersi rapidamente. Tuttavia, di solito viene rilasciata in forma liquida creando una nuvola di aerosol che si può accumulare a seconda delle condizioni climatiche. Pertanto, le linee guida raccomandano sempre di avere un punto di rifugio sopravento rispetto al punto di immagazzinamento o utilizzo. Un parametro importante da considerare quando si seleziona una sostanza chimica per applicazioni di potenza come fluido di lavoro o combustibile è riconoscere l'impatto del primo sui materiali necessari per condotte e componenti strutturali. Nel caso dell'ammoniaca, i benefici di una maggiore versatilità rispetto all'idrogeno si riducono leggermente poiché l'NH<sub>3</sub> è incompatibile con vari materiali industriali. Infatti è corrosiva per rame, ottone e leghe di zinco, non deve essere miscelata con bromo, cloro, iodio e ipocloriti poiché l'ammoniaca è un agente riducente alcalino e reagisce con acidi, alogeni e agenti ossidanti. Un altro vantaggio dell'ammoniaca rispetto all'idrogeno è rappresentato da costi inferiori per unità di energia immagazzinata, vale a dire che in 6 mesi lo stoccaggio di ammoniaca costerebbe 0.54 \$/kg rispetto a 14.95 \$/kg per l'idrogeno puro.

## 2 L'ammoniaca come combustibile per turbine a gas. Stato dell'arte

Attualmente ci sono diversi gruppi di ricerca che studiano l'utilizzo dell'ammoniaca in sistemi di potenza, principalmente motori a combustione interna. Tuttavia, la potenza ottenuta da tali unità è relativamente modesta, in genere nell'intervallo 0,1–1 MW. Di conseguenza, nell'obiettivo di ridurre le emissioni di anidride carbonica e viste le risorse limitate di combustibili fossili, l'utilizzo di ammoniaca "verde" nelle turbine a gas per la generazione di energia appare una proposta interessante. L'aggiunta di ammoniaca al metano potrebbe inoltre soddisfare la richiesta di energia nelle ore di punta, con riduzione dei costi del carburante. Ad esempio, un'applicazione immediata potrebbe riguardare le aziende siderurgiche che producono ammoniaca come sottoprodotto. Per utilizzare efficacemente miscele di ammoniaca e altri combustibili in una turbina a gas, è essenziale comprendere meglio i meccanismi di reazione e sviluppare modelli cinetici chimici dettagliati. La simulazione CFD può servire come potente strumento per l'analisi e la progettazione di sistemi di combustione. Esiste tuttavia una carenza di know-how relativamente all'utilizzo dell'ammoniaca nei combustori per turbine a gas. Fino ad ora la ricerca è stata orientata, come si diceva, più verso i motori a combustione interna e le turbine a gas hanno avuto un ruolo minore.

La NASA durante il programma XLR-99 ha evidenziato per esempio la necessità di miscelare l'ammoniaca con altri combustibili come idrogeno, metano, benzina, cherosene e propano, specialmente durante l'avvio e al minimo, per migliorare la qualità della combustione [5]. Una campagna sperimentale è stata condotta da Solar e UC Berkeley negli anni '60, su una turbina a bruciatore singolo [6], ottenendo buone prestazioni rispetto al combustibile tradizionale. Karabeyoglu et al. [7] hanno sottolineato alcune importanti questioni relative all'uso di  $\text{NH}_3$ , sostenendo che la tossicità e la bassa densità di energia sono da annoverare tra i problemi principali. Allo stato attuale l'SPG Advanced Propulsion and Energy [6, 7] è l'unica azienda che rivendica sviluppi vicini alla commercializzazione. I loro risultati mostrano come siano necessarie portate massicce più elevate per ottenere potenze simili se comparate al metano, ma allo stesso tempo come le temperature di uscita dal combustore siano più basse. Dallo studio emergono una serie di problematiche nell'utilizzo di questa tecnologia: (a) temperature di fiamma inferiori e cinetica più lenta; (b) la combustione stabile ed efficiente di  $\text{NH}_3$  liquida necessita di additivi; (c) per essere bruciata in fase vapore occorre installare sistemi in grado di vaporizzarla; (d) il pre-cracking della molecola presenta grandi vantaggi, come l'aumento della velocità di fiamma e dei rapporti di combustione. Nel 1991 l'ENEL ha avviato un programma di ricerca sull'utilizzo di miscele gassose, tra cui l'ammoniaca, nell'ottica della flessibilità d'impianto, osservando come le emissioni rappresentino il problema maggiore [8], pur ottenendo buone prestazioni. Meyer et al. [9] hanno brucato miscele di ammoniaca in un bruciatore da 40 kW dotato di swirl. La stabilizzazione è stata ottenuta utilizzando differenti swirler con differenti concentrazioni di ammoniaca, idrogeno e metano. Nel caso particolare di miscele ammoniaca/idrogeno, l'utilizzo di un flame holder ha migliorato considerevolmente l'efficienza di combustione con riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$ . Il Fukushima Renewable Energy Institute (FREIA) sta sviluppando una nuova piattaforma fuel flexible per bruciare miscele di ammoniaca liquida prodotta dal vento e dal sole, miscelata a kerosene in una micro-turbina da 50 kW [1]. È stato dimostrato che l'apparecchiatura può funzionare con diverse concentrazioni di  $\text{NH}_3$ . Tuttavia, la produzione di  $\text{NO}_x$  aumenta considerevolmente in base alla quantità di ammoniaca iniettata, raggiungendo livelli fino a 600 ppmV. Il sistema utilizza uno scambiatore di calore rigenerativo per migliorare l'efficienza termica del ciclo, aumentando la temperatura di ingresso del combustore, riducendo le emissioni di incombusti e migliorando l'efficienza di combustione. Lo svantaggio di tale tecnologia è che richiede un apparato di riduzione catalitica (SCR) per ridurre le alte concentrazioni di  $\text{NO}_x$ .

All'università di Cardiff e a Tohoku in Giappone, si sta studiando lo sviluppo di nuovi sistemi di combustione in grado di fornire grandi quantità di energia con bassi tassi di emissione. È stato dimostrato che all'aumentare del rapporto di equivalenza verso valori stechiometrici, le specie non bruciate come  $\text{NH}_3$ , CO e idrocarburi diminuiscono in contrasto con gli  $\text{NO}_x$  e che il bruciatore raggiunge efficienze di combustione superiori al 97% per rapporti di miscelazione dell'ammoniaca inferiori al 50%. Si è visto che è difficile ottenere basse emissioni ed un'alta efficienza di combustione in un combustore a singolo stadio, ma occorre un sistema di combustione a due stadi [10]. Somarathne et al. [11, 12] attraverso un'analisi CFD E Hayakawa et al. [13] sperimentalmente, hanno dimostrato l'utilità di flussi swirlati per stabilizzare la combustione di miscele  $\text{NH}_3$ /aria a pressione atmosferica e temperature iniziali della miscela di 500 K e 300

K. Inoltre hanno constatato come le emissioni di  $\text{NO}_x$  possano essere significativamente ridotte adottando miscele ricche e come esista un rapporto di equivalenza specifico, per il quale sia le emissioni di  $\text{NO}_x$  che l'ammoniaca non bruciata raggiungano un minimo e nello stesso ordine di frazione molare. Tuttavia, questo rapporto di equivalenza specifico dipende dalla temperatura iniziale della miscela e dalle caratteristiche di trasferimento del calore in camera di combustione. D'altro canto questi rapporti di equivalenza costituiscono una condizione operativa ottimale per la riduzione selettiva catalitica (SCR) a valle, a spese però di significative quantità di idrogeno nei fumi.

I recenti esperimenti e simulazioni monodimensionali condotte da Valera-Medina et al. [14] sulla stabilità di fiamma ed emissioni a vari rapporti di equivalenza, in condizioni atmosferiche e di media pressione (0.2 MPa), utilizzando una miscela  $\text{NH}_3\text{-CH}_4$  (61% di  $\text{NH}_3$  e 39% di  $\text{CH}_4$  in frazione molare) ed un bruciatore swirlato, hanno mostrato che le emissioni di  $\text{NO}_x$  sono significativamente ridotte per un rapporto di equivalenza di circa 1.2 e che l'aumento della pressione, anche fino a 0.2 MPa, produce una sostanziale riduzione delle emissioni. Inoltre si è visto che l'adozione di flussi completamente premiscelati può non essere appropriato visto che può produrre instabilità per valori del numero di swirl anche moderati. Nozari et al [15] hanno effettuato analisi numeriche su fiamme monodimensionali premiscelate libere. Dai loro risultati si evince che condizioni locali di combustione ricca favoriscono la riduzione dei  $\text{NO}_x$  agli stessi livelli delle moderne turbine a gas.

L'AIST in Giappone [16, 17] ha condotto con successo prove sperimentali utilizzando una micro-turbina da 50 kW provvista di bruciatore swirlato diffusivo ed alimentata da  $\text{NH}_3$  ed aria, ottenendo una fiamma stabile. Il bruciatore è basato sul concetto di una combustione rich-lean a due stadi, in grado di ridurre gli  $\text{NO}_x$  nella zona primaria. In tal modo sono riusciti a ridurre le emissioni di un terzo e la quantità di  $\text{NH}_3$  non bruciata, aumentando l'efficienza. Da un'indagine bibliografica, sembra che non esista alcun studio completo sulle fiamme premiscelate ad alte pressioni, condizioni tipiche dei combustori di turbine a gas, a parte studi numerici monodimensionali. Duynslaegher et al. [18] e Hayakawa et al. [19] hanno dimostrato come l'aumento della pressione porta a una riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$ . Tuttavia, un altro studio di Hayakawa et al. [4] ha evidenziato che l'aumento della pressione riduce la velocità di combustione laminare della miscela  $\text{NH}_3$ /aria. Allo stesso tempo Colson et al. [20], usando fiamme premiscelate controcorrente, hanno riscontrato che il tasso di estinzione di una fiamma  $\text{NH}_3$ /aria è inferiore rispetto alla fiamma  $\text{CH}_4$ /aria, come ci si potrebbe aspettare, data la più bassa velocità di combustione laminare, ma tuttavia l'incremento del tasso di estinzione con la pressione è maggiore nei casi di fiamme di  $\text{NH}_3$ /aria rispetto a quelle di  $\text{CH}_4$ /aria. Gli studi di Xiao et al [21], relativi a miscele di ammoniaca e metano, riportano che le condizioni di alta pressione riducono il ritardo di accensione in modo significativo mentre il rapporto di equivalenza ha a un effetto modesto. I risultati indicano inoltre che una combustione leggermente ricca ha il vantaggio di ridurre le emissioni di  $\text{NO}_x$ . L'alta pressione invece riduce le emissioni di  $\text{NO}_x$ , che però sono favorite dalle elevate temperature di ingresso al combustore.

### 3 Modellistica numerica

Per le simulazioni è stato utilizzato il codice a volumi finiti ANSYS-FLUENT™. L'algoritmo SIMPLE, adatto a flussi incomprimibili, è stato scelto per il calcolo della pressione. Essendo il numero di Mach inferiore a 0.3, è stato utilizzato un approccio incomprimibile. Il modello Reynolds-Stress (RSM) [22] è stato adottato per modellare la turbolenza, essendo tra i modelli di turbolenza RANS quello più elaborato. Infatti risolve sette equazioni aggiuntive per gli stress di Reynolds, insieme a un'equazione per la velocità di dissipazione, eliminando l'ipotesi di viscosità turbolenta isotropa. Ciò significa che il modello fornisce previsioni accurate per flussi complessi e tiene conto degli effetti di curvatura, swirl, etc., in modo più rigoroso rispetto ai modelli a una e due equazioni.

L'Eddy Dissipation Concept (EDC) [23] è stato usato per modellare l'interazione chimica-turbolenza, dato che può simulare sia la combustione premiscelata che quella diffusiva. Poiché tiene conto della cinetica chimica e può incorporare meccanismi ridotti, è in grado di catturare fenomeni di ignizione ed estinzione della fiamma e calcolare più accuratamente specie con tasso di formazione più lento. Per questi motivi, è stato ampiamente utilizzato in letteratura. Sono stati considerati effetti di diffusione e di Soret. Il modello

Discrete Ordinate (DO) è stato impiegato per modellare l'irraggiamento termico, accoppiato al modello WSGS [24, 25] per il calcolo del coefficiente di assorbimento.

Il meccanismo dettagliato di Konnov [26] si è dimostrato essere tra i più precisi nello studio delle caratteristiche di combustione di miscele di ammoniaca-aria quasi stechiometriche a pressione e temperature elevate. Nozari et al [15] hanno utilizzato una versione aggiornata di tale meccanismo per le miscele  $NH_3/H_2$ , eliminando le reazioni che riguardano le specie con carbonio, che comprende 30 specie e 240 reazioni, al fine di ricavare un meccanismo cinetico ridotto e quindi meno pesante dal punto di vista computazionale nelle simulazioni CFD. È stato ottenuto quindi un meccanismo a 21 specie e 91 reazioni (Tab. 1), che è stato utilizzato per le simulazioni oggetto del presente report.

La mesh computazionale è formata da elementi poliedrici, per un totale di circa dieci milioni di celle. È stata generata a partire da una mesh tetraedrica di circa 40 milioni di celle, ma mantenendo un numero sufficiente di elementi (6/7) nei passaggi più stretti. Dopo le operazioni di smoothing, i parametri di qualità della mesh sono: Minimum Orthogonal Quality = 0.3, Maximum Ortho Skew = 0.7, Maximum Aspect Ratio = 8. Questi valori possono essere considerati tipici per una geometria di tale complessità. Uno dei principali vantaggi delle celle poliedriche rispetto a quelle tetraedriche è che ogni cella ha molte celle vicine (tipicamente nell'ordine di dieci), quindi i gradienti possono essere approssimati molto meglio. Inoltre, lungo le pareti è probabile che una cella poliedrica abbia una coppia di celle vicine. Il maggior numero di operazioni di calcolo e memorizzazione è compensato da una maggiore precisione. L'adozione di celle poliedriche consente di avere mesh con meno elementi rispetto a quelle tetraedriche, in genere nell'ordine di quattro/cinque, e assicura una convergenza più rapida.

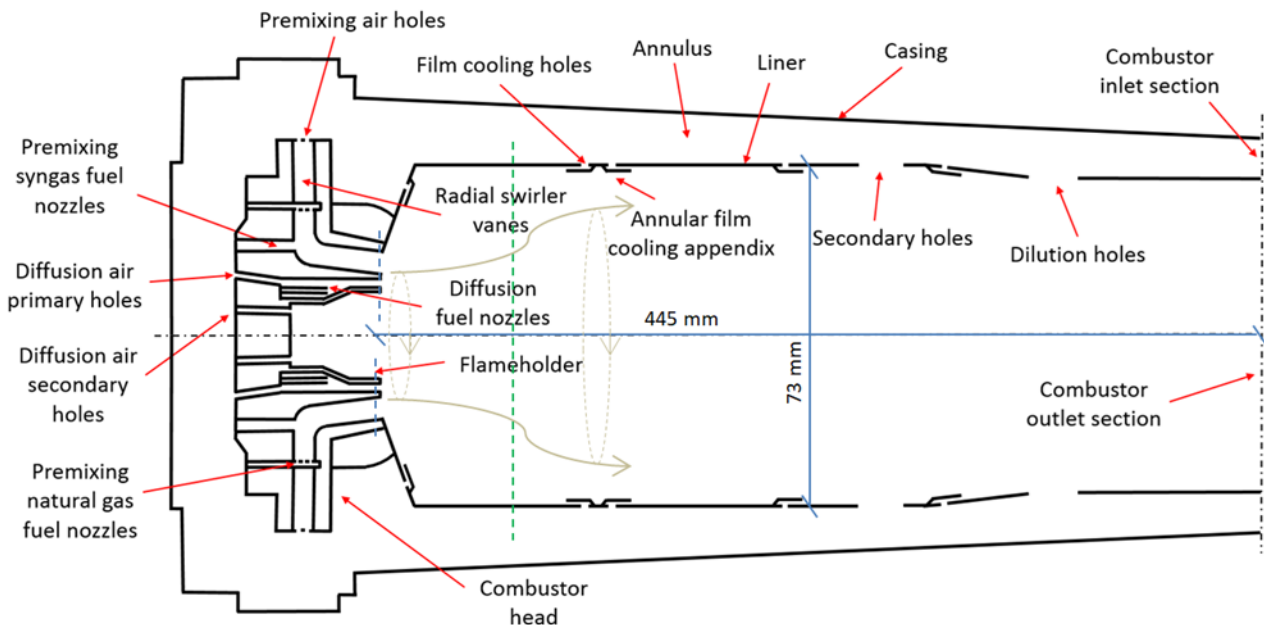


Fig. 1. Dettaglio del combustore ARI T100 2.

Tab. 1. Meccanismo cinetico ridotto [15].

Red. Mech. #1 reactions	$A$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$b$	$E$ (cal/mole)
$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	7.000E+17	-1.0	0.0
Enhanced third-body efficiencies: $\text{H}_2 = 0.0$ , $\text{N}_2 = 0.0$ , $\text{H} = 0.0$ , $\text{H}_2\text{O} = 14.3$			
$\text{H} + \text{H} + \text{N}_2 = \text{H}_2 + \text{N}_2$	5.400E+18	-1.3	0.0
$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	1.000E+17	-1.0	0.0
$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	5.060E+04	2.67	6290.0
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	9.75E+13	0.0	14850.0
$\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{HO}_2(+\text{M})$	1.48E+12	0.6	0.0
Low pressure limit	0.35000E+17	-0.41000E+00	-0.11160E+04
TROE centering:	0.50000E+00	0.10000E+06	0.10000E+02
Enhanced third-body efficiencies: $\text{H}_2\text{O} = 10.6$ , $\text{H}_2 = 1.5$			
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	2.200E+22	-2.0	0.0
Enhanced third-body efficiencies: $\text{H}_2\text{O} = 6.4$			
$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.00E+08	1.6	3300.0
$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.50E+09	1.1	100.0
$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.89E+13	0.0	-500.0
$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$	1.630E+13	0.0	-445.0
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	4.280E+13	0.0	1411.0
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	1.700E+14	0.0	875.0
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	3.000E+13	0.0	1720.0
$\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$	1.800E+14	0.0	76100.0
$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	2.200E+16	0.0	93470.0
$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	5.420E+05	2.4	9920.0
$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	1.100E+06	2.1	5210.0
$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.000E+07	1.6	950.0
$\text{NH}_3 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	3.160E+14	0.0	26770.0
$\text{NH}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{H} + \text{M}$	3.160E+23	-2.0	91400.0
$\text{NH}_2 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	6.900E+13	0.0	0.0
$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	1.500E+15	-0.5	0.0
$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{NH}_3 + \text{N}$	1.000E+13	0.0	2000.0
$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	1.000E+13	0.0	1500.0
$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{H}_2 + \text{NO}$	5.000E+12	0.0	0.0
$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}$	4.500E+13	0.0	0.0
$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NH} + \text{OH}$	7.000E+12	0.0	0.0
$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	9.000E+07	1.5	-460.0
$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	5.680E+15	-1.12	707.0
$\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	1.000E+13	0.0	26290.0
$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$	2.290E+10	0.425	-814.0
$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.770E+20	-2.65	1258.0
$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$	1.000E+13	0.0	33700.0
$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.620E+16	-1.44	270.0
$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	3.200E+13	0.0	325.0
$\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	9.000E+11	0.5	0.0
$\text{NH} + \text{NH} = \text{NNH} + \text{H}$	5.100E+13	0.0	0.0
$\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	7.000E+13	0.0	0.0
$\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	7.000E+12	0.0	0.0
$\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	2.000E+13	0.0	0.0
$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	2.000E+09	1.2	0.0
$\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$	2.000E+13	0.0	0.0
$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{O}$	4.000E+13	0.0	17880.0
$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	4.500E+08	0.79	1190.0
$\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2$	2.000E+13	0.0	13850.0
$\text{NH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	2.000E+12	0.0	6000.0
$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	6.100E+13	-0.50	120.0
$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	2.800E+13	0.0	0.0
$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	9.000E+09	1.0	6500.0
$\text{NO} + \text{O}(+\text{M}) = \text{NO}_2(+\text{M})$	1.30E+15	-0.8	0.0
Low pressure limit:	0.47200E+25	-0.28700E+01	0.15510E+04
TROE centering:	0.96200E+00	0.10000E+02	0.79620E+04
Enhanced third-body efficiencies: $\text{NO}_2 = 6.2$ , $\text{NO} = 1.8$ , $\text{O}_2 = 0.8$ , $\text{N}_2\text{O} = 4.4$ , $\text{H}_2\text{O} = 10$			
$\text{H} + \text{NO}(+\text{M}) = \text{HNO}(+\text{M})$	1.52E+15	-0.4	0.0
Low pressure limit:	0.40000E+21	-0.17500E+01	0.0
Enhanced third-body efficiencies: $\text{H}_2\text{O} = 10$ , $\text{O}_2 = 1.5$ , $\text{H}_2 = 2$			
$\text{N}_2\text{O}(+\text{M}) = \text{N}_2 + \text{O}(+\text{M})$	1.260E+12	0.0	62620.0
Low pressure limit:	4.000E+14	0.0	56640.0

Enhanced third-body efficiencies: O <sub>2</sub> = 1.4, N <sub>2</sub> = 1.7, H <sub>2</sub> O = 12.0, NO = 3.0, N <sub>2</sub> O = 3.5			
N <sub>2</sub> O + O = N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.000E+14	0.0	28200.0
N <sub>2</sub> O + O = NO + NO	6.920E+13	0.0	26630.0
N <sub>2</sub> O + NO = N <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2.750E+14	0.0	50000.0
N <sub>2</sub> O + H = N <sub>2</sub> + OH	2.200E+14	0.0	16750.0
N <sub>2</sub> O + OH = N <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.000E+14	0.0	30000.0
NO <sub>2</sub> + O = NO + O <sub>2</sub>	3.910E+12	0.0	-238.0
NO <sub>2</sub> + H = NO + OH	1.320E+14	0.0	362.0
NO <sub>2</sub> + OH = HO <sub>2</sub> + NO	1.810E+13	0.0	6676.0
HNO + H = NO + H <sub>2</sub>	4.460E+11	0.72	655.0
HNO + OH = NO + H <sub>2</sub> O	1.300E+07	1.88	-956.0
HNO + O = OH + NO	5.000E+11	0.5	2000.0
HNO + NH <sub>2</sub> = NH <sub>3</sub> + NO	2.000E+13	0.0	1000.0
NNH = N <sub>2</sub> + H	3.000E+08	0.0	0.0
NNH + M = N <sub>2</sub> + H + M	1.000E+13	0.5	3060.0
NNH + O = NH + NO	2.000E+14	0.0	4000.0
NNH + O <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + OH	2.900E+11	-0.34	150.0
NNH + NO = N <sub>2</sub> + HNO	5.000E+13	0.0	0.0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + M = NNH + H + M	5.000E+16	0.0	50000.0
Enhanced third-body efficiencies: H <sub>2</sub> O = 15.0, O <sub>2</sub> = 2.0, N <sub>2</sub> = 2.0, H <sub>2</sub> = 2.0			
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H = NNH + H <sub>2</sub>	8.500E+04	2.63	-230.0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> = NH <sub>3</sub> + NNH	8.800E-02	4.05	-1610.0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O = NH <sub>2</sub> + NO	1.000E+13	0.0	0.0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O = NNH + OH	2.000E+13	0.0	1000.0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH = NNH + H <sub>2</sub> O	5.920E+01	3.4	-1360.0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> O + NH <sub>2</sub>	3.000E+10	0.0	0.0
NH + H <sub>2</sub> = NH <sub>2</sub> + H	1.000E+14	0.0	20070.0
N <sub>2</sub> O + H = NH + NO	6.700E+22	-2.16	37155.0
H <sub>2</sub> NO + NO = HNO + HNO	2.000E+07	2.0	13000.0
NH <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> NO + OH	2.91E+17	-1.3	1248.0
NH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> NO + O	6.000E+13	0.0	29880.0
H <sub>2</sub> NO + O = HNO + OH	3.000E+07	2.0	2000.0
H <sub>2</sub> NO + H = HNO + H <sub>2</sub>	3.000E+07	2.0	2000.0
HNO + NH = NH <sub>2</sub> + NO	5.000E+11	0.5	0.0
H <sub>2</sub> NO + H = NH <sub>2</sub> + OH	5.000E+13	0.0	0.0
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+M) = NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> (+M)	5.000E+14	0.0	60000.0
Low pressure limit:	1.50E+15	0.0	39000.0
Enhanced third-body efficiencies: N <sub>2</sub> = 2.4, NH <sub>3</sub> = 3.0, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 4.0			
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	8.500E+13	0.0	1200.0
NH <sub>3</sub> + NH <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	1.000E+11	0.5	21600.0
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + NH = NH <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.000E+09	1.5	2000.0
N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H + M	1.000E+16	0.0	37000.0

Di seguito viene descritto brevemente il combustore in esame. L'aria in uscita dal compressore entra nel combustore in controcorrente e viene addotta in camera di combustione con la funzione di comburente, di raffreddamento del liner e di raffreddamento dei prodotti della combustione prima di entrare in turbina. La testa del combustore ospita gli ugelli del combustibile ed i canali attraverso i quali fluisce una parte dell'aria, che è direttamente introdotta nella zona primaria. La sezione primaria premiscelata è provvista di uno swirler radiale e degli ugelli del combustibile. Sono presenti inoltre due serie di ugelli, una per il gas naturale ed una per il syngas. La sezione diffusiva si compone invece di 6 cannule per l'immissione del combustibile, di un flame holder, dei fori di immissione dell'aria e del sistema di ignizione. Una sezione schematica del combustore in oggetto è riportata in Figura 1. Sono stati simulati 3 casi relativi a 3 differenti composizioni della miscela combustibile (Tab. 2). La pressione operativa è fissata a 4 bar, la potenza a 320 kW, di cui 20 kW sono assegnati al pilota, con la corrispondente portata d'aria totale.

## 4 Risultati delle simulazioni

All'aumentare del contenuto di idrogeno, aumenta chiaramente la temperatura di fiamma, come si vede dalle Figure 2, 4. Ciò per altro non corrisponde ad un picco locale di NO, che è maggiore per il caso 2, cioè quello con il 40 % di idrogeno ed il 60 % di ammoniacca (Fig. 3), sebbene la quantità complessiva di NO in uscita è superiore per il caso a maggiore contenuto di idrogeno (Fig. 8). Questo vuol dire che anche in forte presenza di fuel NO<sub>x</sub>, i thermal NO<sub>x</sub> giocano un ruolo importante. Viceversa l'N<sub>2</sub>O incrementa man mano che la miscela combustibile si arricchisce di ammoniacca (Fig. 6, 9).

**Tab. 2.** Condizioni operative.

Case	Air flow (kg/s)	Air Temperature (K)	Pilot fuel flow (g/s)	Premix fuel flow (kg/s)	Fuel composition (% vol)		Fuel LHV (MJ/kg)
					NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	
1	0.7941	834.4	0.39	0.00587	20	80	51.08
2	0.7941	834.4	0.77	0.0116	60	40	25.88
3	0.7941	834.4	0.94	0.0140	80	20	21.38

Di pari passo con la temperatura di fiamma, va l'efficienza di combustione (Fig. 7), la quale si riduce anche in maniera considerevole all'aumentare del contenuto di ammoniaca, a causa, come si è già più volte ribadito, della sua minore reattività. Si passa infatti da efficienze quasi del 100%, ad efficienze inferiori all'85%. Come riportato in letteratura [15], il radicale OH è il più critico nella decomposizione dell'ammoniaca e quindi il più influente nel determinare la velocità laminare di fiamma. Infatti la reazione con l'OH è responsabile di oltre il 94% di decomposizione dell'ammoniaca nelle miscele studiate. Ciò è consistente con il fatto che le miscele alto contenuto di idrogeno possiedono una velocità laminare più alta, dato che corrispondono al maggiore accumulo di radicali OH intorno al fronte della fiamma. Si osserva che all'aumentare del contenuto di idrogeno fino all'80% anche la formazione di NO<sub>x</sub> aumenta, in parte a causa del contemporaneo aumento della temperatura di fiamma. In realtà, anche mantenendo la temperatura di fiamma costante, la produzione di NO<sub>x</sub> continuerebbe ad incrementare con il contenuto in idrogeno, a causa dell'aumento dei radicali OH, H e HNO al fronte di fiamma, che promuovono le reazioni NO<sub>2</sub> + H=NO + OH, HNO + H=NO + H<sub>2</sub> e HNO + OH=NO + H<sub>2</sub>O.

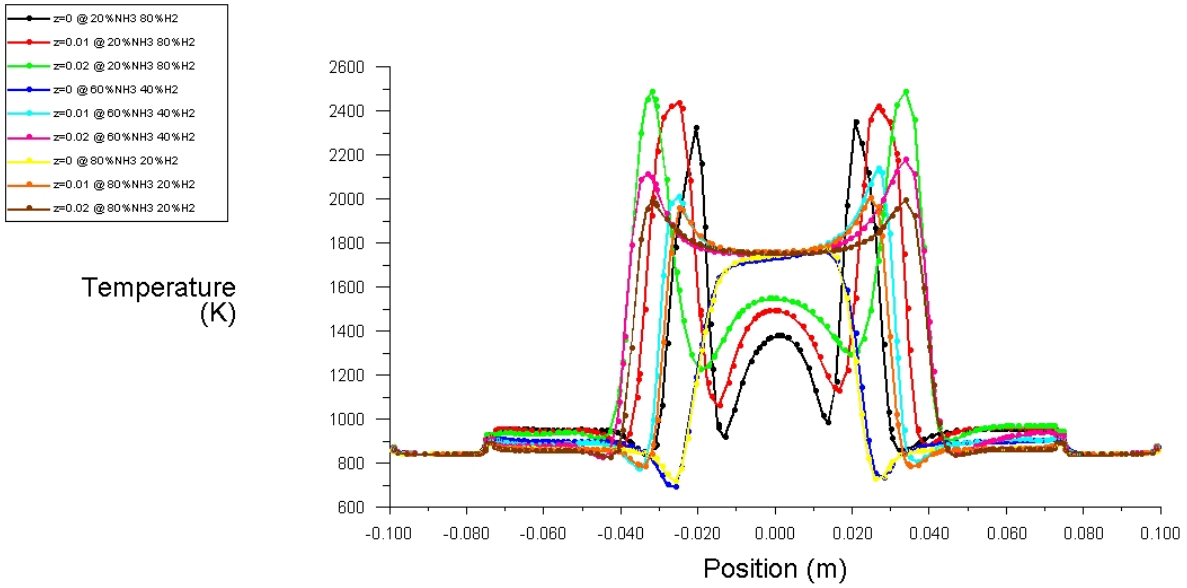


Fig. 2. Profili di temperatura.

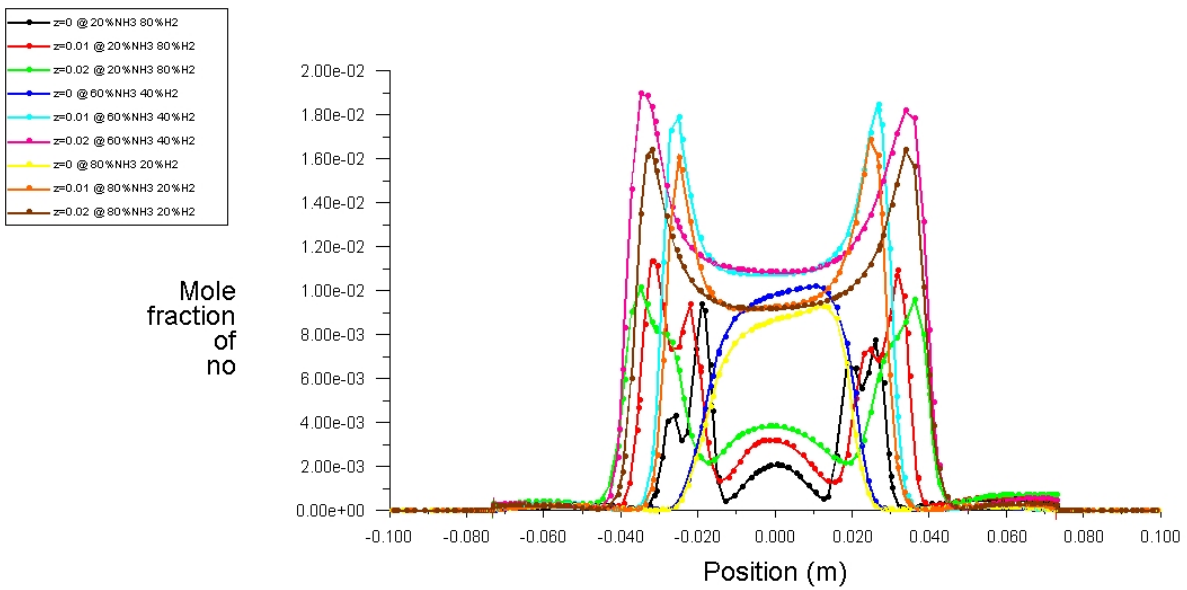
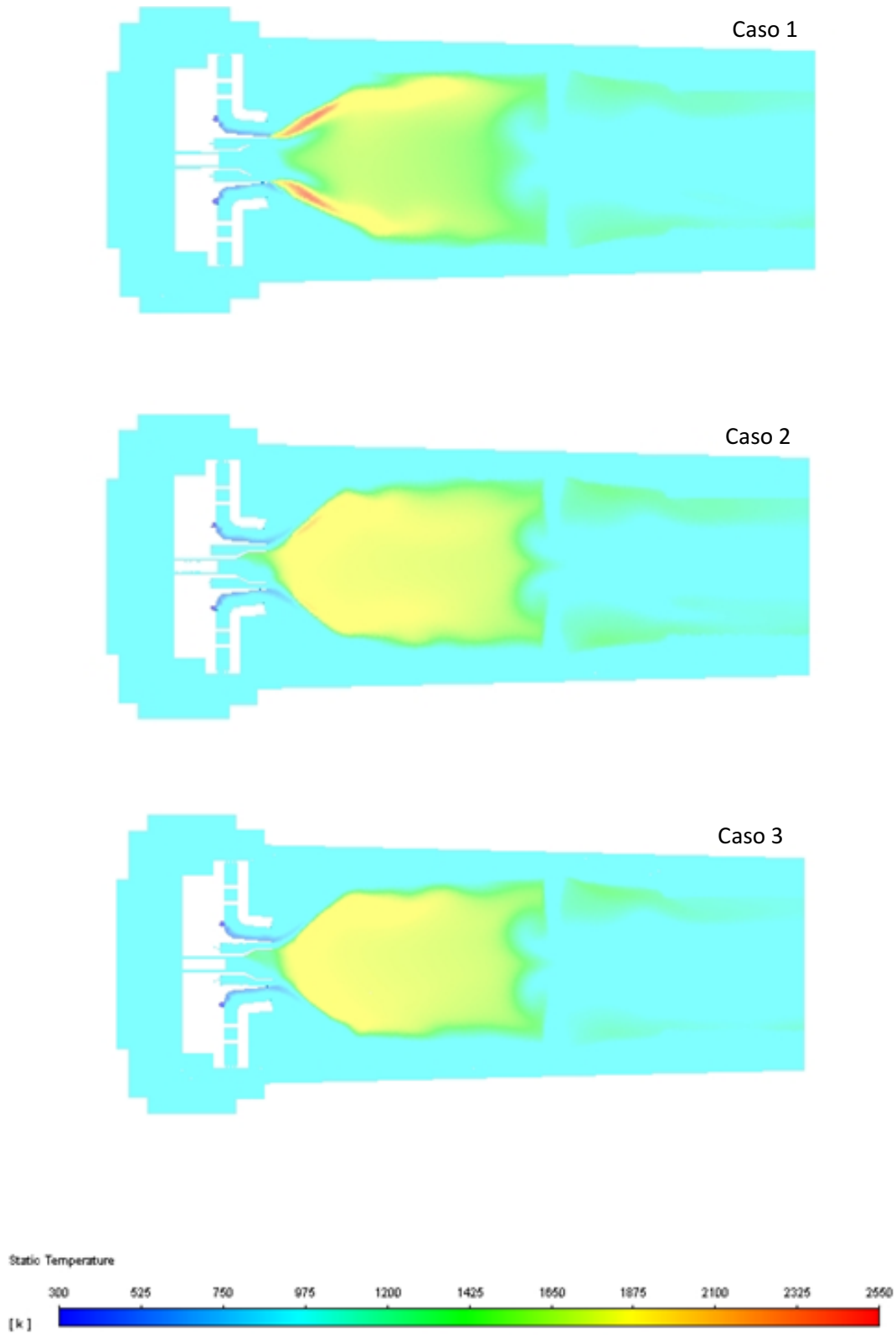


Fig. 3. Profili della concentrazione molare di NO.



**Fig. 4.** Mappa di temperatura.

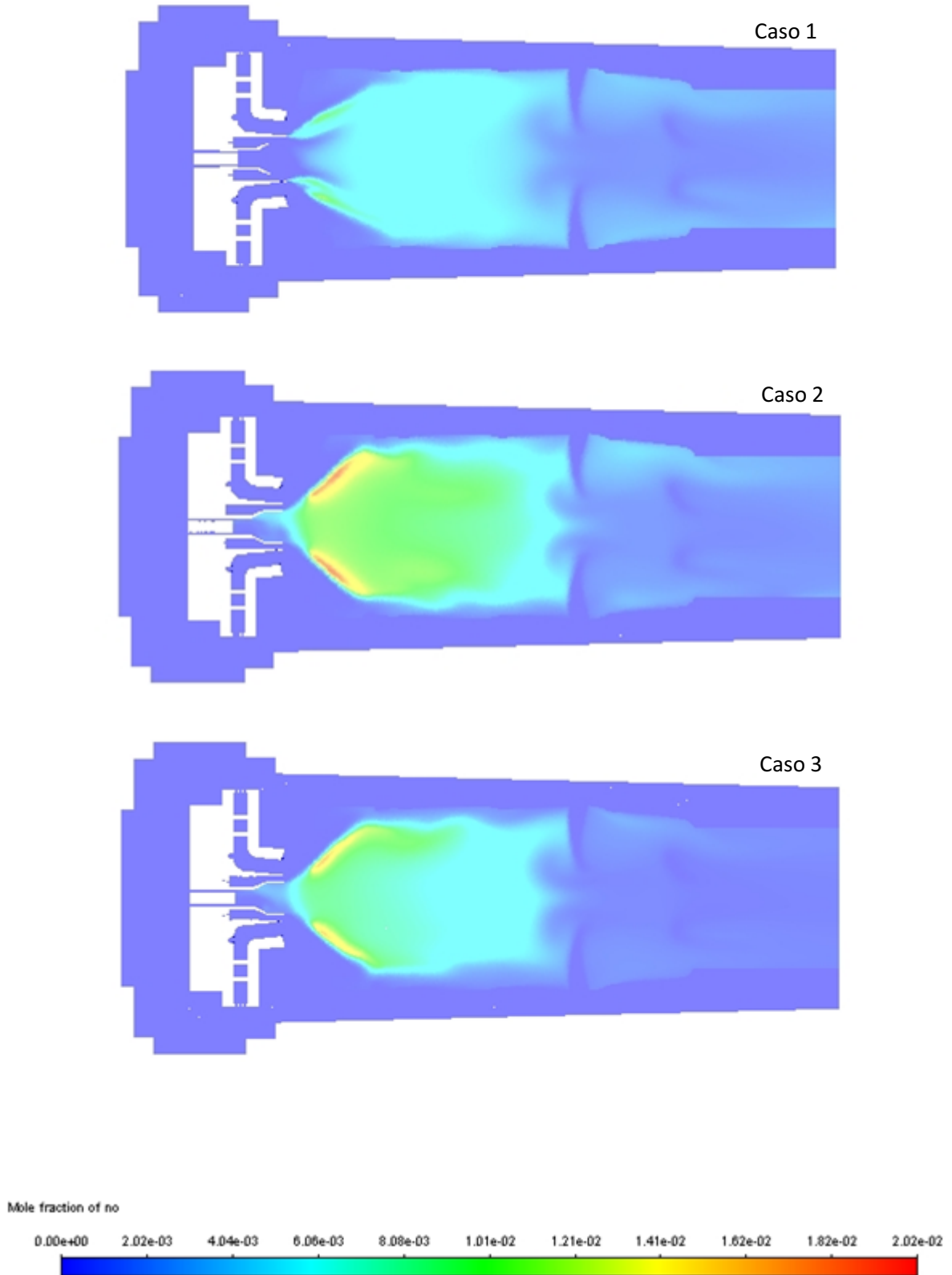
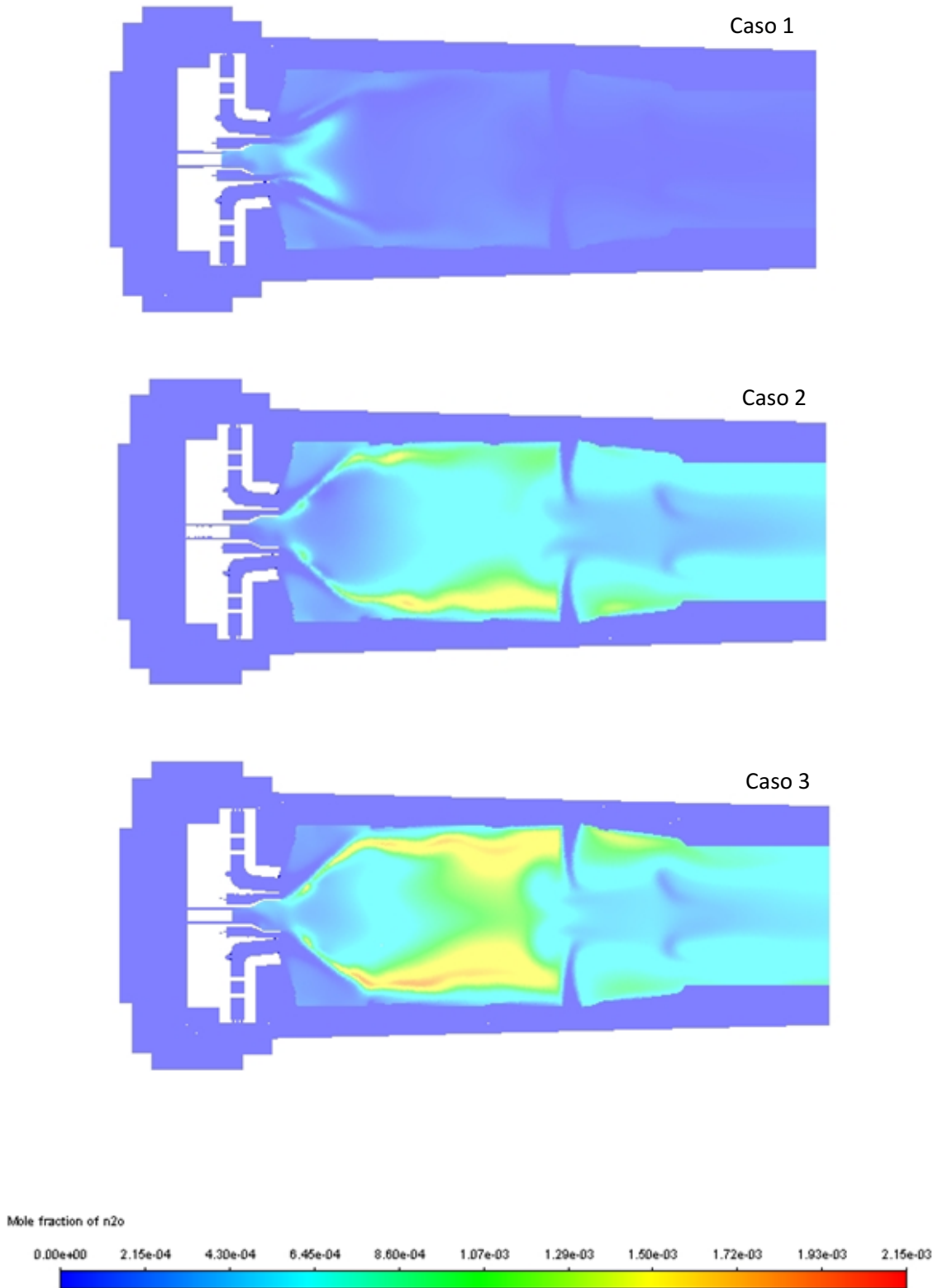
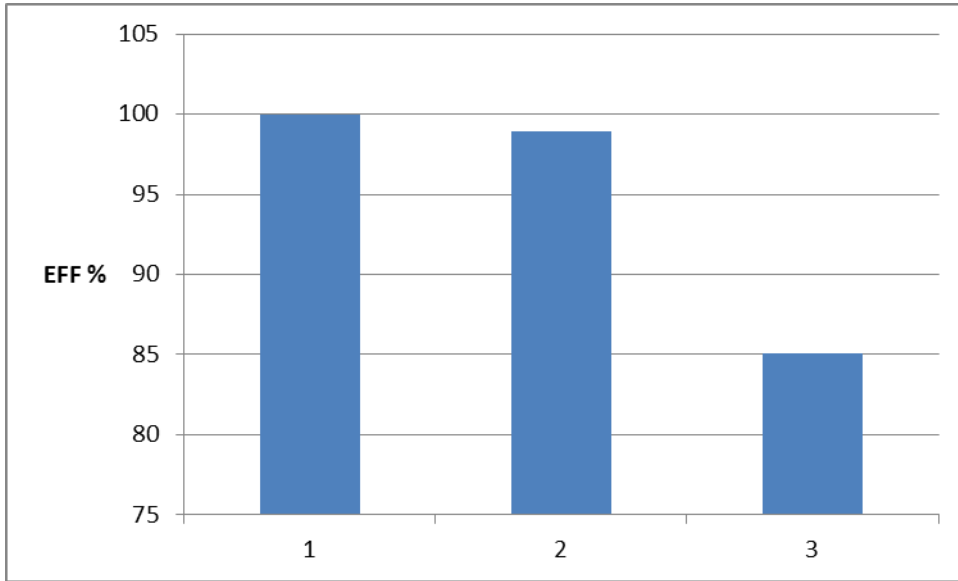


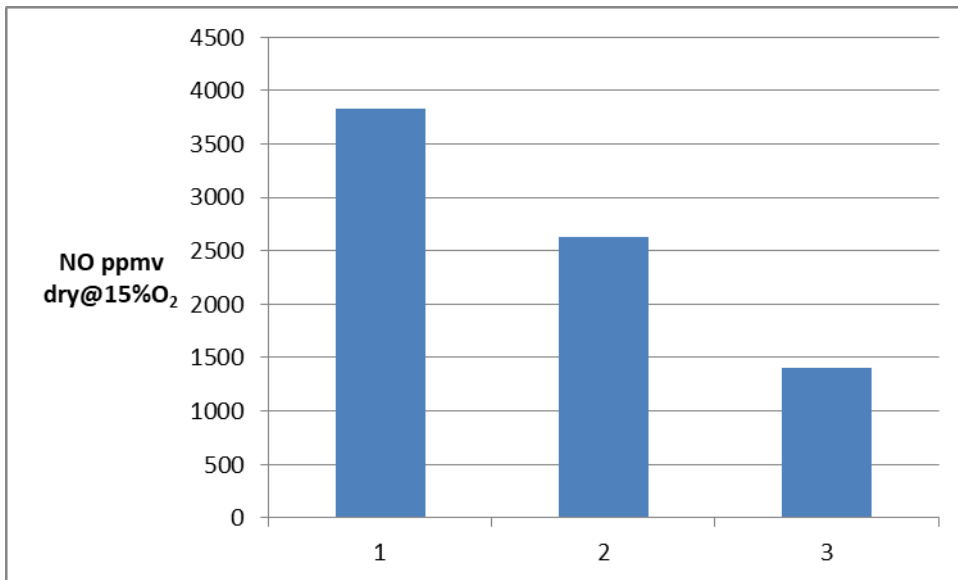
Fig. 5. Mappa della frazione molare di NO.



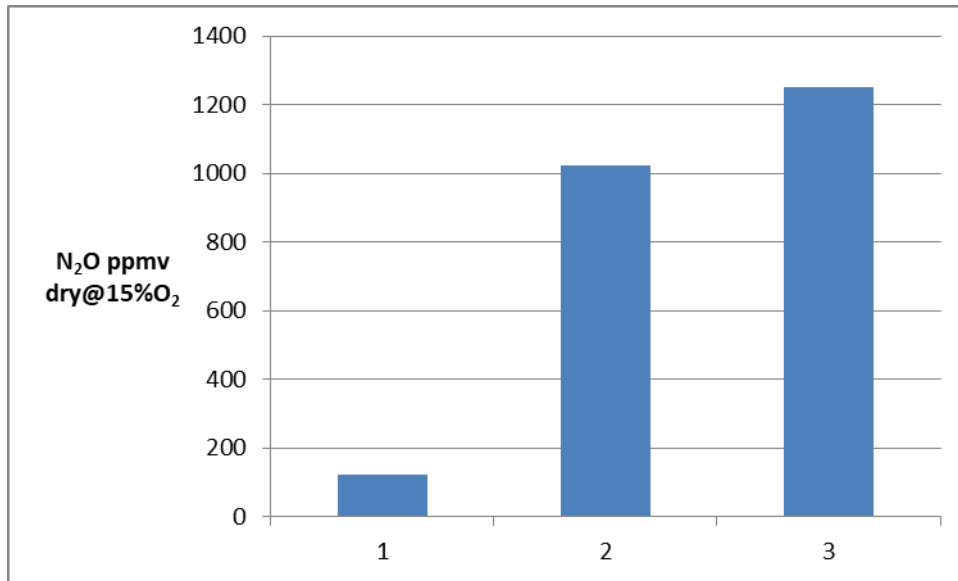
**Fig. 6.** Mappa della frazione molare di  $N_2O$ .



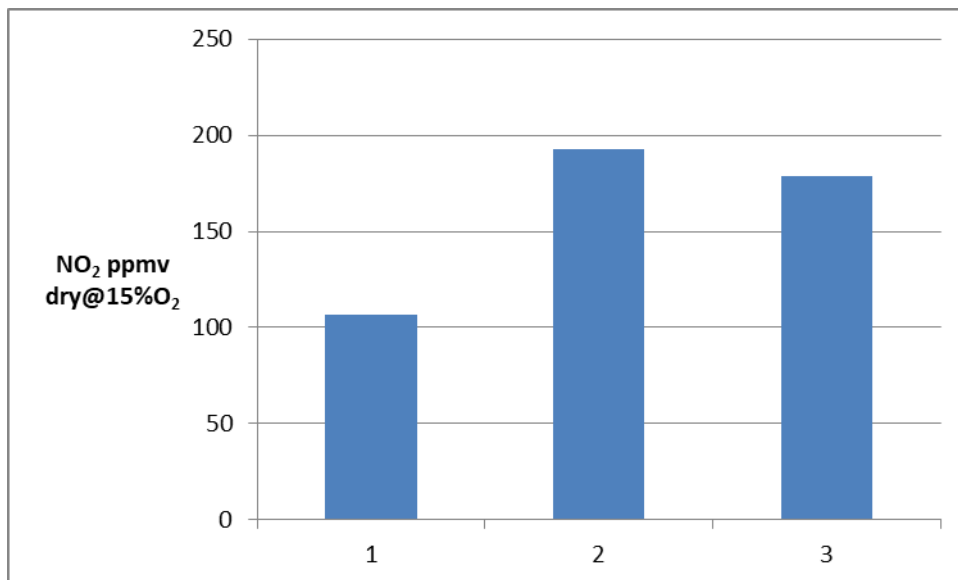
**Fig. 7.** Efficienza di combustione per i casi esaminati (CFD).



**Fig. 8.** Concentrazione di NO all'uscita del combustore per i casi esaminati (CFD).



**Fig. 9.** Concentrazione di N<sub>2</sub>O all'uscita del combustore per i casi esaminati (CFD).



**Fig. 10.** Concentrazione di NO<sub>2</sub> all'uscita del combustore per i casi esaminati (CFD).

Dal momento che il combustore in esame non consente una grande libertà di esercizio per ciò che concerne la scelta del rapporto di equivalenza nella zona primaria, al fine di valutare le performance in termini di emissioni un ipotetico combustore per turbina a gas, al variare della composizione della miscela idrogeno/ammoniaca e del rapporto di equivalenza, sono state condotte delle analisi numeriche, utilizzando il metodo della rete di reattori ideali. Le reti di PSR (Perfectly Stirred Reactor) o reti ibride PSR-PFR (Plug Flow Reactor) vengono comunemente utilizzate per simulare i combustori di turbine a gas. Tale approccio riduce notevolmente l'onere computazionale e fornisce ragionevoli soluzioni per processi di combustione complessi. Tuttavia, la costruzione di tale rete è piuttosto empirica. Lievi variazioni nelle condizioni operative del combustore spesso portano ad una nuova configurazione, con un numero diverso di reattori ed una diversa connettività. Tipicamente, una rete di reattori per combustori swirlati per turbine a gas, è costituita da una zona di fiamma/accensione, una zona di ricircolo ed una zona post-fiamma. Comunque, a seconda di come sono alimentati il combustibile ed il comburente e della complessità del flusso, possono occorrere reattori e ingressi aggiuntivi per rappresentare correttamente il combustore. Una tipica rete i reattori è mostrata in figura 11. La rete presenta due clusters di reattori. Il primo cluster rappresenta la regione intorno alla fiamma ed il secondo cluster la regione post-fiamma. In questo caso è stato utilizzato il meccanismo cinetico dettagliato di Otomo et al. [27].

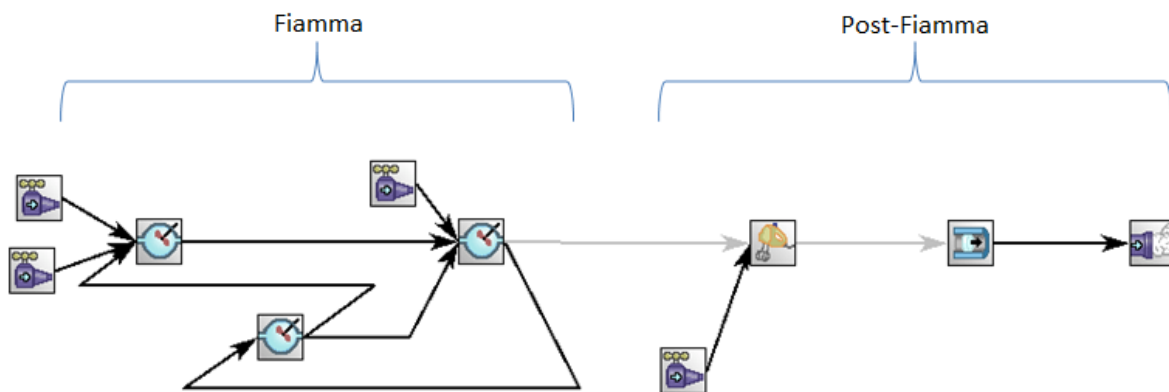


Fig. 11. Rete di reattori ideali utilizzata.

Dai risultati si evince ancora una volta che arricchendo la miscela combustibile di idrogeno, si innalzano le temperature di fiamma e aumentano gli NO termici. Si conferma inoltre la riduzione dell’N<sub>2</sub>O. È interessante notare in più l’incidenza del rapporto di equivalenza primario, che dalle simulazioni CFD non è stato possibile valutare.

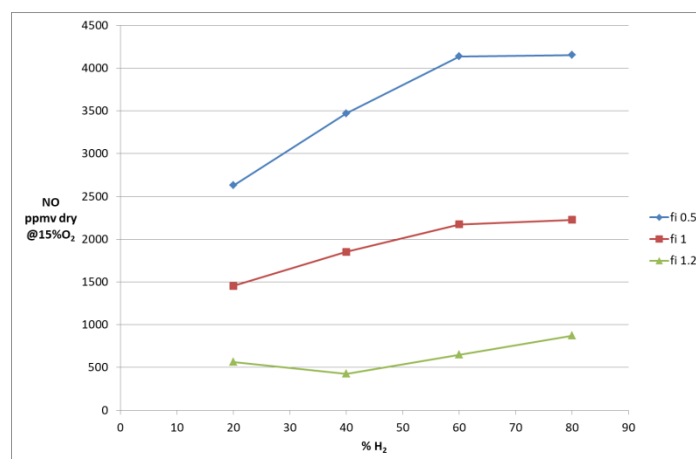
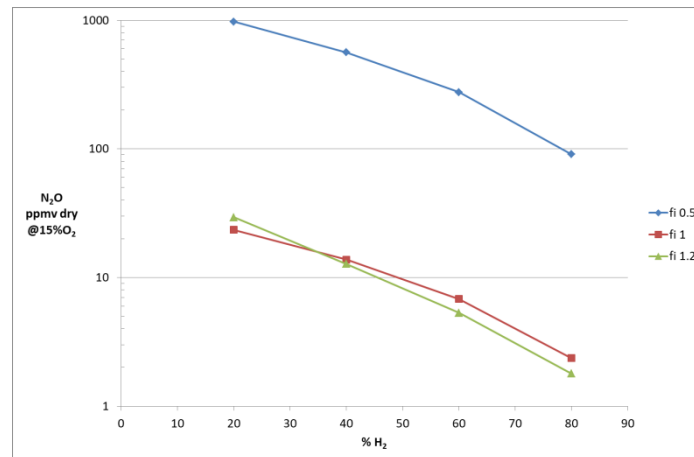
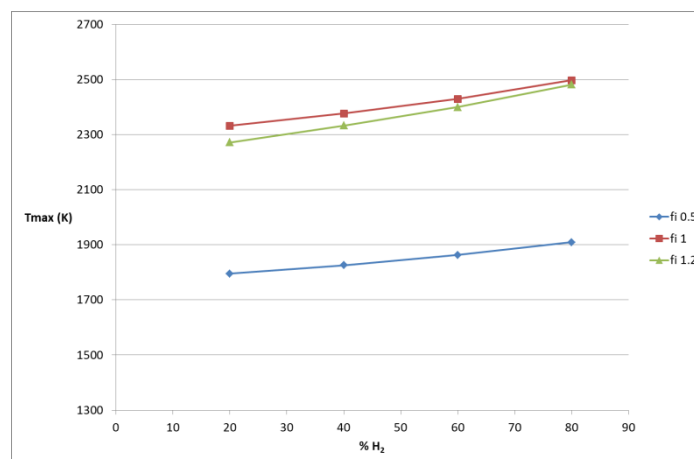


Fig. 12. Concentrazione di NO in funzione del contenuto di idrogeno e del rapporto di equivalenza primario.



**Fig. 13.** Concentrazione di N<sub>2</sub>O in funzione del contenuto di idrogeno e del rapporto di equivalenza primario.



**Fig. 14.** Temperatura massima raggiunta in funzione del contenuto di idrogeno e del rapporto di equivalenza primario.

Dalle figure risulta chiaro come l'adozione di miscele ricche (fi 1.2) comporti una riduzione dell'NO fino a sette volte, rispetto a miscele magre (fi 0.5) e dell'N<sub>2</sub>O di addirittura trenta volte, attraverso l'inibizione di reazioni del tipo  $NH_i + OX = NO + H_iX$  promosse dalla presenza di specie ossigenate e quindi dalla forte presenza di ossigeno.

## 5 Conclusioni

Da quanto emerge dalle simulazioni e da quanto riportato in letteratura, appare chiaro che il combustore esaminato non è in grado di lavorare con miscele contenenti ammoniacca senza che la produzione di NO<sub>x</sub> incrementi fortemente, a meno di non installare a valle apparecchiature per la riduzione catalitica selettiva. Infatti fissata la potenza, la quantità di aria che alimenta la testa del bruciatore e la quantità di combustibile che corrisponde alla potenza assegnata, non consentono di lavorare con rapporti di equivalenza primari superiori ad uno. L'adozione di tecniche di staging è risultata al momento l'unica strategia di combustione che consenta una drastica riduzione delle emissioni.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. Iki N, Kurata O, Matsunuma T, Inoue T. Micro gas turbine operation with kerosene and ammonia. NH<sub>3</sub> Fuel Association; 2014. Available online <https://nh3fuel.files.wordpress.com/2014/10/nh3fa-2014-norihiko-iki.pdf> [2016-11- 01].

2. Iki N , Kurata O , Matsunuma T , Inoue T. Micro gas turbine firing kerosene and ammonia. In: ASME turbo expo 2015: turbine technical conference and exposition. American Society of Mechanical Engineers; 2015 V008T23A23-VT23A23.
3. Somarathne KDKA , Hatakeyama S , Hayakawa A , Kobayashi H. Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air pre-mixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure. *Int J Hydrogen Energy* 2017; 42:27388–99 .
4. Kurata O , Iki N , Matsunuma T , Inoue T , Tsujimura T , Furutani H , et al. Success of ammonia-fired, regenerator-heated, diffusion combustion gas turbine power generation and prospect of low NOx combustion with high combustion efficiency. In: ASME 2017 power conference joint with ICOPE-17 collocated with the ASME 2017 11th international conference on energy sustainability, the ASME 2017 15th international conference on fuel cell science, engineering and technology, and the ASME 2017 nuclear forum. American Society of Mechanical Engineers; 2017 V001T04A26-VT04A26 .
5. Ganley J. Engine-ready, carbon free ammonia fuel, 2010 Annual NH3 fuel conference, NH3 Fuel Association; 2010.
6. Karabeyoglu A, Evans B. Fuel conditioning system for ammonia fired power plants. NH3 fuel association; 2012. <<https://nh3fuel.files.wordpress.com/2012/10/evans-brian.pdf>> [accessed 10.01.15].
7. Karabeyoglu A, Evans B, Stevens J, Cantwell B. Development of ammonia based fuels for environmentally friendly power generation. In: 10th annual international energy conversion conference, IECEC; 2012.
8. Balestri M, Cecchini D, Cinci V. Unconventional fuels experimental campaigns in gas turbine combustor at ENEL Sesta facility. ASME turbo expo; 2004.
9. Meyer T, Kumar P, Li M, Redfern K, Diaz D. Ammonia combustion with near zero pollutant emissions. NH3 fuel association; 2011. <<https://nh3fuel.files.wordpress.com/2013/01/2011-meyer.pdf>> [accessed 21.02.15].
10. Ito S, Kato S, Saito T, Fujimori T, Kobayashi H. Development of ammonia / natural gas dual fuel gas turbine combustor. NH3 Fuel Association; 2016. Available online <https://nh3fuelassociation.org/2016/08/22/development-of-ammonia-natural-gas-dual-fuel-gas-turbine-combustor/> [2016-11-29] .
11. Somarathne KDKA, Hayakawa A, Kobayashi H. Numerical investigation on the combustion characteristics of the turbulent premixed ammonia/air flames stabilized by a swirl burner. *J Fluid Sci Tech* 2016; 11:16-00126.
12. Somarathne KDKA, Hatakeyama S, Hayakawa A, Kobayashi H. Numerical investigation on the emission reduction characteristics of the turbulent premixed ammonia/air premixed flames stabilized by a swirl burner. *Proc Jpn Heat Transf Sympo* 2016; 53 I 212.
13. Hayakawa A, Arakawa Y, Mimoto R, Somarathne KDKA, Kudo T, Kobayashi H. Experimental investigation of stabilization and emission characteristics of ammonia/air premixed flames in a swirl combustor. *Int J Hydrogen Energy* 2017; 42:14010-8.
14. Valera-Medina A, Marsh R, Runyon J, Pugh D, Beasley P, Hughes T, et al. Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generations. *Appl Energy* 2017; 185:1362-71.
15. Nozari H, Karabeyoglu A. Numerical study of combustion characteristics of ammonia as a renewable fuel and establishment of reduced reaction mechanisms. *Fuel* 2015; 159:223-233.
16. Kurata S, Iki N, Matsunuma T, Inoue T, Tsujimura T, Furutani H, et al. Performances and emission characteristics of NH3-air and NH3-CH4-air combustion gas turbine power generations. *Proc Combust Inst* 2017; 36:3351-9.

17. Kurata O, Iki N, Inoue T, Matsunuma T, Tsujimura T, Furutani H, Kawano M, Arai K, Okafor EC, Hayakawa A, Kobayashi H. Development of a wide range-operable, rich-lean low-NO<sub>x</sub> combustor for NH<sub>3</sub> fuel gas-turbine power generation. *Proceedings of the Combustion Institute* 2019; 37:4587–4595
18. Duynslaegher C, Jeanmart H, Vandooren J. Ammonia combustion at elevated pressure and temperature conditions. *Fuel* 2010; 89:3540-5.
19. Hayakawa A, Goto T, Mimoto R, Kudo T, Kobayashi H. NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures. *Mech Eng J* 2015; 2:4-00402.
20. Colson S, Hayakawa A, Kudo T, Kobayashi H. Extinction characteristics of ammonia/air counter flow premixed flames at various pressures. *J Therm Sci Tech* 2016; 11:16-00384.
21. Xiao H, Valera-Medina A, Marsh R, Bowen PJ. Numerical study assessing various ammonia/methane reaction models for use under gas turbine conditions. *Fuel* 2017; 196:344-351.
22. Launder BE. Second-Moment Closure: Present... and Future? *Inter. J. Heat Fluid Flow* 1989; 10 (4): 282-300.
23. Magnussen BF. On the Structure Of turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis 1981.
24. Coppalle A, Vervisch P. The Total Emissivities of High-Temperature Flames. *Combustion and Flame* 1983; 49:101-108.
25. Smith TF, Shen ZF, Friedman JN. Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model. *J. Heat Transfer* 1982; 104: 602-608.
26. Konnov AA. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion. *Combust Flame* 2008; 152:507–28.
27. Otomo J, Koshi M, Mitsumori T, Iwasaki H, Yamada K. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018; 43:3004-3014.