



appunti
www.centroappunti.it

Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1525A -

ANNO: 2015

APPUNTI

STUDENTE: Rinaldi

MATERIA: Scienza dei Materiali partII. Prof. Spriano

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti. Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

PARTE 2: Parleremo di combustibili e dei problemi legati ai sistemi energetici

DSS Ho un numero considerevole di esercizi. Nel Testo d'essere vi è anche un esercizio sui combustibili.

IL PETROLIO: la maggiore parte dei combustibili liquidi di cui ci occupiamo hanno origine dal petrolio.

E' fatto di idrocarburi e, H e i impurità in quantità modeste ma sufficienti per causare una serie di problemi.

Sono molto lunghi. Nei combustibili invece noi vogliamo cose più corte e applichiamo dei processi di Raffinazione per passare dal petrolio alle benzine che portano alla frammentazione delle catene.

Non finno passare a tutti questi composti paraffinici senza doppi legami e composti con doppi legami.

Analisi elementare del petrolio:

85-87% di C, 11-12% di H, piccole quantità di S, O e N.

Costituenti fondamentali:

- **Idrocarburi paraffinici saturi** $C_n H_{2n+2}$ contenenti fino a 30 o più atomi di carbonio; di solito, poco ramificati.

- **Idrocarburi ciclici**, naftenici o cicloparaffini $C_n H_{2n}$
- **Idrocarburi aromatici** (benzene e suoi omologhi): presenza modesta
- **Idrocarburi insaturi** (olefine): presenza modesta

catene lineari, non cicliche e senza doppi legami

Stochemetria generica:

E' fatto di una catena di CH_2 , CH_2 , CH_2 in più vi sono 2 H che vanno a completare le catene (cioè di CH_2)

Non abbiamo doppi legami ma legami singoli e la catena è chiusa od ondulata.

ma è quello che vogliamo nella benzina. Vediamo che per ottenere il numero di ottano desiderato siamo degli idrocarburi più ramificati.

Hanno doppi legami. Sono molto desiderati nelle benzine per avere un numero di ottano elevato. Per passare dal petrolio alle benzine servono processi chimici.

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

Prima operazione per passare dal petrolio alle benzine

Prevede una sequenza di evaporazioni e condensazioni al fine di separare (frazionare) parti di liquido con intervalli definiti di temperatura di ebollizione, e ci permette di separare i vari costituenti del petrolio e di separarli in base alle loro ebollizioni cioè in base alla lunghezza delle catene.

Questo è un grosso problema ambientale perché l'inquinamento per AROMATI è molto diffuso in molti paesi.

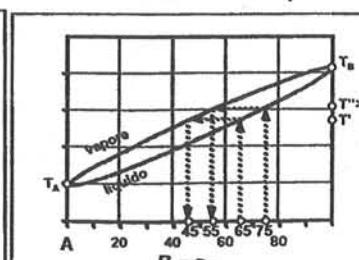
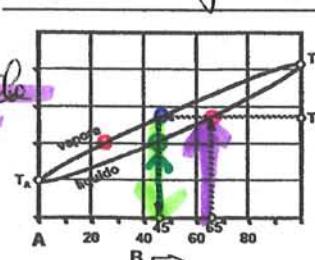
La Tboil cambia a seconda di quanti atomi ci sono nelle catene.

La composizione del vapore ottenibile da una miscela omogenea di composti liquidi è diversa da quella del liquido da cui viene generata

Si basa sui diagrammi di stato liquido-vapore e sul fatto che, quando ho una trasformazione di stato (es: Solidi \rightarrow liquidi)

il vapore che si forma ha una composizione diversa dal liquido di origine e quindi se lo separo, così come il liquido che si forma per fusione di un Solido se non è una fusione congruente in linea di massime ha una composizione diversa del Solido da cui parte per cui distillo il vapore e separo gli idrocarburi e secondo delle lunghezze delle catene (così come distillo la grappa e separo gli alcoli).

Generico diagramma di stato Solido-liquido:

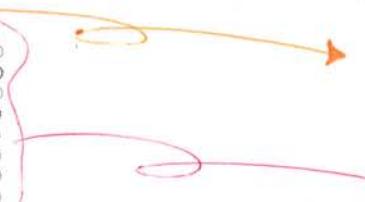
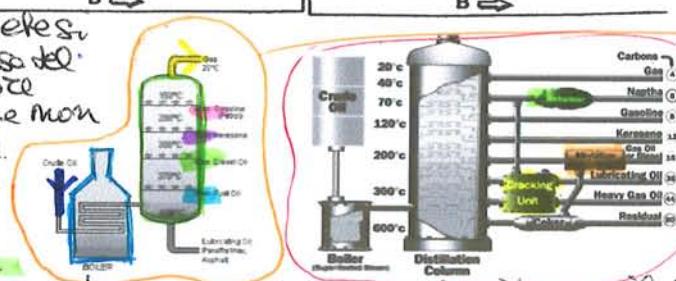


Nell'occhio c'è presente sia Solido che liquido.

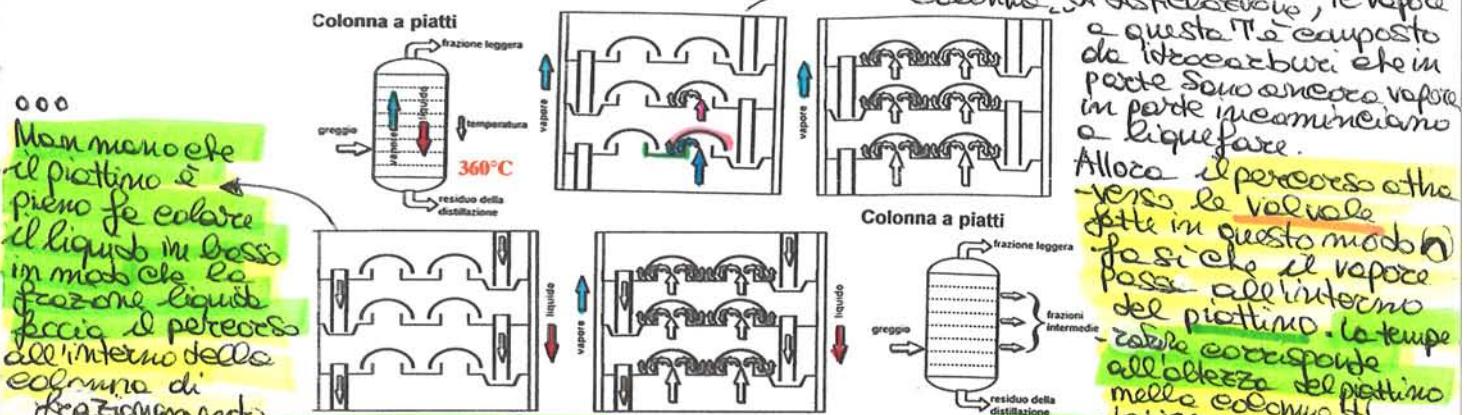
Se parlo di una miscela di 2 liquidi A e B per esempio con le 25% di B e devo a ebollizione in questo caso la composizione del vapore che si forma è data dall'eccezione del punto.

• quindi il vapore contiene il 45% di B e non più il 65% di B come il liquido che era ero partito. Se separo questo vapore e lo ricendo a bassa temperatura.

Si forma lo vapo o ricendensore e ottengo un liquido con il 45% di B. Se poi lo vapo e ripetuto una seconda volta, bolla a una temperatura più bassa e il vapore che si formi all'ebollizione ha una composizione dell'eccezione di questo punto. ecc. facendo quest'operazione un numero di volte sufficiente otengo Apuro e l'ho separato da B più.



All'interno delle colonne di distillazione, questo processo di eva posizione e condensazione che prima abbiamo visto sul diagramma di stato viene svolto da questi piattelli in cui abbiamo una doppia corrente: una di vapore che sale e una di liquido che scende.



A intervalli regolari, invece di lasciare che il liquido che è nei piattini cada, lo si preleva. Quindi si estrae la frazione liquida che corrisponde agli idrocarburi che condensano a quella temperatura.

Questo meccanismo fa sì che il vapore, essendo obbligato a risciacquare l'interno del liquido che è nel piattino, se elettrono frazioni di idrocarburi leggeri che erano rimaste per qualche motivo cinetico (e non termo-dinamico) condensate nel piattino ma che a quella T invece dovrebbero essere vapore e quindi essere saliti,

avendo continuamente una corrente di vapore che passa attraverso il liquido questo trasferisce con sé tutto quello che termodinamicamente deve trasferire con sé e che a quella T non deve ancora condensare.

Le FRAZIONI che estraggo sono:

ATTENZIONE:

GPL ≠ Gas Propano liquido!!
È una miscela di questo e butano (parte preponderante)]

dipende se vi è un legame singolo o doppio

dove ho dei doppi legami

che hanno 3-4 atomi di C
Miscela di C3 (propano e propilene) e C4 (n-butano, iso-butano e butilene), in rapporto variabile, generalmente 30 e 70%.

Idrocarburi, gassosi a temperatura e pressione ambiente, sono facilmente liquefacenti a pressioni leggermente più elevate (2 - 8 atm) e pertanto sono facilmente commercializzabili in bombole per la pressione. Inodori ed altamente infiammabili.

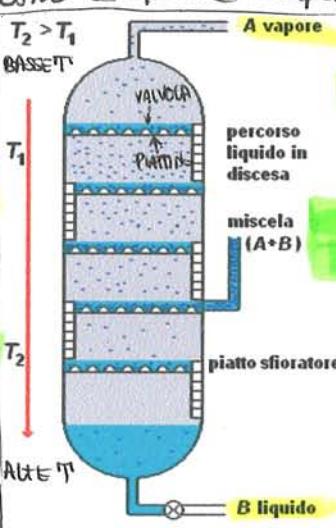
Sono a una certa altezza della colonna di distillazione, il vapore a questa T è composto da idrocarburi che in parte sono ancora vapore in parte iniziano a liquefarsi.

Allora il percorso che verso le valvole delle piante in questo modo fa sì che il vapore passi all'interno del piattino. La temperatura corrisponde all'altezza del piattino nella colonna di distillazione.

Ora tutto quello che è a una T di liquefazione più bassa di quest'ultima diventa liquido e si raccoglie/si condensa nel piattino perché a quella T è fatto da idrocarburi che condensano.

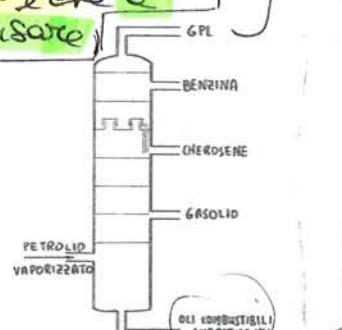
Quello che all'interno di questo miscela di vapore che stava salendo a questo T del piattino non ha ancora raggiunto la T di condensazione che è più bassa continua a salire nel piattino.

Superiore
Il piattino superiore circa una T più bassa
Il fenomeno si ripete in tutti i piattini e a tutte le altezze



Si ha una corrente di vapore che sale, riscaldando i successivi strati di liquido contenuti nei piatti che attraversa; in questo modo, il vapore si arricchisce del componente più volatile, A, e si raffina e ottiene A più Contemporaneamente, si ha un flusso di liquido che scende e diventa sempre più ricco del componente meno volatile, B. (OLI)

Miscela di gas che a T una sono allo stato gassoso



Questi sono quelli che non diventano mai vapore e che hanno T più bassa. Superiore ai 400°C e quindi quando entrano sono ancora liquide e quindi precipitano sul basso.

PARAFFINA quindi catene lineare senza doppi legami, catene ramificate

I processi di raffinazione della benzina sono tre

① Cracking termico: = operazione di rottura delle catene (da 12 atomi di C a circa 7-8)

Permette di frammentare termicamente le catene più lunghe degli idrocarburi della carica per ottenere idrocarburi leggeri (6-12 atomi di C) tramite **riscaldamento sotto pressione degli oli pesanti**. La frammentazione non è selettiva: produzione di gas (metano, etano, propano) come sottoprodotto

non è un metodo molto efficiente. ^{ha un rendimento basso perché se ne perde molto} perché se ne perde molto perché se ne perde molto

② Idrocracking

un processo simile al primo, ma molto più versatile, selettivo ed efficiente perché per compiere la degradazione termica delle molecole avviene in presenza di **catalizzatore e di idrogeno**.

I catalizzatori: **ossidi e sulfuri di nichel, cobalto, tungsteno, molibdeno o da metalli come platino, palladio, nichel o cobalto, zeoliti**

③ Il processo di alchilazione: ricomponere in benzina parte dei gas ottenuti come sottoprodotto da cracking (Metano, Etano, Propano)

Questi gas sono in genere costituiti da miscele ricche di isobutano e da olefine aventi 4, ma anche 3 o 5 atomi di carbonio.

quando gli atomi di C sono molto pochi (2-3) non possono produrre benzina

Vado a prendere i gas ottenuti separati da ① e li ricompongo in OLEFINE cioè composti con doppi legami che abbiano 3 o 4 o 5 atomi di C

④ Processi di conversione e reforming catalitico:

condizioni di temperatura e pressione meno severe; si ha una modifica nella natura degli idrocarburi che costituiscono una data frazione petrolifera.

vantaggi rispetto al cracking termico:

- minor produzione di prodotti gassosi leggeri (idrogeno, metano),
- minor produzione di n-alcani (lineari e senza doppi legami)
- conversione degli alcani in isoalcani (ramificati), cicloalcani, aromatici ed olefine (doppi legami).

Il processo catalitico è più oneroso sia dal punto di vista degli investimenti che della produzione.

Attualmente si impiegano catalizzatori sintetici costituiti da Zeoliti.

Non vado più a verificare il numero di C ma mi influenzano sul tipo di legami che c'è all'interno delle catene quindi - do a produrre

ISOALCANI: catene ramificate

OLEFINE: doppi legami

Abbiamo detto che affinché la benzina abbia un numero di ottimi para e quello desiderato per i motori a scoppio dev'essere più catene ramificate e più doppi legami e questo è il processo che mi permette di ottenerlo

La carica è costituita principalmente da gasoli (leggieri e pesanti) ottenuti per distillazione.

Si applica generalmente alle benzine così come ottenute dalla distillazione.

L'ingresso in mercato della benzina verde è avvenuto quando questo tipo di processo è diventato tecnicamente fattibile e commercialmente il costo dei catalizzatori si è abbassato

A conclusione di questi processi si ottengono benzine contenenti:

57% di idrocarburi saturi, (paraffine lineari e senza doppi legami)

13% di olefine (con doppi legami)

30% di idrocarburi aromatici. (ALTAMENTE CANCEROGENI!)

Un forte aumento di idrocarburi aromatici è una fonte potenziale di inquinamento

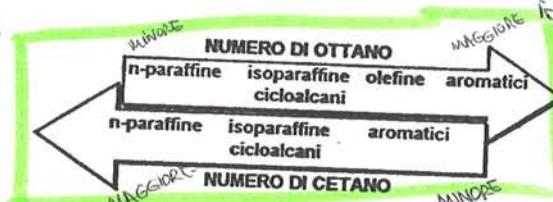
Oggi la benzina verde si presenta con un tenore di aromatici molto elevato, perfe è necessario per ottenere il numero di ottimi desiderato senza dovere aggiungere il piumbo tetraetile!

Il numero di ottano è tanto più elevato: (migliore è il comportamento della benzina nel motore a scoppio \Rightarrow posso esplodere e lei non si autoaccende)

- quanto più sono ramificate le catene,
- quanti più doppi legami sono presenti,
- se sono presenti aromatici

\Rightarrow ecco perché effettuiamo tutto quel lavoro chimico per cambiare la composizione degli idrocarburi.

Complementare al numero di Ottano è quello di Cetano che caratterizza il gasolio Diesel che deve autoaccendersi.



La benzina verde ha numero di ottano 95 (per gli AROMATICI)

La benzina super ha (aveva) n.o. 97

Diverse compagnie petrolifere propongono (con sovrapprezzo) carburanti a 98-101 ottani.

m-paraffine = idrocarburi lineari senza ramificazioni, doppi legami e anelli come l'm-espante
isoparaffine =
cicloalcani =
secunario o terziario degli anelli migliore
olefine =
migliora se metto dei doppi legami

Rispetto alle operazioni di REFORMING

Altra via per migliorare il potere antidetonante delle benzine: uso di additivi. Questa via si è seguita per molti anni prima che si conoscessero i catalizzatori

Ethyl fluid:

un liquido contenente piombo tetraetile $Pb(C_2H_5)_4$, piombo tetrametile $Pb(CH_3)_4$ \Rightarrow inquinamento da piombo

usato per aumentare n.o. in benzine che erano fatte da paraffine

esempio: BRASILE
Ci sono molti alcoli perché sono prodotti secondari della fermentazione e della canna da zucchero

calore prodotto durante le trasformazioni

• Ole FIAT è la più grande produttrice di questi motori ma li esporta in Brasile

Una via che viene maggiorata in molti paesi è:

Addizione di liquidi combustibili contenenti ossigeno (alcoli, eteri):
 \Rightarrow potere calorifico minore \Rightarrow calore di vaporizzazione maggiore
 \Rightarrow solo se l'addizione non supera il 10% non sono necessarie modifiche al motore, per percentuali superiori ci vogliono motori a oppositi.

Riducono il contenuto del CO, NO_x e particolato nei gas di scarico

\Rightarrow Del punto di vista ambientale è vantaggioso

Questi hanno n.o. molto elevato
Allora posso avere n.o. elevato senza avere gli AROMATICI

giace e sfavore perché abbiano detto che la benzina per essere utilizzata deve essere vaporizzata

\Rightarrow Mi costa di più secolare e il valore energetico risulta sfavorevole



IP PLUS 98/Shell V Power:

- Il numero di ottani (oltre 98), che supera di tre punti quello della comune benzina attualmente sul mercato \Rightarrow ottimizzare il processo di trasformazione dell'energia disponibile in energia meccanica \Rightarrow capacità di accelerazione.

\Rightarrow ottima combustione all'interno dello scoppio

Come si ottiene il n.o. elevato?

- La distribuzione equilibrata degli ottani, che rimangono in numero elevato sia nelle frazioni leggere che in quelle pesanti \Rightarrow proprietà antidetonanti omogenee lungo tutta la curva di distillazione \Rightarrow brucia regolarmente e in modo efficace durante tutte le fasi della combustione.

\rightarrow Nella benzina invece

ci sono idrocarburi ed altri n.o. e altri a basso n.o. e quindi lo si miscela una mistura all'interno dello miscelatore. Qui lo miscelatore è poi selezionato e tratti gli idrocarburi presenti hanno n.o. simile.

- La facilità di vaporizzazione \Rightarrow forma miscela con l'aria in tempi brevi e a produrre combustioni più rapide, \Rightarrow prontezza di risposta del motore.

- Il potere detergente: additivo che impedisce la formazione di depositi nel sistema di alimentazione del motore e in particolare sulle valvole

Sono catene leggermente più corte allora ci chiedono meno energia per essere passate e gas prima di bruciare e quindi il bilancio energetico risulta sfavorevole

→ Io voglio invece misurare le curve mero nella quale solo ad alte T amilino e gasolio si miscelano insieme tanto da dare un liquido omogeneo. perché i 2 sono diversi

• l'amilino deve essere ergomatico.

• il gasolio " alpino parafinico.

→ l'amilino scioglie male il gasolio perché sono chimicamente diversi, per poterli sciogliere devo alzare molto la T.
Appena sotto le curve si separano.

Non confondere Residuo Carbonioso e Ceneri! Infatti entrambe fanno riferimento e ciò è le testo dopo che ho bruciato però

RESIDUO CARBONIOSO
Fa riferimento al Carbonio che resta come polverino. È riferito alle frazioni così pesanti di gasolio che non riescono a bruciare completamente ma che lasciano degli atomi di Carbonio incendiati

→ CENERI
Fa riferimento ai metalli che possono essere presenti solubilizzati all'interno del Carbonio ma che quando si va in combustione non bruciano e restano come polverine metalliche

il gasolio

sui motori Diesel perché contiene un sacchissimo

④ Attualmente non possono essere utilizzati perché lo zolfi avvelena questi catalizzatori, mentre quest'ultimo deve essere in grado di fare legami reversibili cioè di legare delle molecole, farle reagire e poi farle andare via reagite ed essere pronto per farne reagire di nuove) lo zolfi si lega in maniera irreversibile al catalizzatore e questo non può più reagire con nient'altro

Un dato interessante è la diversa distribuzione tra i motori a benzina e quelli Diesel fra l'Europa e gli Stati Uniti

Present share of

Transportation Fuels Consumption



Si è discusso riguardo la CO₂ in passato, gli USA infatti volevano che queste non fosse messe tra gli agenti inquinanti.

Pero' è molto difficile produrre meno CO₂ perché se brucio

PROCARBURI che sono fatti di Carbonio la Combustione nelle condizioni migliori che possa avere

produce CO₂!
Non si eliminano le CO₂ se non utilizzando combustibili che non contengono o contengono poco carbonio.

GPL

Combustibile per motore = ciò che esce come gas dalla colonna di frazionamento

Costituito essenzialmente da propano e butano.

Facilmente liquefacibile:

da 270 litri di gas propano si ottiene un litro di propano liquido che pesa circa 0,5 kg e che ha un Q_i di circa 42.000 kJ/kg.

Vantaggi:

- Emette meno CO₂, CO, NO_x e HC rispetto alla benzina e al gasolio; non contiene idrocarburi aromatici o sostanze generatrici di ceneri, zolfo; cioè zessuoli solide perché è un gas
- Costa meno di benzina e gasolio perché come viene prodotto dalla distillazione è già un gas pulito, non ha bisogno di raffinazione
- Si mescola meglio con l'aria \Rightarrow migliore carburazione
- Elevate caratteristiche antidetonanti; garantisce potenza e velocità simili (massima uguali) a quelle offerte dalla benzina; Elevato numero di Ottone

Per contro:

- il serbatoio che lo contiene riduce il volume del bagagliaio (e su stoccare) perciò deve avere un volume suppostamente scavo
- è potenzialmente pericoloso in caso di incidente
- la rete di distribuzione è ancora insufficiente

Il numero delle vetture che utilizzano in Italia come carburante il GPL è superiore al milione di unità ed è in fase di crescita

→ Non avviene per il metano. Quasi perciò i gas hanno densità superiore a quella dell'aria. Nona in caso di perdita del serbatoio il GPL per un tempo significativo resta. Stabilizzato negli strati gassosi dell'aria allora è molto facile che ci sia una scintilla che lo possa accendere. Viceversa il metano si disperde molto velocemente con un perduto di espansione molto più basso

E' l'unico combustibile che può
eliminare le CO₂ perché non
contiene carbonio \Rightarrow vantaggio
ambientale.

Però non cresce sugli
alberi, è necessario
produrla, per pro-
durla consumiamo
energia elettrica
e per produrre
questo albero
in linea di massime
bruciato del petrolio
 \Rightarrow comunque produce
-mo CO₂

IDROGENO = Il combustibile del futuro, però il suo
utilizzo dal punto di vista applicativo
continua ad essere
molto limitato
A parità di energia prodotta il peso di idrogeno liquido è circa un terzo del
peso degli idrocarburi liquidi. Però i volumi da immagazzinare sono ingenti: un
serbatoio da 60 l di benzina equivale a un contenitore di idrogeno liquido da
100 litri a 600 bar che pesa 300 kg. \Rightarrow Ha un grande POTERE CALORIFICO

Evidente il minore inquinamento ambientale \Rightarrow produce solo vapore d'acqua.

Inconvenienti:

"l'idrogeno liquido va mantenuto a una temperatura inferiore a - 253°C (20 K) \Rightarrow
richiede un peso rilevante di materiale termicamente isolante.

"elevati costi di produzione e di rifornimento dell'idrogeno liquido

Soluzione alternativa \Rightarrow idruri metallici o produzione di idrogeno attraverso fuel

reforming del metanolo all'interno del veicolo (si produce comunque CO₂)

Sostanze che possono assorbire grandi quantità di idrogeno a bassa pressione e
cederlo per riscaldamento

calorifico \rightarrow allora 1 kg di H
sviluppa una
quantità di energia
3 volte superiore a
quella di 1 kg di benzina
o di gasolio.

Il problema non è il
peso ma il Volume

\oplus Sono tanti anni che
non si pensa più di
stoccare l'H all'interno
di serbatoi ma
si pensa di usare l'H
immagazzinato
chimicamente

Abbiamo delle spugne
metalliche di metalli
che sono facilmente
bruciati quando facciamo
fuoco, facciamo in
modo che queste spugne
metalliche assorbi
l'H, lo leggono
decentrando i metalli
al loro interno e
poi sciolotato di nuovo
lo liberano

\Rightarrow Non si pensa più
di immagazzinarlo
come gas ma si
può invece di farlo
reagire con dei metalli
e in particolare degli
ossidi che possono
stoccarlo al loro
interno

Problema = questo
processo è reversibile
solo per un certo
numero di cicli.
Ci sono dei costi
molto elevati

COMBUSTIBILI SOLIDI: IL COKE

Il carbone fossile non può essere utilizzato in applicazioni metallurgiche perché è non poroso, friabile, ricco di zolfo e di materie volatili.

Il coke è il residuo solido carbonioso di litantrace bituminoso (a fiamma corta) dal quale le componenti volatili siano state estratte attraverso la cottura in forno (1000 °C) in assenza di ossigeno.

È duro e poroso e ha potere calorifico alto, pari a 29.6 MJ/kg.

Il coke è utilizzato come combustibile e come agente riducente nei forni fusori dei minerali metalliferi (altoforni).

Cokeria

Il coke si ottiene per distillazione del
carbon fossile in impianti detti **cokerie**.

I forni sono costituiti da una serie di celle
rivestite internamente da mattoni
refrattari silicei. Le celle hanno forma
stretta ed allungata:

- larghezza = 0,40 ÷ 0,60 m

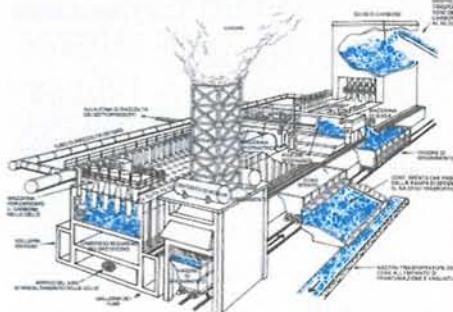
- altezza = 4 ÷ 6 m

- profondità = 10 ÷ 16 m

Il carbon fossile viene caricato dall'alto
nelle celle che sono riscaldate
dall'esterno con fiamme di un gas che
brucia nell'intercapedine tra una cella
e l'altra.

Alla temperatura di 1200 ÷ 1400 °C, per
un tempo di 14 ÷ 20 ore, il carbono
libera dello zolfo e delle materie volatili.
Il coke così ottenuto viene trasportato,
per mezzo di appositi vagoni, sotto una
torre di spiegamento, dove è raffreddato
tramite una pioggia d'acqua.

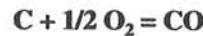
E' quindi inviato in un impianto di
frantumazione dove viene ridotto ad una
pezzatura di 20 ÷ 40 mm.



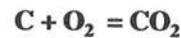
La composizione media del coke è la seguente:
90% di carbonio
1% di materie volatili
1% di zolfo
8% di ceneri

COMBUSTIONE DEL CARBONIO

Il **carbonio** può combinarsi con ossigeno o con aria dando monossido o anidride carbonica a seconda che la combustione avvenga in difetto o in eccesso di ossigeno.



$\Delta G = -26.420 - 21,34 \text{ T}$



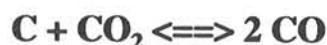
$\Delta G = - 94.050 - 0,69 \text{ T}$

(le reazioni sono le stesse sia che esso sia presente come solido puro o all'interno di catene idrocarburiche)

Le temperature massime teoriche raggiungibili nelle due reazioni con aria sono differenti:

- nella combustione a CO_2 si possono ottenere temperature di **2200 °C**,
- nella combustione a CO si ottengono temperature dell'ordine dei **1100 °C**.

Le due reazioni sono legate dall'equilibrio di **Boudouard** secondo il quale



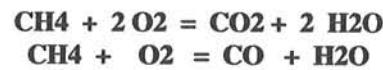
La reazione è spostata verso la formazione di CO_2 sino a temperature dell'ordine di **700°C**, mentre a temperature superiori è spostata verso la formazione di CO .

Azoto presente nei combustibili

Nella combustione di sostanze con un contenuto non trascurabile di azoto (p.es. carboni fossili, contenuto medio 0,6 -1,7% di azoto) si forma anche **N₂O (ossido nitroso o protossido d'azoto)**, che è considerato inquinante in quanto è un importante fattore nella distruzione dell'ozono stratosferico; contribuisce inoltre all'effetto serra in quanto assorbe fortemente le radiazioni infrarosse.

N.B. L'azoto presente nell'aria non partecipa se non in minima parte alla combustione: quello che brucia è l'azoto presente nel combustibile

COMBUSTIONE DEL METANO



Le reazioni metano-ossigeno cominciano ad aver luogo, molto lentamente, a temperature attorno a 400 °C, per assumere un decorso via via più rapido quando si superano i 600 °C

COMBUSTIONE DI IDROCARBURI

Nel caso di idrocarburi a più elevato peso molecolare del metano, siano essi allo stato liquido o gassoso, si passa sempre nella combustione attraverso stadi che liberano atomi o forme radicali.

E' sperimentalmente provato che **la zona di reazione può essere divisa in due diverse aree:**

- nella prima si forma CO ed H₂O,
- nella seconda si ha il passaggio da CO a CO₂.

La combustione completa è una combustione in condizioni teoriche in cui tutto il carbonio presente nel combustibile (nella catena dell'idrocarburo) brucia per dare CO_2 (sostanza più ossidata che può dare).

• Tutto H dell'idrocarburo brucia per dare H_2O

• L'eventuale S presente nel combustibile brucia per dare SO_2 .

Combustione completa:

▫ tutto il C $\Rightarrow CO_2$

▫ tutto l'H $\Rightarrow H_2O$

▫ tutto S $\Rightarrow SO_2$

▫ tutto N (presente nel combustibile) $\Rightarrow N_2$

▫ l'eventuale N presente nel combustibile (Ex: nitrati) brucia dando N_2 .

I.P.S. PARLIAMO DI AZOTO PRESENTE NEI COMBUSTIBILI.

▫ Nei calcoli sulla proprietà dei combustibili si considerano condizioni teoriche in cui tutte queste reazioni avvengono in modo completo ed in cui N_2 dell'aria rimane inerte.

▫ Le deviazioni dalle condizioni teoriche (produzione di CO, HC, particolato e NO_x) riguardano infatti una frazione minima di combustibile tanto da non influire sul suo potenziale termico.....

▫ Costituiscono invece un problema rilevante dal punto di vista ambientale.

In condizioni usuali la combustione avviene in presenza di aria ma in condizioni teoriche l'azoto dell'aria resta del tutto inerte. \rightarrow L'azoto dell'aria esce più sotto forma di N_2 , non brucia. In parte però, piccole quantità di azoto dell'aria reagiscono per dare NO_x = ossidi di azoto *

Potere calorifico inferiore (più utile) Q_i :

H_2O prodotta in fase gassosa

più utile al livello pratico.

Potere calorifico superiore Q_s :

H_2O prodotta in fase liquida

RELAZIONE MATEMATICA

TRA Q_s e Q_i

$$Q_s = Q_i + n \cdot 600$$

{ n = quantità (kg) di acqua prodotta dalla combustione di una unità (m^3 o kg) di combustibile

600 kcal = calore di vaporizzazione di un kg di acqua (si usano se esprimi Q_s e Q_i in Kcal/kg o Kcal/ Mm^3) se invece uso J devo moltiplicare per

se si usano i J \Rightarrow calore di vaporizzazione di un kg di acqua = 2440 J
kJ a volte viene approssimato a 2400 J.

Se il combustibile non è anidro \Rightarrow bisogna sottrarre al Q del combustibile anidro la percentuale di acqua presente



Il combustibile produce meno calore.

Dato che le temperature a cui avvengono le combustioni e le temperature a cui travolte i fuoi prodotti delle combustioni, sono temperature superiori ai 100°C , da fatto ~~quindi~~ Q_i è una condizione non ~~è~~ reale, perché H_2O non viene prodotta in fase liquida, ma in fase gassosa perché siamo ad alte temperature.

Quindi Q_i è un valore di calore più basso perché rispetto a Q_s gli è stato sottratto il calore che è stato dissipato per far vaporizzare H_2O , ma è un valore più reale, perché in effetti tale dissipazione esiste e H_2O viene prodotta in fase vapore.

*) Bisogna tenere conto anche che nel calore di m_1 = la quantità di H_2O prodotta, io devo mettere tutta l'acqua che viene prodotta nella combustione di un combustibile, considerando tutto l'idrogeno che è presente nel combustibile, che brucia per dare H_2O .

Dovrò guardare quindi quel è la formula del mio combustibile (Ex: $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$). vedere quanto idrogeno c'è nel combustibile e calcolarne la quantità H_2O viene prodotta.

Caso diverso è quando il combustibile viene sommerso (combustibile non anidro)

→ è diluito, ovvero nel mio combustibile è presente acqua → sono presenti tracce di H_2O , questo H_2O viene prodotta dalla reazione ma non è un prodotto di ossidazione perché non era idrogeno che brucia e dà acqua → l'acqua ~~è~~ all'interno del combustibile resta H_2O alla fine.

Allora quelle componenti non produce calore, anche se dissipano solo perché deve essere vaporizzata.

Determinazione del potere calorifico: **si misura con**

la Bomba di Mahler: (METODO CALORIMETRICO)

Si fa bruciare una quantità definita di combustibile e si misura il calore sviluppato per via calorimetrica (aumento di T di una massa nota di acqua) **si usa il calore sviluppato per scaldare una massa di H_2O .**

$$Q_s = \Delta T (P+A) C_p H_2O / p$$

ΔT = aumento di T [°C]

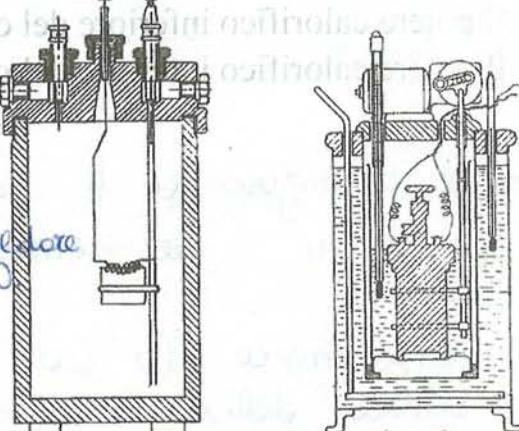
P = massa di acqua [kg]

A = costante dello strumento

$C_p H_2O$ = calore specifico H_2O [kcal

$kg^{-1} K^{-1}$] ^{calore necessario per riscaldare} di 100 la tenu. di H_2O

p = massa di combustibile [kg]



Recipiente adiabatico.

Ciò che si misura con la Bomba di Mahler è il Q_s perché i fuochi vengono raffreddati

A' to deve conto di eventuali dissipazioni termiche.

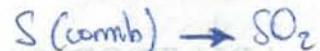
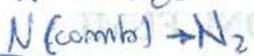
Per misurare Q_i :

- ✓ come per Q_s
- ✓ si fanno passare i prodotti di combustione attraverso una quantità nota di $CaCl_2$ (igroscopico)
- ✓ per differenza di peso si ricava l'acqua presente nei gas

Si procede nello stesso modo; poi prendo i fuochi che escono dalla camera di combustione, lo faccio passare attraverso un sole igroscopico, che separa tutta l'acqua presente. \rightarrow misuro m e uscendo

$$Q_s = Q_i + m \cdot 600 \quad \text{per calcolare } Q_i.$$

e sapendo quanta aria ho messo saprò come quanto
avuto avuto nei fumi



In pratica è quasi sempre necessario un **eccesso di aria**

che non partecipa alla combustione, ma aumenta il volume

dei fumi. Quando se metto giusta la quantità di aria
raramente rresco a far bruciare tutto il combustibile
(ciò capita nei combustibili gassosi)

Se ho un combustibile liquido o solido, devo sempre ragionare da
fuori il calcolo teorico dell'aria che serve e mettere in **eccesso**

Se invece dell'aria si usa come **comburente ossigeno** (o
(ossigeno puro) aria arricchita in ossigeno) il volume di comburente necessario è
minore dell'aria teorica. → Avrò una quantità di
volume inferiore dei fumi MA avrò un
rendimento termico migliore

↳ condizioni che non si
raggiungono nelle combustioni usuali.

ALTRO PARAMETRO PER VALUTARE I COMBUSTIBILI TEMPERATURA DI COMBUSTIONE

La T massima che potrebbe essere raggiunta se tutto il
calore prodotto fosse utilizzato solo per scaldare i prodotti di
combustione cioè i fumi di combustione

E' una temperatura teorica → si raggiunge in
pratica solo per pochi istanti nella parte più calda della
fiamma ⇒ utile per confrontare i combustibili e per
valutare le dispersioni termiche

In pratica questa temperatura teorica non corrisponde alla
temperatura effettiva: processi di decomposizione dei prodotti
della combustione e inevitabili perdite di calore.

UN PARAMETRO IMPORTANTE È IL RAPPORTO

T di combustione/T reale raggiunta = rendimento termico della
combustione

METODO DI APPROSSIMAZIONEDeterminazione di T combustione:Metodo grafico:

- 1) si individua la composizione dei fumi e si ipotizza una T di combustione
- 2) si calcola il calore necessario per portare i fumi alle varie T usando le tabelle
- 3) si traccia una curva T/Q e si individua Q_i (il calore teoricamente disponibile)
- 4) si trova la corrispondente T

Esempio: I fumi contengono $0.35 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$ e 1.22 Nm^3 di N_2 \rightarrow Brucio carbone perché mom ho acqua tra i miei fumi. (*)

Tabella 5.1 - Calori sensibili a pressione costante (kJ/Nm³)

$t^\circ\text{C}$	O_2	N_2	Aria	CO	H_2	CO_2
100	132	130	130	130	129	171
200	267	261	262	262	260	360
300	407	393	396	396	391	564
1100	1639	1546	1565	1570	1470	2475
1200	1801	1700	1720	1726	1615	2731
1300	1969	1853	1876	1884	1759	2990
1400	2133	2012	2033	2042	1905	3254
1500	2297	2169	2195	2199	2052	3518
1600	2462	2325	2354	2361	2200	3782
1700	2628	2484	2514	2521	2351	4047
1800	2799	2647	2675	2683	2506	4316
1900	2972	2804	2824	2826	2656	4584

$$(0.35 \cdot 3254) + (1.22 \cdot 2012) = 3594 \text{ kJ}$$

$$(0.35 \cdot 3518) + (1.22 \cdot 2169) = 3877 \text{ kJ}$$

PER I COMBUSTIBILI

LIQUIDI I POTERI $T_{COTB} = 2000^\circ\text{C}$

CALEORE SENSIBILE = Calore necessario per portare 1 Nm^3 dei vari gas alle temperature riportate in tabella.

(Ex: se io ho 1 Nm^3 di O_2 , per portarlo a 300°C ho bisogno di 407 kJ.)



kJ

4.500

4.000

3.500

3.000

2.500

2.000

1.500

1.000

500

0

-500

-1.000

-1.500

-2.000

-2.500

-3.000

-3.500

-4.000

-4.500

-5.000

-5.500

-6.000

-6.500

-7.000

-7.500

-8.000

-8.500

-9.000

-9.500

-10.000

-10.500

-11.000

-11.500

-12.000

-12.500

-13.000

-13.500

-14.000

-14.500

-15.000

-15.500

-16.000

-16.500

-17.000

-17.500

-18.000

-18.500

-19.000

-19.500

-20.000

-20.500

-21.000

-21.500

-22.000

-22.500

-23.000

-23.500

-24.000

-24.500

-25.000

-25.500

-26.000

-26.500

-27.000

-27.500

-28.000

-28.500

-29.000

-29.500

-30.000

-30.500

-31.000

-31.500

-32.000

-32.500

-33.000

-33.500

-34.000

-34.500

-35.000

-35.500

-36.000

-36.500

-37.000

-37.500

-38.000

-38.500

-39.000

-39.500

-40.000

-40.500

-41.000

-41.500

-42.000

-42.500

-43.000

-43.500

-44.000

-44.500

-45.000

-45.500

-46.000

-46.500

-47.000

-47.500

-48.000

-48.500

-49.000

-49.500

-50.000

-50.500

-51.000

-51.500

-52.000

-52.500

-53.000

-53.500

-54.000

-54.500

-55.000

-55.500

-56.000

-56.500

-57.000

-57.500

-58.000

-58.500

-59.000

-59.500

-60.000

-60.500

-61.000

-61.500

-62.000

-62.500

-63.000

-63.500

-64.000

-64.500

-65.000

-65.500

-66.000

-66.500

-67.000

-67.500

-68.000

-68.500

-69.000

-69.500

-70.000

-70.500

-71.000

-71.500

-72.000

-72.500

-73.000

-73.500

-74.000

-74.500

-75.000

-75.500

-76.000

-76.500

-77.000

-77.500

-78.000

-78.500

-79.000

-79.500

-80.000

-80.500

-81.000

-81.500

-82.000

-82.500

-83.000

-83.500

-84.000

-84.500

-85.000

-85.500

-86.000

-86.500

-87.000

-87.500

-88.000

-88.500

-89.000

-89.500

-90.000

-90.500

-91.000

-91.500

-92.000

-92.500

-93.000

-93.500

-94.000

-94.500

-95.000

-95.500

-96.000

-96.500

-97.000

-97.500

-98.000

-98.500

-99.000

-99.500

-100.000

-100.500

-101.000

-101.500

-102.000

-102.500

-103.000

-103.500

-104.000

-104.500

-105.000

-105.500

-106.000

-106.500

-107.000

-107.500

-108.000

-108.500

-109.000

-109.500

-110.000

-110.500

-111.000

-111.500

-112.000

-112.500

-113.000

-113.500

- 8) Faccio questo per 2 temperature, prima 1400°C e poi 1500°C e avevo 2 punti.
- 9) Tra i 2 punti traccio una retta.
- 10) Vado a vedere tra i dati del problema il Q_i avendo il colore teoricamente disponibile.
- 11) Vado a collegare nel grafico il Q_i teoricamente a disposizione e a questo punto individuo quel è la relativa temperatura teorica di combustione.
- Se abbiamo ipotizzato male, Q_i non va a collocarsi all'interno delle rette tracciate
- L'approssimazione consiste nel fatto che questa non è una retta ma è una curva.
- Quando posso immaginare una retta per quanto riguarda un intervallo di temperature piuttosto ristretto. differenza di circa $\pm 20^\circ\text{C}$.

P.S. Qualunque idrocarburo che vado a bruciare ha dell'idrogeno che produce, come combustione, H_2O .

L'unica cosa che posso bruciare e produrre ~~cosa~~ come combustione CO_2 vuol dire che contiene carbonio.

OSSERVAZIONI SUL POTENZIALE TERMICO

Se io ho due carburanti che sviluppano la stessa quantità di calore ma per bruciarli mi richiede meno aria e l'altro molta più aria, quello che richiede molta più aria alla fine come se produce la stessa quantità di aria, mi dà del calore che non posso sfruttare.

Perciò

Se uso molta aria per bruciare, avrò un volume di fuoco molto alto, quindi quel calore che viene prodotto viene assorbito da un grande volume di fuoco che arriverà ad una temperatura bassa.

Quella che io sfrutto è la temperatura a cui arrivano i fuochi.

Altro carburante che sviluppa la stessa quantità di calore ma richiede meno aria teorica di combustione, produce meno fuochi e con la stessa quantità di calore quei fuochi arrivano a temperatura più alta.

Quindi io posso sfruttare meglio quel calore

NON FARTI INGANNARE DAL SEGNO +. NON È VERO CHE PIÙ Q_{VAPORIZZ.} HO PIÙ P_t AVRÒ. Ciò è ESATTAMENTE IL CONTRARIO, PERCHÉ IL Q_i HA UN SEGNO meno. POSSIBILE QUINDI PIÙ ALTO Q_{VAPORIZZ.} PIÙ BASSO È IL POTENZIALE TERMICO DEL COMBUSTIBILE. Perché questo è tutto calore che va perso.

Viene tirato per
bruciare il combustibile
e che quindi dissipa.

Per un combustibile liquido

Al calore Q_i bisogna sommare il calore necessario per vaporizzare 1 kg di combustibile.

Al volume di aria teorica va sommato il volume occupato da 1 kg di combustibile vaporizzato.

$$P_t = \frac{Q_i + Q_{\text{vaporizzazione}}}{V_{\text{aria teorica}} + V_{\text{comb. Vap.}}}$$

calore di vaporizzazione
volume combustibile vaporizzato

La potenza sviluppativa da un motore aumenta con il crescere del potenziale termico \Rightarrow i carburanti in uso hanno potenziali termici di 3800 kJ/Nm³

Devo partire da 1 kg di combustibile devo vedere a quante m³ corrisponde e insieme questo valore in V_{comb. Vap.}

COMBUSTIBILE

Benzina

Idrogeno

Alcool (metanolo)

Il metanolo può essere aggiunto alla benzina per ottenere benzina di tipo "VERDE"

POTENZIALE TERMICO

2.82 MJ/kg

3.43 MJ/kg

3.08 MJ/kg

QUORE DI VAPORIZZAZIONE: = Q_{calore} che viene dissipato perché il combustibile liquido prima di bruciare deve passare da liquido a gas.

LE REAZIONI DI COMBUSTIONE SONO
REAZIONI TRA GAS.

Esempi di temperature di accensione

Combustibile	T [°C]
idrogeno	572
CO	610
metano	632
etano	472
butano	408
benzina	280-420

P.S. Il comburente è aria; $p=1$ atm

Per avere un buon combustibile, il volume dei fumi deve essere il più basso possibile.

Confronto fra combustibili

Qualità del combustibile

Potere calorifico inferiore

Volume fluido

Potenziale termico

per metro più significativo

ma più difficile da calcolare perché
ha bisogno di tutti i parametri
precedenti

- Inquinanti prodotti dai motori a benzina e motori dies
- Dispositivi antimquinamento

Sistemi catalitici per il trattamento dei gas di scarico di autoveicoli

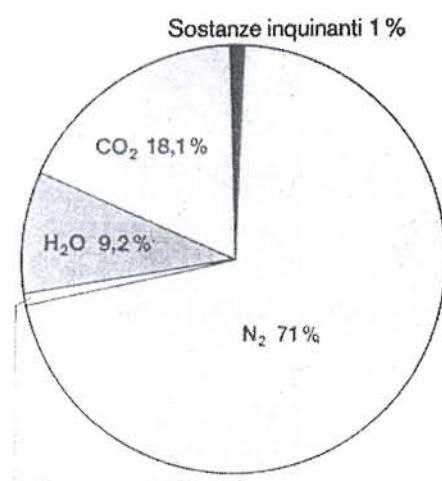
INQUINANTI CONTENUTI NEI GAS DI SCARICO DI AUTOVEICOLI

Stesso discorso della composizione dei fumi di una combustione.

GRAN PARTE DEI FUMI SONO CORPUSI DA AZOTO CHE DERIVA DALL'ARIA DI COMBUSTIONE (sta dall'aria stochiometricamente necessaria sia dall'aria in eccesso)

Sistemi catalitici per il trattamento dei gas di scarico di autoveicoli

Composizione gas di scarico



I motori a combustione interna utilizzano combustibili costituiti da miscele di idrocarburi (C_xH_y) i quali reagendo con l'aria comburente danno luogo alla formazione di H_2O e CO_2 e dell'1-2% circa in volume, a sostanze inquinanti.

La quantità di CO_2 deriva dal fatto di usare combustibili contenenti carbonio; la quantità di H_2O deriva dal fatto di usare miscele di idrocarburi (contengono H che viene da H_2O); Abbiamo ovvero vere piccole quantità di ossigeno che avrà "dell'eccesso" di aria che viene utilizzato.

Esiste un equilibrio che regola la temperatura della terra che è dato dall'irraggiamento solare e dalla parte di radiazione che la terra è in grado di riflettere e di ricevere in atmosfera. La CO_2 costituisce una sorta di barriera rispetto a tale riflessione, per cui parte del calore che è in condizioni di equilibrio viene rivennuto dalla terra in atmosfera, invece che contro una barriera che lo ricevette nuovamente sulla terra.

Questo modo sulla crosta terrestre viene conservata una quantità di calore maggiore a quella di equilibrio quindi la temperatura della terra sole gradatamente

Inquinanti PRIMARI emessi da motori a combustione interna

Le sostanze inquinanti **primarie** (direttamente prodotte dai motori) sono:

- CO;
- gli **idrocarburi incombusti** ed i prodotti di parziale ossidazione (**HC**);
- il **particolato (PM)**, particelle solide di piccole dimensioni costituite da un nucleo carbonioso e da una frazione organica solubile
- **NO e NO₂**, indicati sinteticamente con **NO_x**; ossidi di azoto
- **SO₂ e SO₃**, indicati sinteticamente con **SO_x**; ossidi di zolfo

Inquinanti SECONDARI derivanti da motori a combustione interna

Sono sostanze che non vengono emesse direttamente dai motori a combustione interna ma derivano da successive reazioni degli inquinanti primari con l'umidità dell'atmosfera. Ossidi di azoto ed ossidi di zolfo sono responsabili delle cosiddette piogge acide;



ossidi di azoto ed idrocarburi incombusti danno luogo, sotto l'azione catalizzatrice della radiazione solare, al cosiddetto **"smog fotochimico"**, miscela di composti fortemente irritanti come ozono (**O₃**) ed aldeidi.

Lo stesso fotocatino è dotato del fatto che in realtà esisterebbe una situazione di equilibrio che gli impedisce invece di modificare.

Normalmente in natura esiste un equilibrio fra il fatto che per effetto della radiazione solare NO_2 si scinde in NO ed un radicale ossigeno libero \rightarrow attivante reattivo.

Questo tende a reagire con l'ossigeno molecolare presente nell'atmosfera per dare ozono.

Ma la quantità di ozono è ovviamente regolata in atmosfera dal fatto che l'ozono reagisce con NO ossidando NO_2 e riproducendo ossigeno molecolare.

Quindi la presenza di NO_2 in atmosfera non è di per sé un fattore che conduirebbe ad un incremento della quantità di ozono.

Ciò perché è vero che queste reazioni reggono una sottile sottinenza in un equilibrio in cui la quantità di ozono presente in atmosfera resta costante!

MONOSSIDO DI CARBONIO CO .

Gas che si produce quando la combustione di carbonio avviene con un deficit di ossigeno (ovvero quando nella reazione di combustione non ha tutto l'ossigeno che stoichiometricamente serve per far reagire il carbonio e produrre CO_2)

OSSI DI AZOTO NO_x

(A)

Nocivi perché:

- partecipano allo smog fotochimico
- " " alle piogge acide
- Sono tossici.

OSSI DI ZOLFO

Nocivi perché in presenza di umidità danno origine ad acido solforico.

PARTICOLATO PM

Sono particelle solide di carbone che si producono quando la combustione è in carenza di ossigeno. Le quali hanno la caratteristica di essere facilmente piccate da non essere filtrate dai sistemi di protezione.

↳ DANNI ALLE VIE RESPIATORIE.

Altro aspetto importante è che sono particelle molto porose. Sono edime delle piccole spugne e quindi sono veicolo di molti altri inquinamenti.

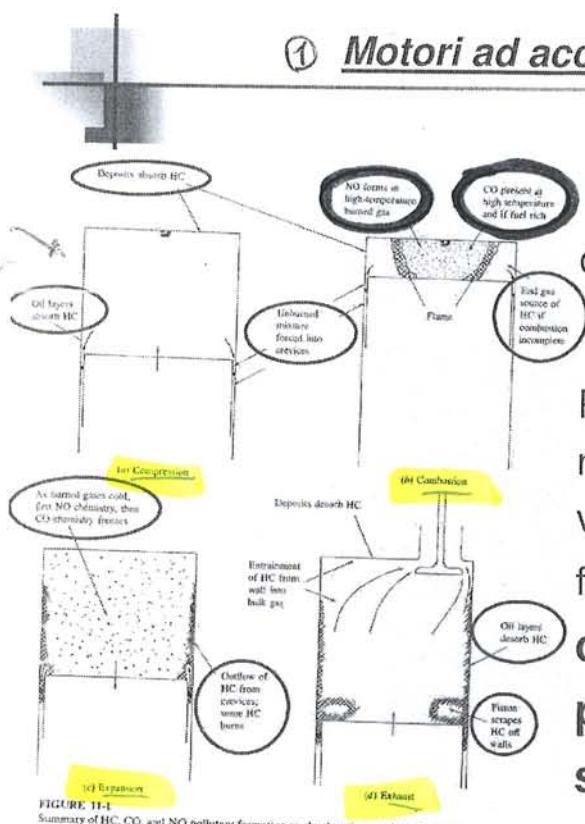
L'esempio classico è l'associto nero di molte oleodidi che nascono dalla combustione non totale.

Tutte queste sostanze assorbite (e il particolato stesso), vengono portate all'interno dei polmoni.

↳ TOSSICITÀ.

Queste sostanze ingiornate si vorranno a formare all'interno dei due motori primi poli. *ver*

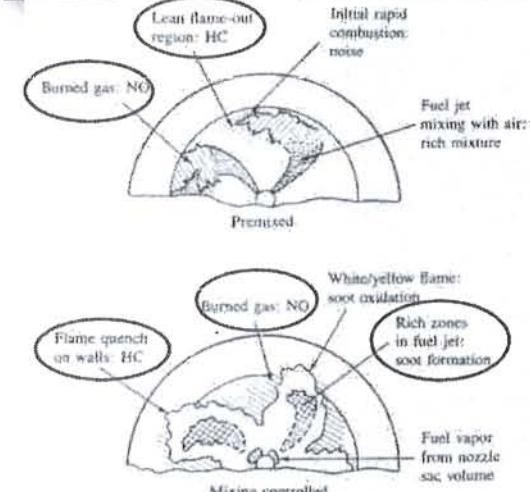
① Motori ad accensione comandata



Il fronte di fiamma si propaga attraverso una miscela combustibile-comburente omogenea, formata all'esterno del cilindro.

Per avere adeguate velocità di reazione e quindi adeguate velocità di propagazione del fronte di fiamma, **è necessario che la miscela sia sempre prossima al valore stechiometrico.**

② MOTORI DIESEL



Lo spray di combustibile, iniettato nell'aria compressa all'interno del cilindro, si autoaccende spontaneamente.

La quantità di combustibile iniettato deve sempre essere inferiore alla quantità stechiometrica (**dosatura povera**).

Confrontando i motori Diesel con quelli a benzina si osserva che i primi hanno un rendimento migliore, con una riduzione dei consumi del 25-30% (a parità di peso di vettura) => produzione di CO₂ del 15-20% in meno

A seconda dell'inquinante che si considera è migliore uno o l'altro ma nessuno dei due è migliore in assoluto !!!

② Altro problema dei motori ad accensione comandata è la produzione di CO che avviene ogni volta che non c'è omogeneità all'interno della camera di combustione. Quindi se anche viene eutetica la quantità di ossigeno teoricamente necessaria per la combustione, questa non è distribuita in modo omogeneo nello spazio e quindi si creano delle zone di carenza di ossigeno.

- All'interno di questi motori avviene anche la produzione di NO_x. Ma dato che questa è molto minore di quella che si sviluppa nel motore Diesel, può essere "trascurata".

Le complicazioni migliori per avere una combustione all'interno dei motori ad accensione comandata, che produce la quantità minima di inquinanti è quella in cui la miscela è prossima al veloce stechiometrico.

Uno dei principali dispositivi antinquinamento per questi motori è la SONDA LAMBDA, necessaria per conoscere se i gas di scarico presentano del combustibile incombusti, per mantenere il rapporto di miscela (Kg aria / Kg combustibile) entro l'intervallo di efficienza ottimale del catalizzatore, meglio conosciuto come "lambda 1".

$\lambda = 1$: combustione stechiometrica

$\lambda < 1$: combustibile in eccesso

$\lambda > 1$: aria in eccesso

Il problema non è solo quando si forma il picco di temperatura ma il successivo raffreddamento veloce.

→ Gli NO_x si formano quando la temperatura è più alta della media e quando subito dopo c'è un raffreddamento molto veloce dei gas di scarico. Perché in condizioni di equilibrio gli NO_x non dovrebbero esistere; dovrebbero decomporsi per dare ozono molecolare.

Il problema è che se c'è questa sorta di "TEMPPA" (raffreddamento veloce dei fuochi) la reazione che deve portare alla decomposizione degli NO_x non ha il tempo necessario per avvenire.



Di conseguenza restano queste sostanze che per quanto instabili vengono emesse in atmosfera.

Ce sono diverse "filosofie" con cui uno può approcciare gli inquinanti:

① Considero che sulla CO_2 non posso agire in nessun altro modo se non sui rendimenti. Quindi privilegiamo i motori con alto rendimento e poi cerchiamo di agire sugli NO_x con dei sistemi di abbattimento.

In questo modo dovrei riuscire ad avere entrambi i benefici.

② Oppure posso pensare che non sono solo gli NO_x ad essere pericolosi ma abbiano visto che lo smog fotochimico è dato dalla reazione di NO_x con gli idrocarburi incombusti. Allora cerco di agire sugli idrocarburi incombusti in maniera da non avere lo smog fotochimico.

Im genere gli idrocarburi delle benzina
bruciamo completamente.

Formazione degli inquinanti

MOTORE A BENZINA

Le sostanze inquinanti **primarie**, prodotte dai motori ad accensione comandata, sono:

diesel produce
ero CO perché

monossido di carbonio **CO** (1-2% vol., 200g/kg comb.)
imquinante tipico del motore a Benzina.

idrocarburi incombusti **HC** (10^3 p.p.m. vol., 20g/kg comb.)

ossidi d'azoto **NO_x** (10^3 p.p.m. vol., 20g/kg comb.)

Trascurabili sono invece le emissioni di SO_x dato il ridotto tenore di zolfo presente nelle benzine e di particolato. Questo perché SO_x è una impurezza che non è presente nell'ottimo liquido. È presente negli idrocarburi più pesanti presenti nella benzina ma nel Diesel. Stesso discorso per il particolato. Il particolato si forma quando le catene di idrocarburi molto lunghe, più pesanti, che non arrivano a bruciare completamente.

Formazione degli inquinanti

MOTORE DIESEL

Le sostanze inquinanti **primarie**, prodotte dai motori ad accensione per compressione, sono:

ossidi d'azoto **NO_x** (superiori emiss. Otto)

ossidi di zolfo **SO_x** perché presenti come impurezza

idrocarburi incombusti **HC** (inferiori ad emiss. Otto ma più reattivi)

particolato (PM) (indic. 0.2% in massa per kg di combustibile)

Trascurabili sono invece le emissioni di CO dato il notevole eccesso d'aria con cui si svolge la combustione.

Formazione degli inquinanti:

DIESEL

Nei motori Diesel possono esserci Complicazioni derivanti dalla disuniformità della carica. ☺'

Lo spray:

un nucleo compatto con quantità ridotte di aria => inibisce la formazione degli ossidi,

frazioni periferiche della carica => possono autoaccendersi in condizioni favorevoli alla formazione degli NOx (elevate temperature, elevate concentrazioni di ossigeno, tempi di permanenza sufficientemente lunghi)

Gli NOx costituiscono il principale inquinante emesso dai motori Diesel (con percentuali di NO₂ pari al 10-20% del totale, ben superiori alle percentuali dei motori Otto).

Nei motori Diesel a precamera, le emissioni di NOx sono inferiori rispetto ai valori riscontrati nei motori ad iniezione diretta, poiché nella precamera, dove le temperature sono elevate, scarseggia l'ossigeno, mentre nella camera di combustione principale le temperature, nella successiva fase di combustione, sono a livelli inferiori.

La precamera favorisce una omogeneità maggiore tra aria e combustibile. e quindi nel momento in cui le temperature sono elevate la quantità di ossigeno e di aria presa è inferiore.

SERIE DI DISPOSITIVI ANTINQUINAMENTO CHE POSSONO ESSERE ADOTTATI.

ANSWERS TO POLLUTION MATTER

• LAMBDA SENSORS

• IMPROVEMENTS IN ENGINE DESIGN

• FUEL PRE-TREATMENTS

FRE-TRAITEMENTI SUI COMBUSTIBILI.

• EGR SYSTEM

• ALTERNATIVE FUELS

COMBUSTIBILI ALTERNATIVI.

• FILTERS and TRAPS

FILTRI E TRAPPOLE ANTI-PARTICOLATO.

Alcuni di questi sono dispositivi che hanno effetto soprattutto sui motori a benzina come ad esempio il sensore lambda e i cattolizzatori.

Altri invece sono interventi che non dipendono dal motore in cui il combustibile va a bruciare e quindi si riferiscono al combustibile.

Alcuni sono sistemi che vengono applicati sia sul motore a benzina sia sul motore diesel come il sistema EGR, particolarmente efficace sul motore Diesel.

Altri invece sono tipici dei motori Diesel.

ANSWERS TO POLLUTION MATTER

• LAMBDA SENSORS

• CATALYSTS

• IMPROVEMENTS IN ENGINE DESIGN

1 • FUEL PRE-TREATMENTS

• EGR SYSTEM

• ALTERNATIVE FUELS

• FILTERS

Il fatto di intervenire sul combustibile è una strategia che sul lungo periodo è molto efficace perché elimina il problema all'origine se non metto più quella determinata sostanza.

Ma bisogna anche tenere presente che il suo effetto nel tempo è molto ritardato.

Per esempio la benzina verde fu introdotte nel 1981 ma dovendo tener presente che c'è bisogno di un nuovo combustibile (e ciò vuol dire cambiare i motori in circolazione) implica un lazzo di tempo molto ampio → l'eliminazione del Piombo come inquinante dell'aria è avvenuta solo nel 2002.

Questo tipo di intervento sui combustibili è efficace ma bisogna aspettare risposte in tempi lunghi.

POSSIBILI INTERVENTI SUL GASOLIO.

Interventi sui combustibili Motori diesel

a) Riduzione dello zolfo

Ridotte le emissioni di SOx e di particolato

Il tenore di S del gasolio è passato da 15000-20000 ppm negli anni 90, a 50 ppm nel 2005, è previsto essere 10 ppm nel 2009 e minore di 10 ppm nel 2010 (S free)

NON CI SI È ARRIVATI

CÙ SI È ARRIVATI SOLO IN QUELLI
CHE SI CHIAMA IL BLU DIESEL.

b) Riduzione del tenore di aromatici

Ridotte le emissioni di particolato, nonché la tossicità del medesimo.

Miglioramento delle caratteristiche di accendibilità (ovvero ad un più elevato numero di cetano), portando ad una riduzione degli ossidi di azoto.

c) Riduzione frazioni altobollenti

Riducendo le frazioni altobollenti possono essere ridotte le emissioni di particolato.

ANSWERS TO POLLUTION MATTER

• LAMBDA SENSORS

• CATALYSTS

• IMPROVEMENTS IN ENGINE DESIGN

• FUEL PRE-TREATMENTS

• EGR SYSTEM

• ALTERNATIVE FUELS

• FILTERS and TRAPS

Via più drastica è non andare a migliorare i combustibili presenti ma andare ad usare combustibili alternativi.

* ASSENZA DI SOLFATI perché lo zolfo non è proprio presente.

Mentre ho il problema di eliminare zolfo dal diesel se uso solo questo non comincia a uscire il suo intenso

L'abbandone si colloca come l'inquinante del futuro perché sia che io aggiunga o no alla benzina al posto degli aromatics, sia che io usi olio vegetale come combustibili, queste sono tutte soluzioni che possono portare ad una produzione di aldeidi.

BIODIESEL.

È uno olio di combustibile che fiori nelle macchine quando questo si usa puro, perché ha un effetto solvente più alto rispetto al gasolio comune, e quindi alcuni tubi, parti di gomme, vanno sostituiti con materiali più resistenti.

Dal punto di vista della combustione, ha un numero di cetomo superiore a quello del gasolio; quindi si incende molto facilmente e quindi dal punto di vista della combustione non presenta problemi ma dei vantaggi.

Positivo da quasi tutti i punti di vista.

Impatto ambientale del biodiesel

- 1 ➤ riduce le emissioni di CO del 50%
- 2 ➤ non contiene idrocarburi aromatici;
- 3 ➤ non ha emissioni di diossido di zolfo
- 4 ➤ riduce l'emissione di polveri sottili fino al 65%.
- 5 ➤ produce più emissioni di ossidi di azoto del gasolio;

I costi di produzione del biodiesel ne rendono competitivo il prezzo rispetto al gasolio

PROBLEMATICHE: *Un massiccio aumento dell'uso di pesticidi ed uno sfruttamento incontrollato del suolo per far fronte all'aumentata richiesta di oli vegetali da destinare alla produzione del biodiesel.* Un gran numero di piante dalle quali si ricavano questi olio devono essere coltivate.
Gli USA non possiedono abbastanza territorio coltivabile per rifornire i veicoli della propria popolazione

Ma non ci sono abbastanza terre coltivabili per soddisfare la produzione di biodiesel. e contemporaneamente favorire la coltivazione di alimenti.

ANSWERS TO POLLUTION MATTER

3

• LAMBDA SENSORS

• CATALYSTS

• IMPROVEMENTS IN ENGINE DESIGN

• FUEL PRE-TREATMENTS

• EGR SYSTEM

• ALTERNATIVE FUELS

• FILTERS and TRAPS

FUNZIONAMENTO SONDA A.

Abbiamo l'atmosfera con la sua percentuale di 21% di O_2 , Elettrodi di Platino e i gas di scarico

I gas di scarico contengono una quantità di ossigeno variabile, a seconda della miscela che è stata mandata nel motore

Se mando nel motore una miscela che ha più aria dello stechiometriico, l'ossigeno che muore in più esce nei fumi e quindi nei gas di scarico troverò ossigeno se ho lavorato con una miscela povera, cioè povera di combustibile e ricca di aria. con aria in eccesso che va a finire nei fumi.

Viceversa, la quantità di O_2 può andare a zero nel momento in cui lavoro con una miscela secca, cioè secca di combustibile, con poia aria (o esattamente lo stechiometriico o meno dello stechiometriico).

In tutti questi casi tutto l'ossigeno che muore brucia e quindi nei gas di scarico non me trovo più

In mezzo abbiamo la zirconia, ossido che può condurre corrente elettrica, controllandone a quanto detto per i ceramici, perché è un ossido estremamente reattivo rispetto all'atmosfera con cui si trova in contatto.

Se ZrO_2 si trova in contatto con gas che non contengono ossigeno, cerca di restituire un equilibrio cedendo ossigeno, dall'interno della superficie e poi

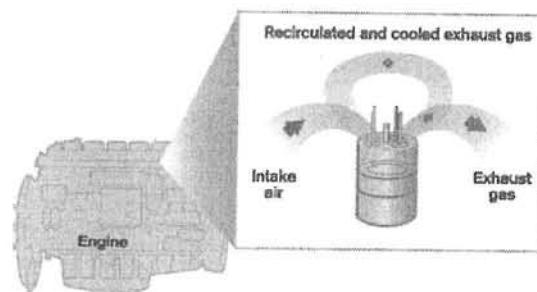
Quindi se in ② la zuccherina ha vacanze di ossigeno
in ① gli zomi ossigeno si metteranno in moto per
andare a colmare queste vacanze

Exhaust gas recirculation (EGR)

Exhaust gas recirculation (EGR) is a NOx reduction technique used in most gasoline and diesel engines

EGR works by recirculating a portion of an engine's exhaust gas back to the engine cylinders.

- ① •It lowers the flame temperature
- ② •It reduces the amount of excess oxygen (Diesel).
- ③ •It increases the specific heat capacity of the mix (largely carbon dioxide and water vapor) lowering the peak combustion temperature.



Because NOx formation progresses much faster at high temperatures, EGR serves to limit the generation of NOx by reducing the peak temperature.

NOx is primarily formed when a mix of nitrogen and oxygen is subjected to high temperatures and then quickly cooled down.

Avrei una massa maggiore di gas nel dire ridurre la temperatura di fremito.

Questo perché il calore prodotto dalla seconda combustione sarà sempre lo stesso ma quel calore viene disperso su una quantità maggiore di gas perché contiene anche i gas di riscalo e quindi la temperatura a cui potranno arrivare sarà più bassa

Riduce la quantità di ossigeno libero, perché l'ossigeno libero è quello che deriva dall'aria quando metto un eccesso di aria.

Quando ho una quantità di ossigeno libero ma questa viene diluita in un volume di gas maggiore quindi percentualmente diventa più bassa!

Accresce il calore specifico c_p della miscela perché i gas che aggiungo sono i gas che si erano formati al termine della combustione precedente quindi gas che sono già prodotti di combustione



Questi sono CO_2 e VAPOR D'ACQUA.

Questi hanno dei valori di capacità termica c_p dei calori sensibili elevati.



Ciò vuol dire che ho una massa di gas che per dare la propria temperatura di $1^\circ C$ ha bisogno di una quantità consistente di calore.

Se questa quantità consistente di calore non è disponibile allora la temperatura resta un po' più bassa.

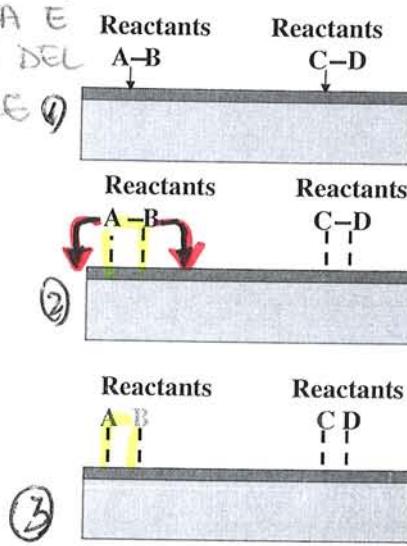
Tutto questo va ad evitare soprattutto i picchi di temperatura. oltre al fatto di ridurre anche un po' l'ossigeno.

Un esterologatore che accelera una reazione può essere assolutamente inerte rispetto ad altre reazioni.

- 4) Su un'elevata area inizieranno che sia tutto accessibile ai gas.
- 5) Il catalizzatore non cambia la quantità dei prodotti che si formano, ma cambia la cinesi.
- 6) In genere è specifico (il catalizzatore) per una determinata reazione.

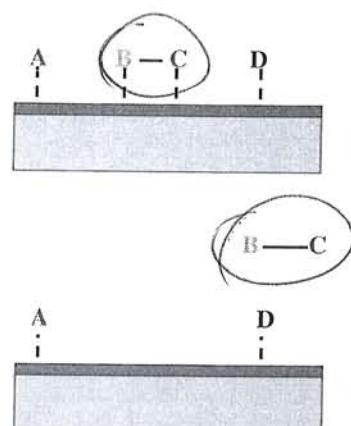
HOW DO A HETEROGENEOUS CATALYSTS WORK?

C'è che conta è
LA SUPERFICIE DEL
CATALIZZATORE



Reactants form bonds with atoms on the surface of the catalyst (adsorbed onto the surface)

As a result bonds in the reactants are weakened and break



New bonds form between the reactants held close together on catalyst surface

This in turn weakens bonds between product and catalyst and product leaves

(*) Nella manetta catalitica del motore a benzina non ci sono queste temperature; Non c'è il contenuto di ossigeno sufficiente, quindi da sole queste due specie non bruciano \Rightarrow Devo catalizzare la loro reazione.

Per fare in maniera che le due reazioni opposte (riduzione e ossidazione) avvengano in maniera efficiente è importante che la dosatura si mantenga all'interno dello stechiometrico!

Questo nel motore a BENZINA è garantito dalle sonde lambda.

(*) Devo quindi avere una superficie adatta a catalizzare / accelerare contemporaneamente reazioni di riduzione e di ossidazione.

La manetta catalitica riesce a farlo a temperature ragionevoli di $250^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$.

Sistemi catalizzatori più efficienti ma a temperature più alte sono inutili perché quelle temperature non si raggiungono.

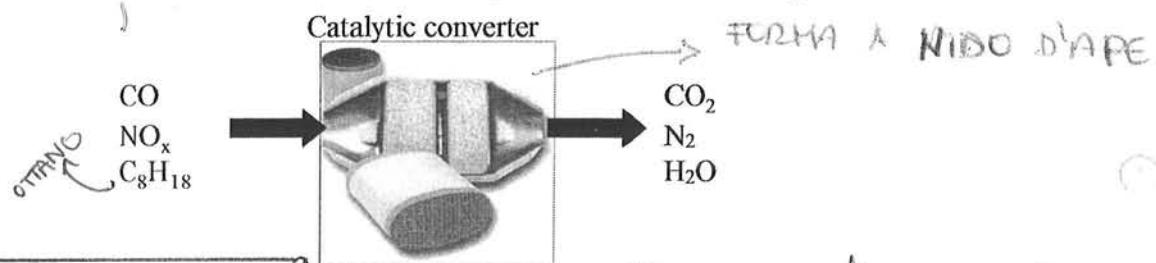
MARMITTA CATALITICA . CATALYTIC CONVERTERS



- Catalytic converters remove harmful gases from car exhausts.

- It consists of a honeycomb of ceramic covered with a washcoat containing catalytic metals such as platinum, palladium and rhodium

- It removes up to 90% of the harmful gases



dal punto di vista chimico all'interno della marmitta catalitica entrano dei gas che non reagiscono (CO_2 , AZOTO DELL'ARIA ...)

I gas che invece reagiscono sono CO , NO_x e gli idrocarburi incombusti, che nel corso del corso del motore a benzina si tratta di ottano. Nella marmitta catalitica queste specie vengono tutte reattive per dare i prodotti finali di una reazione di combustione $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ per CO e C_8H_{18} liquido ed N_2 (specie ridotta per gli NO_x !)

How do Catalytic Converters Reduce Pollution?

Le marmitte catalitiche
nel motore a benzina

Si può avere in
tre

perché
valgono un'azione
su 3 inquinanti
diversi che sono
quelli sopra
descritti.

Per fare avvenire
queste reazioni
spostate abbiano
bisogno che scelte
superficie della

marmitta catalitica. Es. sia un CATALIZZATORE PER LA RIDUZIONE
e un CATALIZZATORE PER LA ^{OSSIDAZIONE} (ossidazione, il catalizzatore per l'ossidazione
sono tipicamente PLATINO E PALLADIO (elementi mobili)).
Questi comportano un alto costo delle marmitte catalitiche.

Most gasoline cars have three-way
catalytic converters.

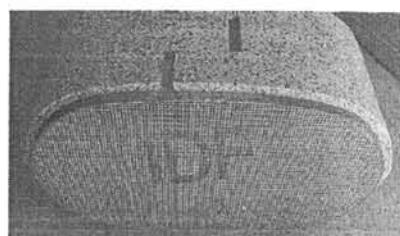
"Three-way" refers to the three
regulated emissions it helps to reduce -
- carbon monoxide, VOCs and NOx
molecules.

Use two different types of catalysts, a
reduction catalyst and an **oxidation catalyst**.

The idea is to create a structure that
exposes the maximum surface area of
catalyst to the exhaust stream, while
also minimizing the amount of catalyst
required.

There are two main types of structures
used in catalytic converters -
honeycomb (C) and ceramic beads.

Most cars today use a honeycomb
structure.



REAZIONI DI RIDUZIONE

Dove ho degli atomi che sono catalizzatori per le reazioni di riduzione, ho l'assorbimento dell'NO.

Questo assorbimento sul catalizzatore fa sì che si ollenti il legame all'interno di NO

È come se avessi un atomo di azoto e uno di ossigeno liberi per reagire e il catalizzatore fa sì che reagiscono, due atomi di ossigeno fra di loro; reagiscono i 2 atomi di azoto in maniera da liberare ossigeno ed NO_2

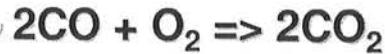
Dato che la reazione degli NO_x è una reazione di riduzione e la reazione del CO (vedi dietro pag 1) è una reazione di ossidazione, quello che succede da fare avvenire con un'efficienza ancora non elevatissima è quello di trovare dei catalizzatori che siano in grado di assorbire CO ed NO, gli ollentori, legarsi all'interno delle molecole e di farli reagire fra di loro in maniera che uno agisce da riduttore sull'altro e viceversa.

↳ LA COMBINAZIONE DELLE reazioni (di riduzione e ossidazione) permette il fatto che un inquinante elimina l'altro.

VEDI SLIDE / IMMAGINE
[5] "CATALITIC
CONVERTER"

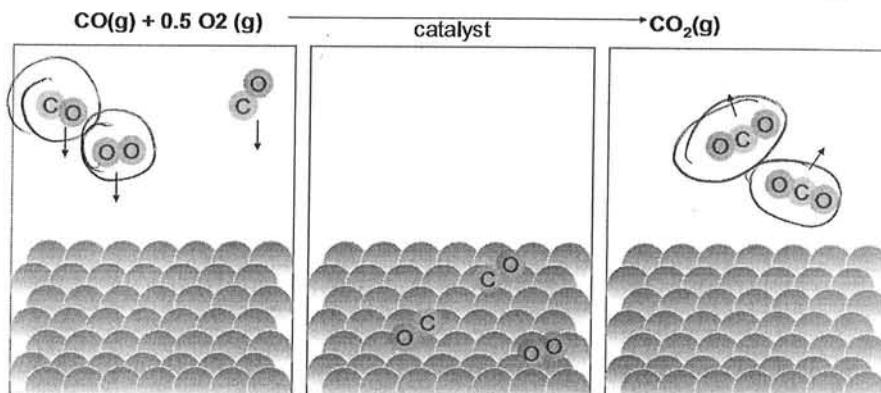
The Oxidation Catalyst

- reduces the unburned hydrocarbons and carbon monoxide by burning (oxidizing) them over a platinum and palladium catalyst.
- aids the reaction of the CO and hydrocarbons with the remaining oxygen in the exhaust gas.



Viceversa, rispetto al CO io ho di nuovo l'assorbimento di CO sulla superficie! Ho bisogno di una certa quantità di ossigeno libero perché altrimenti il CO non ha con chi respirare poi ho lo stesso meccanismo di prima: l'assorbimento sulla superficie fa sì che i legami chimici all'interno del CO vengano allentati e che questi atomi siano reattivi e favorisce la reazione nel senso della formazione di CO_2 .

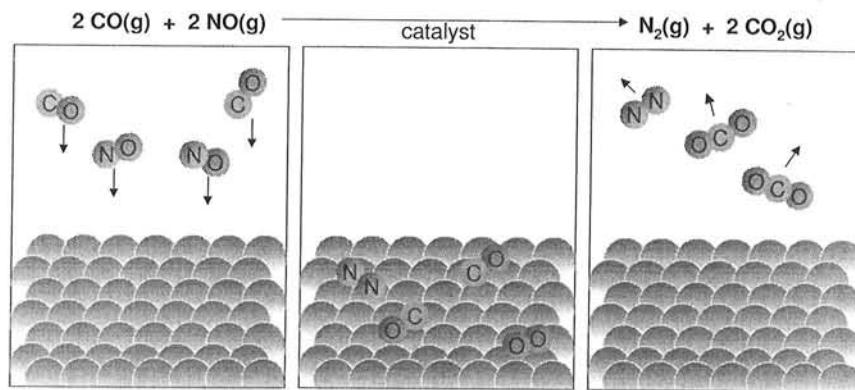
Catalytic Converter



One of the reactions that takes place in the catalytic converter is the complete oxidation of carbon monoxide (CO) to carbon dioxide.

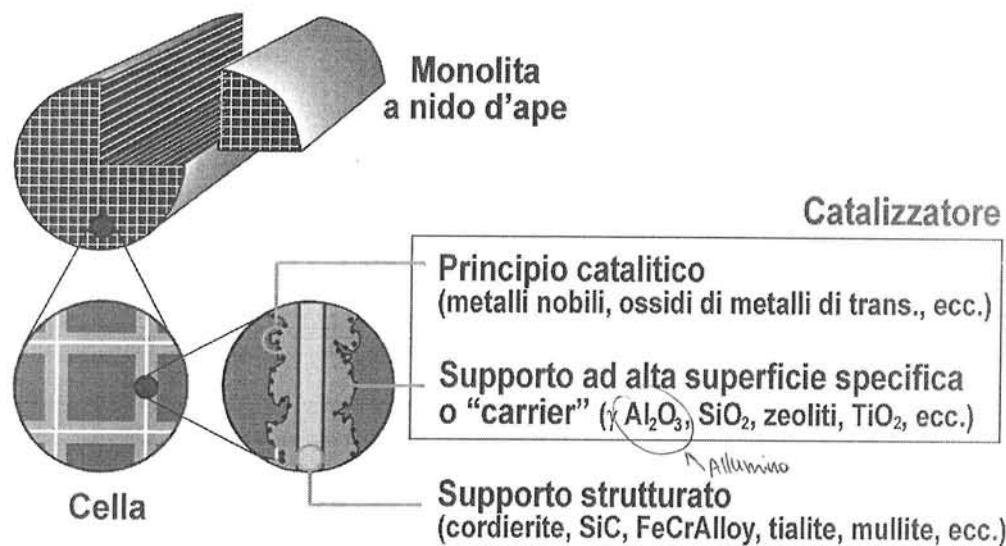
3

Catalytic Converter



One of the reactions that takes place in the catalytic converter is the decomposition of carbon monoxide (CO) to carbon dioxide and nitrogen (II) oxide (NO) to nitrogen gas.

STRUTTURA DELLA MARMITTA CATALITICA



Il motore Diesel lavorando sempre con molto ossigeno ha ossigeno a disposizione per fare direttamente CO_2

La cosa più importante è che agisce sugli idrocarburi incombustibili (sul gasolio che non è riuscito a bruciare) che vengono trasformati in CO_2 e H_2O

Poi agisce anche sugli idrocarburi aromatici polieidilici (PAH)

Il gasolio deve avere un contenuto di aromatici puntostò basso! perché altrimenti non presenterebbe il numero di catene che vogliamo avere.

Mentre nella benzina siamo noi ad aggiungere gli aromatici. In questo caso sono presenti perché non si riesce ad eliminarli.

Inoltre sappiamo che il gasolio ha le frizioni pesanti di idrocarburi, e quindi non si formano semplici aromi ma polieidilici, quindi formano più catene benzene complete insieme.

L'azione di questo catalizzatore ossidativo è primariamente quella di prendere gli idrocarburi incombustibili del gasolio (lineari o aromatici) e portarli alla combustione completa CO_2 e H_2O

Si sono anche osservati altri inquinanti su cui questo catalizzatore non agisce \rightarrow sul PARTICOLATO (particelle di carbonio che si formano nel motore diesel proprio perché vi sono eutere di idrocarburi molto pesanti, lunghe, che non bruciano completamente ma bruciano alcuni carboni della catena ma poi ne rimangono alcuni non reagiti)

Il dispositivo ha però anche un'azione secondaria che è quella di eliminare alcuni idrocarburi che vengono adsorbiti sul particolato.

Mentre nel motore a benzina si è riusciti ad integrare le due reazioni in un unico momento catalitico, ciò nel motore diesel non è ancora possibile (dal punto di vista commerciale abbiamo due dispositivi separati), uno che agisce sull'assorbimento e l'altro sulla catalisi.

SISTEMA CATALITICO RIDUCENTE

- EGR (lower production of NOx by the engine)
- DeNOX (reduction of NOx)
- DOC (oxidation of CO and SOF- HC and PAN)
- DPF (particulate trap) + pre-oxidiser (regeneration of the trap)

Catalizzatori DeNox (Euro 4)

- 1 **■ NOx Storage and Reduction Catalyst, NSR:**
Sono sistemi che adsorbono NOx, nelle condizioni più critiche di funzionamento del motore, per poi rilasciarlo come N₂
- 2 **■ NOx Trap, o Lean NOx Trap, LNT** Utilizzano zeoliti che catturano HC e li utilizzano come sostanze riducenti degli NOx (efficienza piuttosto bassa)
- 3 **■ Selective catalytic reduction- SRC** In alternativa si può aggiungere urea che trasforma NOx in ammoniaca e poi un sistema di ox dell'ammoniaca a N₂

Amo le qui quando trodivele elettrambi, aspetta che ci siano le condizioni di temperatura e concentrazione più adatte e poi cerca di farli reagire insieme!

3) Altra via molto utilizzata dal punto di vista commerciale è quella di ridurre gli NO_x in uno stato molto più ridotto di N_2 . Che è NH_3 (ammoni).



SISTEMA MOLTO UTILIZZATO
(uno dei più efficienti)

ma che ha un suo pericolo intrinseco, ovvero che l'ammoniaca è un inquinante molto peggiore degli NO_x

Nel momento in cui questi catalizzatori si impegnano
↳ si verificano emissioni di NH_3



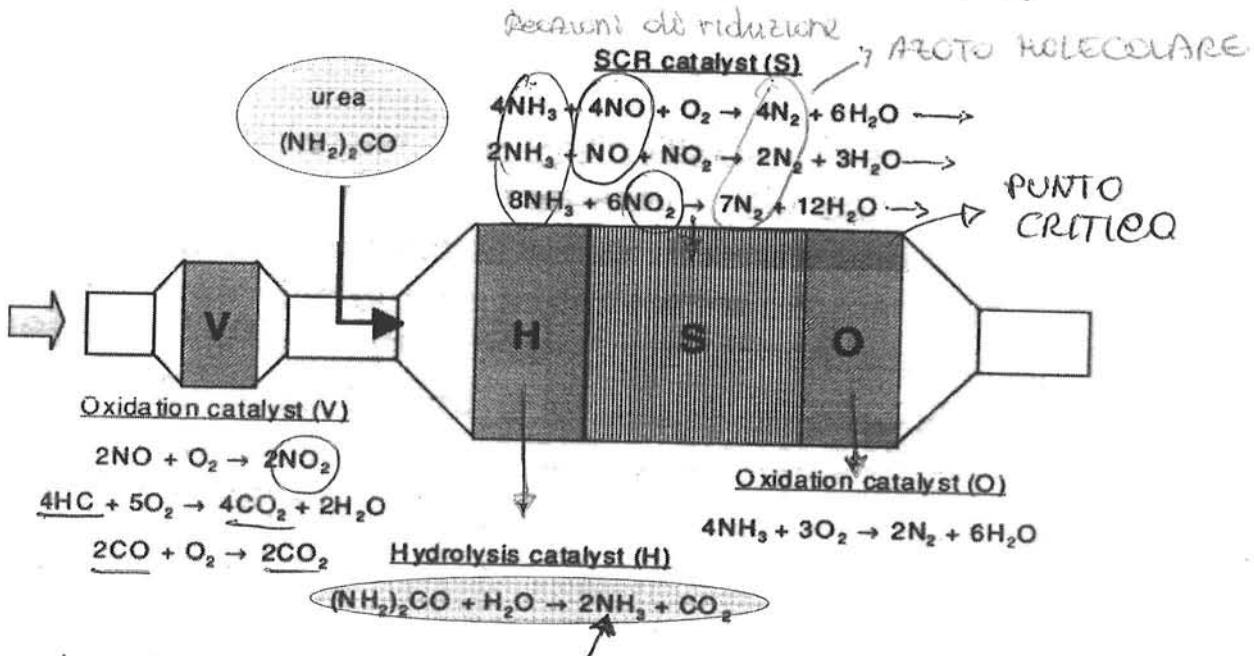
DA EVITARE DI SOSTituIRE
UN INQUINANTE CON UN ALTRO

Quando oltre al problema di ololeidi, visto come l'inquinante del futuro a causa della sostituzione di AlCl_3 (lezione precedente) altro problema risibile essere quello dell'ammoniaca

Delle 3 strategie illustrate descritte nel dettato sono l'ultima
Dobbiamo avere un catalizzatore di tipo ossidativo (tipo il V), che
agisce su gasolio incombustibile per farlo bruciare completamente

Catalysis in diesel exhaust treatment

el'eventuale (perspectives for NO_x removal: selective catalytic reduction- SRC)
di CO_2 .



del punto di vista degli NO_x può succedere che, essendo questi una miscela di NO ed NO_2 , ed è NO , viene ossidato a NO_2 . Inoltre deve avere un secatore che mi permetta di iniettare dell'urea. Sono state studiate sia iniezioni di urea che di ammoniaca

(*)

Selective catalytic reduction (SCR): a means of removing NO_x through a (reductant) additive and a catalyst.

A gaseous or liquid reductant (most commonly ammonia or urea) is added to the exhaust gas and it is adsorbed onto a catalyst.

The reductant reacts with NO_x in the exhaust gas to form harmless water vapour and nitrogen gas.

Ammonia offers slightly better performance, but it is toxic and a difficult substance to handle safely. Urea is not quite as effective, but safer to handle, which has made it the more popular choice for engine manufacturers. In both cases, the reductant must be extremely pure, because the impurities can clog the catalyst. Typically, SCR catalysts require frequent cleaning even with pure reductants, as the reductant can cake the inlet surface of the catalyst when the exhaust gas stream temperature is too low for the SCR reaction to take place.