



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

A P P U N T I

STUDENTE: Rinaldi

MATERIA: Scienza dei Materiali parteII. 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 STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

All'interno della colonna di distillazione, questo processo di evaporazione 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.

000
Ma non è che il piattello è pieno di liquido in modo che la frazione liquida faccia il percorso all'interno della colonna di frazionamento più volte in modo da avere una buona efficienza di separazione.

A intervalli regolari invece di lasciare che il liquido che è nei piattelli cada, lo si preleva e 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 gorgogliare all'interno del liquido che è nel piattello, se c'erano frazioni di idrocarburi leggeri che erano rimaste per qualche motivo cinetico (meno termodinamico) condensate nel piattello ma che a quella T invece dovrebbero essere vapore e quindi essere salite,

creando continuamente una corrente di vapore che passa attraverso il liquido. Questo trasferimento con se tutto quello che termodinamicamente deve trasferire con se e che a quella T non deve ancora condensare.

Le FRAZIONI che estraggono sono:

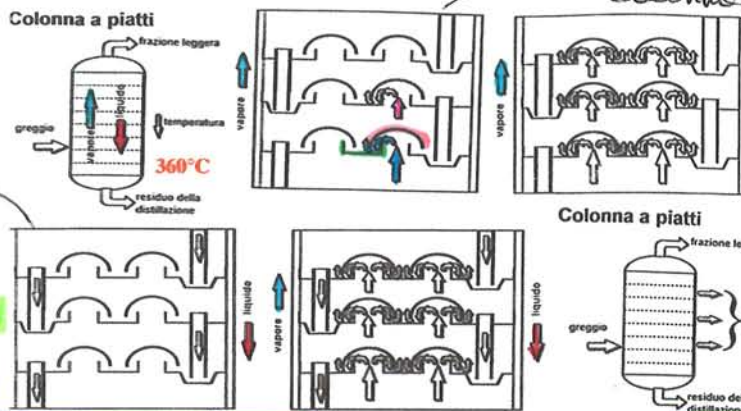
ATTENZIONE:
GPL ≠ Gas Petroli Liquido!!
[è una miscela di questo e butano (parte preponderante)]

dipende se vi è un leggero singolo o doppio

dove ho dei doppi legami

Miscela di C3 (propano e propilene) e C4 (n-butano, iso-butano e butileni), in rapporto variabile, generalmente 30 e 70%.

Idrocarburi, gassosi a temperatura e pressione ambiente, sono facilmente liquefacibili 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 incominciano a liquefare.

Allora il percorso che verso la valvola che in questo modo fa sì che il vapore passi all'interno del piattello. La temperatura corrisponde all'altezza del piattello 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 piattello perche a quella T è fatto da idrocarburi che condensano.

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

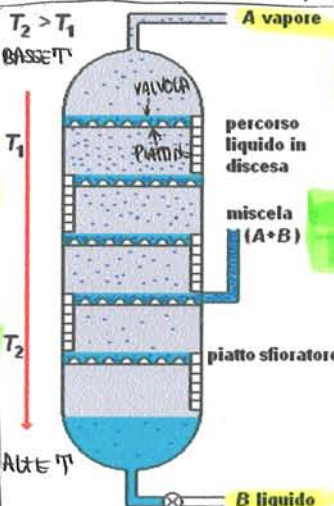
continua o solido nel piattello superiore. Il piattello superiore avrà una T più bassa. Il fenomeno si ripete in tutti i piattelli e a tutte le altezze.

Il vapore sale passando attraverso dei piattelli muniti di fori a valvola (in modo da permettere solo l'ingresso).

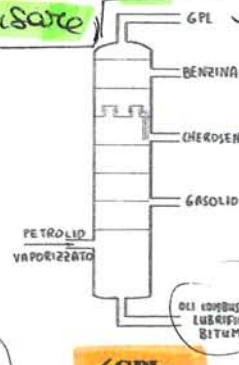
La temperatura del vapore va diminuendo dal basso verso l'alto.

Lungo il percorso, una parte del vapore condensa raccogliendosi nei piattelli e quando in un piattello il livello del liquido raggiunge l'altezza dello sfioratore, il liquido trabocca nel piattello sottostante e così via.

Si ha una corrente di vapore che sale, riscaldando i successivi strati di liquido contenuti nei piattelli che attraversa; in questo modo, il vapore si arricchisce del componente più volatile, A. Infine a ottenere A puro. 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_{amb} sono allo stato gassoso



Questi sono quelli che non diventano mai vapore e che hanno T_{eb} superiori a $400^\circ C$ e quindi quando entrano sono ancora liquidi e quindi precipitano sul fondo.

PARAFFINA quindi catena lineare senza doppi legami, catena ramificata.

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 sottoprodotti

quando gli atomi di C sono molto pochi (2-3)

non è un metodo molto efficiente. ha un rendimento basso perché scade in pressione e non posso prevedere dove si romperà la catena.

- ② **Idrocracking**

un processo simile al primo, ma molto più versatile, selettivo ed efficiente perché per rompere le catene non usa la pressione ma dei catalizzatori.

La degradazione termica delle molecole avviene in presenza di catalizzatore e di idrogeno. I catalizzatori: ossidi e solfuri di nichel, cobalto, tungsteno, molibdeno o da metalli come platino, palladio, nichel o cobalto, zeoliti

- ③ **Il processo di alchilazione** ricomponi in benzina parte dei gas ottenuti come sottoprodotti 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.

Vado a prendere i gas ottenuti soprattutto da ① e li ricompono in OLEFINE che sono composti con doppi legami che abbiamo 3 o 4 o 5 atomi di C

- ④ **Processi di conversione e reforming catalitici:**

condizioni di temperatura e pressione meno severe; si ha una modificazione 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-alcane (lineari e senza doppi legami)
- conversione degli alcani in isoalcani (ramificati), cicloalcani, aromatici ed olefine (doppi legami).

Non vado più a verificare il numero di C ma influiscono sul tipo di legame che c'è all'interno delle catene e cioè - do a produrre

ISOALCANI: catene ramificate
OLEFINE: doppi legami

Abbiamo detto che affinché la benzina abbia un numero di ottano pari a quello desiderato per i motori a scoppio deve avere più catene ramificate e più doppi legami e questo è il processo che mi permette di ottenerlo

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

Attualmente si impiegano catalizzatori sintetici costituiti da Zeoliti.

perché i catalizzatori sono spesso metalli cari

La carica è costituita principalmente da gasoli (leggeri 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:

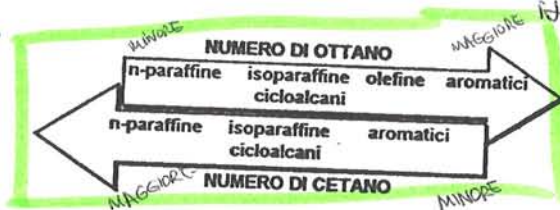
- 57% di idrocarburi saturi, (paraffine lineari e senza doppi legami)
- 13% di olefine (con doppi legami)
- 30% di idrocarburi aromatici. (ALTAMENTE CANCEROGENI!)

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 perché sono necessari per ottenere il numero di ottano desiderato senza dover aggiungere il piombo tetraetile!

- Il numero di ottano è tanto più elevato:** (migliore è il comportamento della benzina nel motore a scoppio → posso comprimere e lei non si autoaccende)
- quanto più sono ramificate le catene,
 - quanti più doppi legami sono presenti,
 - se sono presenti aromatici

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'n-eptano
isoparaffine o cicloalcani = benzina o forcio degli anelli migliore
olefine = migliore se mette 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 $Pb(C_2H_5)_4$

$Pb(CH_3)_4 \Rightarrow$ 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 gomma di zucchero

Una via che viene impiegata in molti paesi è:

Addizione di liquidi combustibili contenenti ossigeno (alcoli, eteri):

\Rightarrow potere calorifico minore e 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 appositi.

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

\Rightarrow Dal punto di vista ambientale è vantaggioso

calore prodotto durante la trasformazione

* la FIAT è la più grande produttrice di questi motori nel mondo esportati in Brasile

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

gioca a sfavore perché abbiamo detto che la benzina per essere iniezzata deve essere vaporizzata
 \Rightarrow Mi costa di più se la brucia e il valore energetico risulta sfavorito



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 migliore

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.

- La facilità di vaporizzazione \Rightarrow forma miscele 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

\Rightarrow Nella benzina invece ci sono idrocarburi ed altri a basso n.o. e quindi io ne mischio una media all'interno della miscela. Qui la miscela è più selezionata e tratti gli idrocarburi presenti hanno n.o. simile.

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

→ Io voglio invece misurare la curva nera nella quale solo ad alte T emulsione e gasolio si miscelano insieme tanto da dare un liquido omogeneo. perché i 2 sono diversi

- l'emulsione deve essere erpatica;
- il gasolio " " alptico paraffinico.

⇒ l'emulsione sceglie male il gasolio perché sono chimicamente diversi, per poterli sciogliere devo alzare molto la T. Appena sotto la curva si separano.

Non confondere Residuo Carbonioso e Ceneri! Infatti entrambe fanno riferimento a ciò che resta dopo che ho bruciato però

RESIDUO CARBONIOSO

Fa riferimento al carbone che resta come polverina. È riferito alle frazioni così pesanti di gasolio che non riescono a bruciare completamente ma che lasciamo degli atomi di Carbonio incombusti

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

molti catalizzatori

⊗ Attualmente non possono essere utilizzati perché la zaff avrebbe questi catalizzatori mentre quest'ultimo deve essere in grado di dare le legami reversibili (cioè di legare delle molecole, farle reagire e poi farle andare via reagite ed essere pronto per farne reagire di nuove) lo zaff si lega in maniera irreversibile al catalizzatore e questo non può più reagire con niente altro

il gasolio

sui motori diesel perché contiene sgrassatore

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

	West Europe	USA
Benzina = Gasoline Mt/y	53%	81%
Diesel Mt/y	47%	19%

GPL

Combustibile per motore = cioè 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_v di circa 42.000 kJ/kg.

Vi è una diminuzione di volume consistente

POTERE CALORIFICO INFERIORE = calore che è in grado di sviluppare questo combustibile

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 zeri soliti perché è un gas
- Costa meno di benzina e gasolio perché come viene prodotto dalla distillazione è già un gas puro, non ha bisogno di raffinazione
- Si mescola meglio con l'aria → migliore carburazione la combustione avviene all'interno di miscela gassosa
- Elevate caratteristiche antidetonanti; garantisce potenza e velocità simili (massima uguale) a quelle offerte dalla benzina; Elevato numero di Otto

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

Però è molto difficile produrre meno CO₂ perché se brucio idrocarburi che sono fatti di Carbonio la combustione nelle condizioni migliori che posso avere produce CO₂! Non si elimina la CO₂ se non utilizzando combustibili che non contengano o contengano poco Carbonio.

Per contro:

- il serbatoio che lo contiene riduce il volume del bagagliaio (il suo stoccaggio) perché deve avere un volume sufficientemente grande
- è potenzialmente pericoloso in caso di incidente → Non avviene per il metano, quindi perché i gas hanno densità superiore a quella dell'aria. Allora in caso di perdita del serbatoio il GPL per un tempo significativo resta stratificato negli strati bassi dell'aria, allora è molto facile che ci sia una scintilla che lo possa accendere. Viceversa il metano si disperde molto velocemente con un pericolo di accensione molto più basso
- 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

È l'unico combustibile che può eliminare la CO_2 perché non contiene carbonio ⇒ vantaggio Ambientale.

Però "non cresce sugli alberi" è necessario produrlo, per produrre consumiamo energia elettrica e per produrre questo abbiamo in linea di massima bruciato del petrolio ⇒ comunque produciamo CO_2

IDROGENO

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. Ha un grande POTERE CALORIFICO. Evidente il minore inquinamento ambientale ⇒ produce solo vapor d'acqua.

Inconvenienti:

"Idrogeno liquido va mantenuto a una temperatura inferiore a $-253^\circ C$ ($20 K$) ⇒ richiede un peso rilevante di materiale termicamente isolante.

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

Soluzione alternativa ⇒ idruri metallici o produzione di idrogeno attraverso fuel reforming del metano all'interno del veicolo (si produce comunque CO_2)

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

È combustibile del futuro, però il suo utilizzo dal punto di vista applicativo continua ad essere molto limitato

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

Il problema non è il peso ma il volume. 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 danno facilmente idruri, quando facciamo benzina facciamo in modo che queste spugne metalliche assorbano l'H, lo legghino dentro degli idruri al loro interno e poi sciolto di nuovo lo liberiamo.

Non si pensa più di immagazzinarlo come gas ma si pensa invece di farlo reagire con dei metalli e in particolare degli ossidi che possiamo 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 ($1000^\circ C$) 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

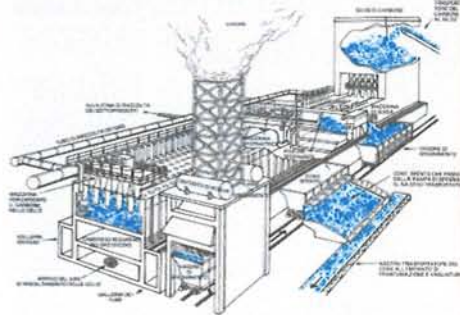
Il coke si ottiene per distillazione del carbon fossile in impianti detti cokerie. I forni sono costituiti da una serie di celle rivestite internamente da mattoni refrattari silicei. Le celle hanno forma stretta ed allungata:

- larghezza = $0,40 \div 0,60 m$
- altezza = $4 \div 6 m$
- profondità = $10 \div 16 m$

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 $1200 \div 1400^\circ C$, per un tempo di $14 \div 20$ ore, il carbone si libera dello zolfo e delle materie volatili. Il coke così ottenuto viene trasportato, per mezzo di appositi vagoni, sotto una torre di spegnimento, dove è raffreddato tramite una pioggia d'acqua.

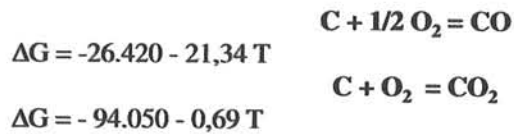
È quindi inviato in un impianto di frantumazione dove viene ridotto ad una pezzatura di $20 \div 40 mm$.



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.

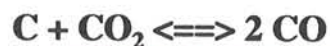


(le reazioni sono le stesse sia che esso sia presente come solido puro o all'interno di catene idrocarburiche)

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



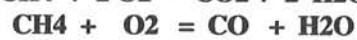
La reazione è spostata **verso la formazione di CO_2 sino a temperature dell'ordine di 700°C**,
mentre **a temperature superiori è spostata verso la formazione di CO** .

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 N_2O (**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 H_2O ,
- nella seconda si ha il passaggio da CO a CO_2 .

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 $\Rightarrow \text{CO}_2$

☐ tutto l'H $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$

☐ tutto S $\Rightarrow \text{SO}_2$

☐ tutto N (presente nel combustibile) $\Rightarrow \text{N}_2$

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

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 essendo già sotto forma di N_2 , non brucia. In parte però, piccole quantità di azoto dell'aria reagiscono per dare gli 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 esprimmo Q_s o Q_i in Kcal/kg o Kcal/ m^3) se invece uso J devo moltiplicare per

se si usano i J \Rightarrow calore di vaporizzazione di un kg di acqua = 2440

kJ a volte viene approssimato a 2400 kJ.

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



\rightarrow Il combustibile produce meno calore.

Dato che le temperature a cui avvengono le combustioni e le temperature a cui trovano i fumi prodotti della combustione, sono temperature superiori a 100°C , di fatto ~~quindi è vero~~ Q_s è una condizione non 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.

④ Bisogna tenere conto anche che nel valore 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 qual è la formula del mio combustibile (Es: $\text{C}_m \text{H}_2 \text{m}_2$). vedere quanto idrogeno c'è nel combustibile e calcolarmi quante H_2O viene prodotta.

Caso diverso è quando il combustibile viene ammucchiato (COMBUSTIBILE NON ANIDRO)

→ è diluito, ovvero nel mio combustibile è presente umidità \Rightarrow sono presenti tracce di H_2O , queste H_2O viene prodotta dalle reazioni ma non è un prodotto di ossidazione perché non era idrogeno che brucia e dà acqua \rightarrow l'acqua dell'umidità all'interno del combustibile resta H_2O alla fine. Quindi quella componente non produce calore, anzi me dissipa 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 H₂O.**

$$Q_s = \Delta T (P + A) C_{p \text{ H}_2\text{O}} / p$$

ΔT = aumento di T [°C]

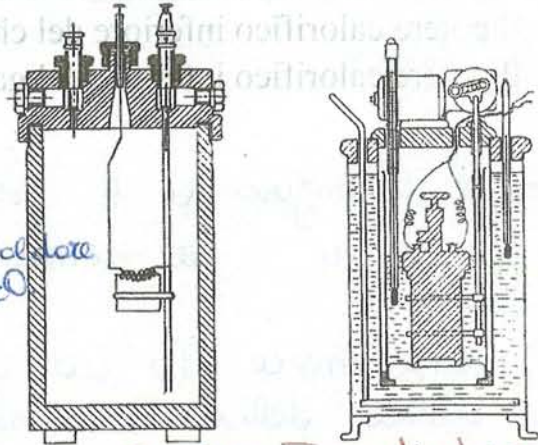
P = massa di acqua [kg]

A = costante dello strumento

$C_{p \text{ H}_2\text{O}}$ = calore specifico H₂O [kcal

kg⁻¹ K⁻¹] **calore necessario per riscaldare di 1°C la temp. di H₂O**

p = massa di combustibile [kg]



Recipiente adiabatico.

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

"A" tiene conto di eventuali dissipazioni termiche.

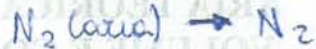
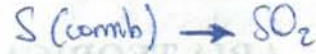
Per misurare Q_i :

- ✓ come per Q_s
- ✓ si fanno passare i prodotti di combustione attraverso una quantità nota di CaCl₂ (igroscopico)
- ✓ per differenza di peso si ricava l'acqua presente nei gas

Si procede nello stesso modo; poi prendo i fumi che escono dalla camera di combustione, lo faccio passare attraverso un solo igroscopico e separo tutta l'acqua presente. → misuro m e uso la formula

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

e sapendo quanta aria ho messo saprò anche quanto azoto avrò nel Fumo



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

che non partecipa alla combustione, ma aumenta il volume

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

Se ho un combustibile liquido o solido, devo sempre ragionare di fornire il calcolo teorico dell'aria e serve e metterne 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. \rightarrow Avrò una quantità di

volume inferiore dei fumi HA AVRÒ UN rendimento termico migliore

\rightarrow 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

in condizioni teoriche

E' una temperatura teorica \Rightarrow si raggiunge in pratica solo per pochi istanti nella parte più calda della fiamma \Rightarrow 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

$T \text{ di combustione} / T \text{ reale raggiunta} =$ rendimento termico della combustione

METODO DI APPROSSIMAZIONE**Determinazione 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)
- si trova la corrispondente T

Esempio: I fumi contengono 0.35 Nm³ CO₂ e 1.22 Nm³ di N₂ → Brucio carbone perché non ho acqua tra i miei fumi. (*)

T di combustione verosimile ~ 1400 - 1500 °C

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

t °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

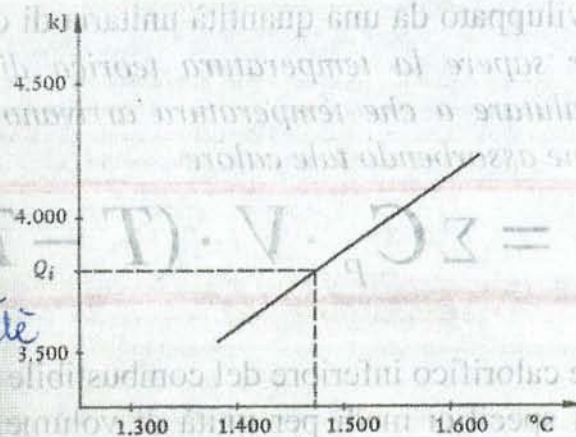
$$(0.35 \cdot 3254) + (1.22 \cdot 2012) = 3594 \text{ kJ}$$

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

Per i combustibili liquidi ipotizzo T_{comb} = 2000 °C

CALORE SENSIBILE = Calore necessario per portare 1 Nm³ dei vari gas alle temperature riportate in tabella.

(Ex: se io ho 1 Nm³ di O₂, per portarlo a 300 °C ho bisogno di 407 kJ.)



L'approssimazione ha senso perché 1400 °C < Q_i < 1500 °C.

Tutto ciò nel caso di condizioni teoriche.

Nel caso in cui la combustione avvenga con **eccesso d'aria** bisogna tener conto del calore necessario per riscaldare l'aria incombusta ⇒ **temperatura teorica di combustione inferiore**

Viceversa utilizzando ossigeno come comburente si osservano **temperature teoriche di combustione maggiori** (non si spreca calore per il riscaldamento dell'azoto)

Quando calcolo la composizione dei fumi devo anche calcolare l'eccesso d'aria → Avrei più azoto

- 8) Faccio questo per 2 temperature, prima 1400°C e poi 1500°C e ottengo 2 punti.
- 9) Tra i 2 punti traccio una retta.
- 10) Vado a vedere tra i dati del problema se Q_i avere il valore teoricamente disponibile.
- 11) Vado a collocare nel grafico il Q_i teoricamente a disposizione e a questo punto individuo quel x la relativa temperatura teorica di combustione.

Se abbiamo ipotizzato male, Q_i non va a collocarsi all'interno della retta tracciata.

l'ipotesi di approssimazione consiste nel fatto che questa non è una retta ma è una curva.

Quindi posso immaginare una retta per quanto riguarda un intervallo di temperature piuttosto ristretto. differenza di circa 100°C .

* [PS] Qualunque idrocarburo che vado a bruciare ha dell'idrogeno che produce, come combustione, H_2O .

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

OSSERVAZIONI SUL POTENZIALE TERMICO

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

Perché

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

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

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

↓ Quindi io posso sfruttare meglio quel calore

NON FARTI INGANNARE DAL SEGNO +. NON È VERO CHE PIÙ $Q_{\text{VAPORIZZ.}}$ HO PIÙ P_t AVRÒ. CIO' È ESATTAMENTE IL CONTRARIO, PERCHÉ IL Q_i HA UN SEGNO MENO. ~~perché~~ quindi più alto $Q_{\text{VAPORIZZ.}}$ più basso è il potenziale

termico del combustibile.

perché questo è tutto calore che va perso

Viene usato per riscaldare 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.

$$P_t = \frac{Q_i \oplus Q_{\text{Vaporizzazione}}}{V_{\text{Aria Teorica}} + V_{\text{Comb. Vap.}}}$$

calore di vaporizzazione

volume combustibile vaporizzato

La potenza sviluppabile 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 1kg di combustibile devo vedere a quanto m³ corrisponde e inserisco questo valore in $V_{\text{comb. Vap.}}$

COMBUSTIBILE

POTENZIALE TERMICO

Benzina

2.82 MJ/kg

Idrogeno

3.43 MJ/kg

Alcool (metanolo)

3.08 MJ/kg

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

Calore di vaporizzazione: = $Q_{\text{VAPORIZZ.}}$ 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.

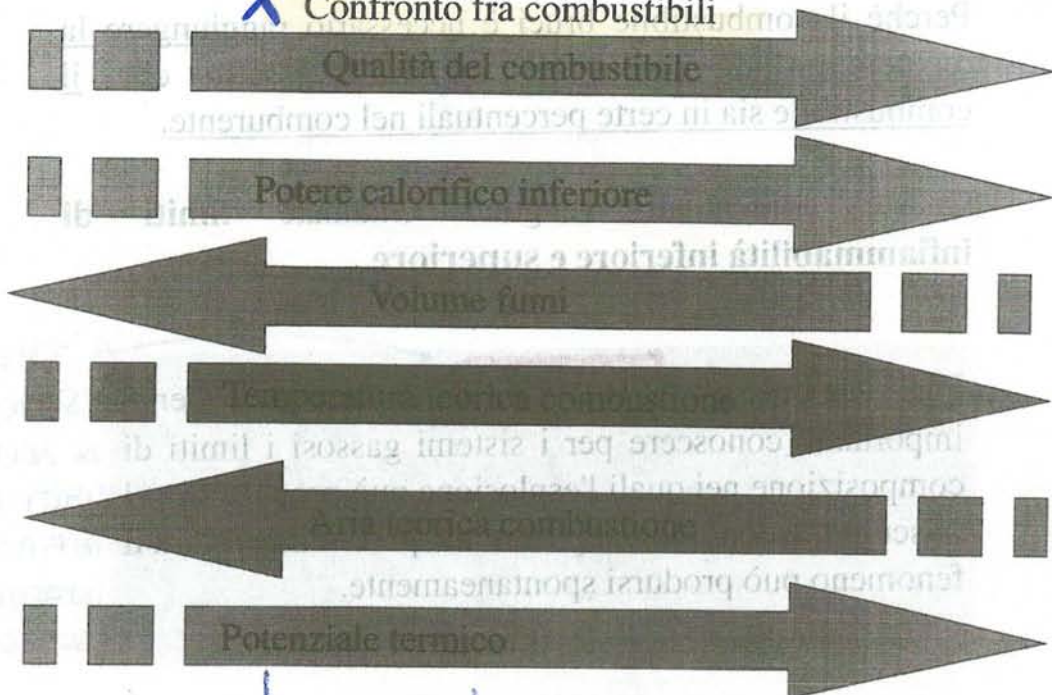
Esempi di temperature di accensione

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.

X Confronto fra combustibili



il parametro più significativo
 che è più difficile da calcolare perché
 ha bisogno di tutti i parametri
 precedenti

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

Sistemi catalitici per il trattamento dei gas di scarico di autoveicoli

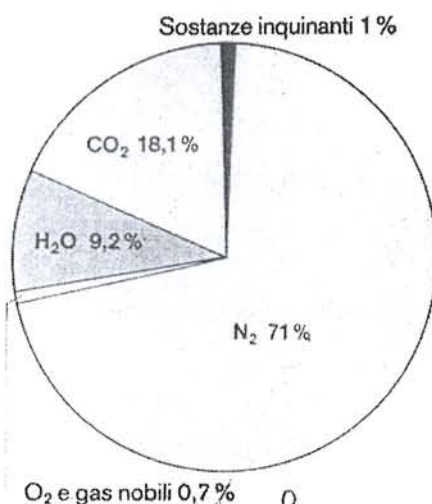
INQUINANTI CONTENUTI NEI GAS DI SCARICO DI AUTOVEICOLI

Stesso discorso della composizione dei fumi di una combustione.

GRAN PARTE DEI FUMI SONO COMPOSTI DA **AZOTO** CHE DERIVA DALL'ARIA DI COMBUSTIONE (sia dall'aria stechiometricamente 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 **H₂O** e **CO₂** e dell'1-2% circa in volume, a sostanze inquinanti.

La quantità di **CO₂** deriva dal fatto di usare combustibili contenenti carbonio; la quantità di **H₂O** deriva dal fatto di usare miscele di idrocarburi (contengono H che reagendo dà H₂O); Abbiamo anche una piccola quantità di **ossigeno** che deriva dall'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 rimettere 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 rimesso dalla terra in atmosfera, invece incontra una barriera che lo rimette nuovamente sulla terra.

Quindi sulla crosta terrestre viene conservata una quantità di calore maggiore a quella di equilibrio quindi la temperatura della terra sale 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'aiuto 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 smog fotochimico è dato dal fatto che in natura esisterebbe una situazione di equilibrio che gli inquinanti vanno invece a modificare.

Normalmente in natura esiste un equilibrio tra il fatto che per effetto della radiazione solare NO_2 si scinde in NO ed un radicale ossigeno libero \rightarrow altamente 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 in continuazione reagisce con NO ossidando NO e riproducendo ossigeno molecolare.

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

Ciò perché è vero che queste reazioni reagiscono senza si combinano 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 camera di combustione non ho tutto l'ossigeno che stoichiometricamente mi serve. per far reagire il carbonio e produrre CO_2)

OSSIDI DI AZOTO NO_x



Nocivi perché:

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

OSSIDI 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 talmente piccole da non essere filtrate dai sistemi di protezione.

↳ DANNI ALLE VIE RESPIRATORIE.

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

L'esempio classico è l'assorbimento di molte diossidi che nascono dalla combustione non totale.

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

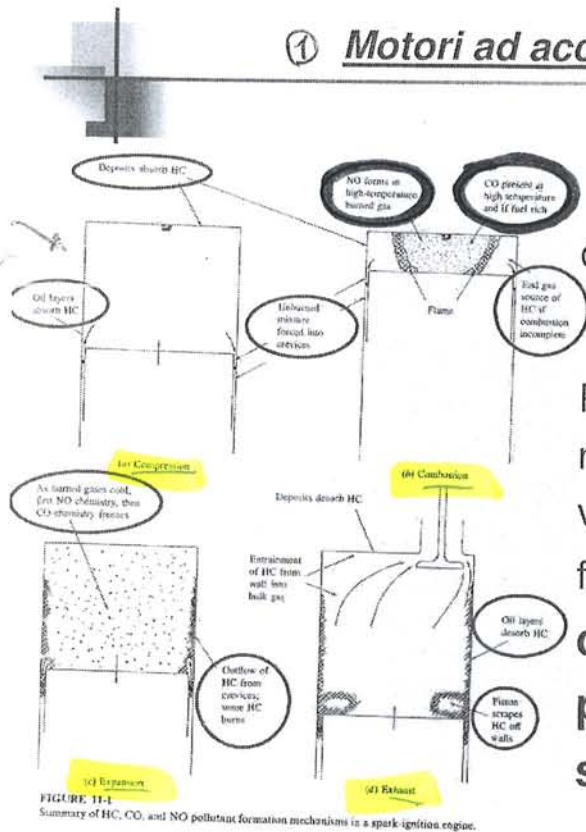
↳ TOSSICITÀ.

Queste sostanze inquinanti si vanno a formare all'interno dei due motori principali. 1 e 2

① Motori ad accensione comandata

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

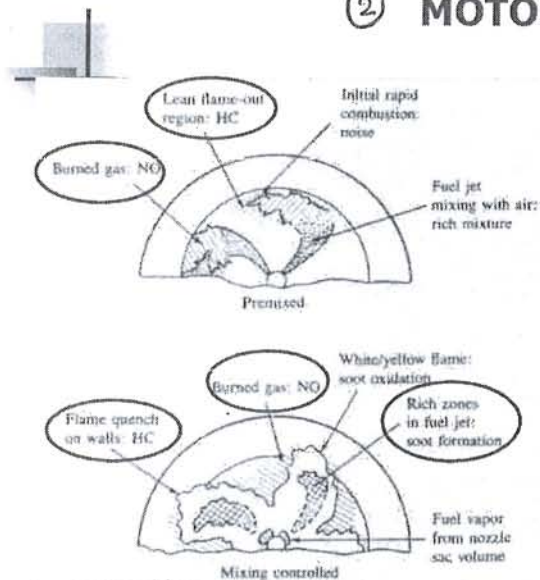
Per avere adeguate velocità di reazione e quindi adeguate velocità di propagazione del fronte di fiamma, **è necessario che la miscela sia sempre prossima al valore stechiometrico.**



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**).



sfruttano meglio il calore prodotto dal combustibile

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'inquinamento 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 emessa la quantità di ossigeno teoricamente necessaria per la combustione, questa non è distribuita in modo omogeneo nella camera 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 condizioni 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 valore stechiometrico.

Uno dei principali dispositivi antinquinamento per questi motori è la Sonda Lambda, necessaria per conoscere se i gas di scarico presentano del combustibile incombusto, per mantenere il rapporto di miscela ($\text{kg aria} / \text{kg combustibile}$) 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 azoto molecolare.

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

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

Ci 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 privilegio i motori con alto rendimento e poi cerco 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 abbiamo 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.

In genere gli idrocarburi delle benzine bruciano completamente.

Formazione degli inquinanti

MOTORE A BENZINA

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

Diesel produce
eco CO perché
si accende con
eccesso di
aria non
a mai la
formazione di
ricchezza di
ossigeno

monossido di carbonio CO (1-2% vol., 200g/kg comb.)
inquinante 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 un'impurezza che non è presente nell'ottomo liquido. È presente negli idrocarburi più pesanti non 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

Nel motore Diesel possiamo 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, poichè 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 presente è inferiore.

SERIE DI DISPOSITIVI ANTINQUINAMENTO CHE POSSONO ESSERE ADOTTATI.

ANSWERS TO POLLUTION MATTER

• LAMBDA SENSORS

• CATALYSTS

• IMPROVEMENTS IN ENGINE DESIGN

• FUEL PRE-TREATMENTS

PRE-TREATAMENTI 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 nei motori a benzina come ad esempio il sensore lambda e i catalizzatori.

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 elimino 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 introdotta nel 1981 ma dovendo tener presente che emettere un nuovo combustibile (e ciò vuol dire cambiare i motori in circolazione) implica un lasso 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 lungi

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

↳ C'È SI È ARRIVATI SOLO IN QUEL 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

2

• ALTERNATIVE FUELS

• FILTERS and TRAPS

Via più drastica è non omettere a migliorare i combustibili presenti ma vado 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 olio questo non contiene olio al suo interno

L'abide si colloca come l'inquinante del futuro perché sia che io aggiunga alcol alla benzina al posto degli aromati, sia che io usi oli vegetali come combustibili, queste sono tutte soluzioni che possono portare ad una produzione di abide.

BWDIESEL.

È sono oleumi acubamente da fare nelle macchine quando questo si usa puro, perché ha un effetto solvente più alto rispetto al gasolio comune, e quindi oleumi tubi, parti di gomma, vanno sostituite con materiale più resistente.

Dal punto di vista della combustione, ha un numero di cetano superiore a quello del gasolio; quindi si incendia molto facilmente e quindi dal punto di vista della combustione non presenta problemi suoi 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 oli 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 λ .

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 mandiamo nel motore una miscela che ha più aria dello stechiometrico, l'ossigeno che resta 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 ossigeno, con ossigeno 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 ricca, cioè ricca di combustibile, con poca aria (o esattamente lo stechiometrico o meno dello stechiometrico).

In tutto questo così tutto l'ossigeno che mette brucia e quindi nei gas di scarico non me trovo più

In mezzo abbiamo la zirconia, ossido che può condurre corrente elettrica, continuamente 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 ristabilire un equilibrio cedendo ossigeno, dall'interno della superficie e poi

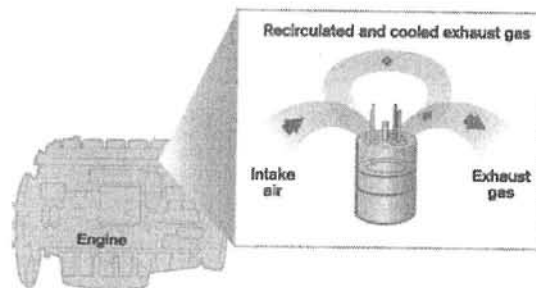
Quindi se in ② la zirconia ha vacanze di ossigeno
in ① gli ioni ossigeno si metteranno in moto per
omogeneizzare queste vacanze

Exhaust gas recirculation (EGR)

Exhaust gas recirculation (EGR) is a NO_x 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 NO_x formation progresses much faster at high temperatures, EGR serves to limit the generation of NO_x by reducing the peak temperature.

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

2) Avere una massa maggiore di gas vuol dire ridurre la temperatura di fiamma.

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 riciclo e quindi la temperatura a cui potranno arrivare sarà più bassa.

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

Quindi ho una quantità di ossigeno libero ma questa viene diluita con un volume di gas maggiore quindi percentualmente diventa più basso!

4) Aumenta 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 o dei calori sensibili elevati.



Ciò vuol dire che ho una massa di gas che per alzare 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.

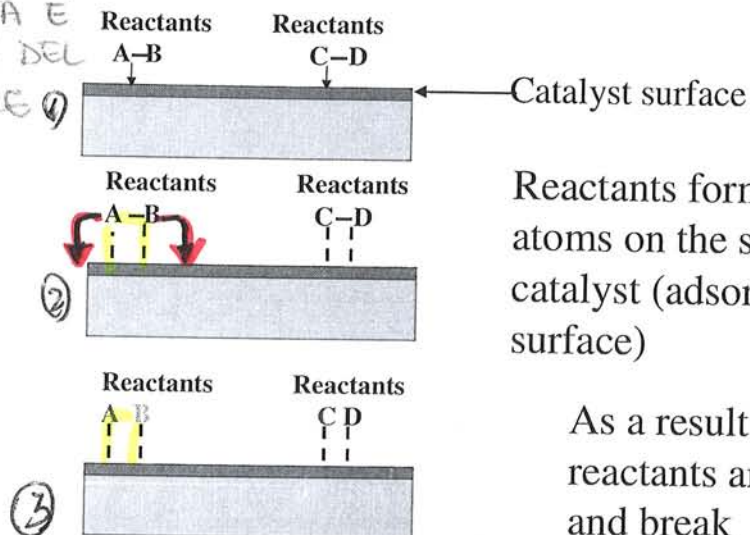
Tutto questo va ad evitare soprattutto i picchi di temperatura, oltre al fatto di ridurre anche un po' l'ossigeno.

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

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

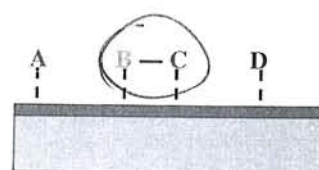
HOW DO HETEROGENEOUS CATALYSTS WORK?

CIO' CHE CONTA E' LA SUPERFICIE DEL CATALIZZATORE ④

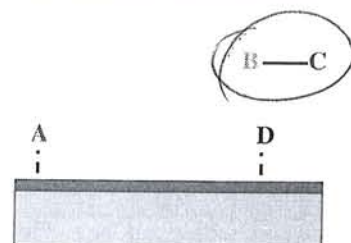


Reactants form bonds with atoms on the surface of the catalyst (adsorbed onto the surface)

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 marcia catalitica del motore a benzina non ci sono queste temperature; Non c'è il contenuto di ossa sufficienti, quindi da sole queste due specie non funzionano \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!

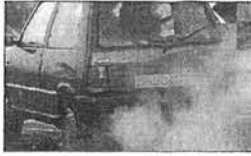
Questo nel motore a BENZINA è garantito dalle sonde lambda.

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

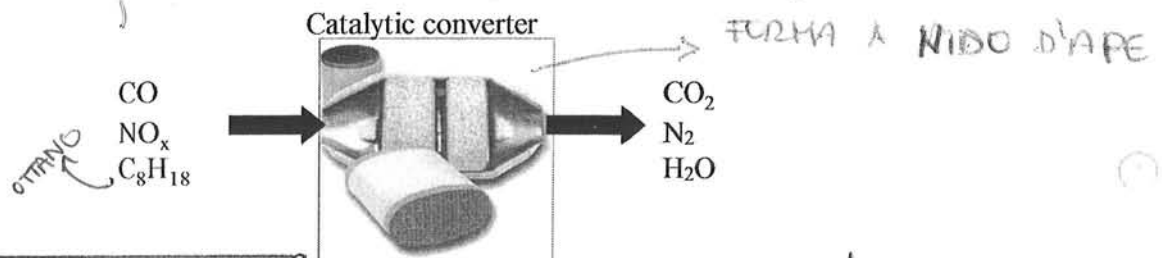
La marcia catalitica riesce a farlo a temperature ragionevoli di $250^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$.

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

MARMITA 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 dell'interno della marmitta catalitica entrano dei gas che non reagiscono (CO_2 , AZOTO DELL'ARIA ...) e 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 fatte reagire per dare i prodotti finali di una reazione di combustione $\rightarrow \text{CO}_2$ e H_2O 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 chiamano im-

pure a tre

vie perché

volgono un'azione

su 3 inquinanti

diversi che sono

velli sopra

descritti.

Per fare avvenire

queste reazioni

opposte abbiamo

bisogno che sulle

superficie della

marmitta catalitica

e un catalizzatore

siano tipicamente

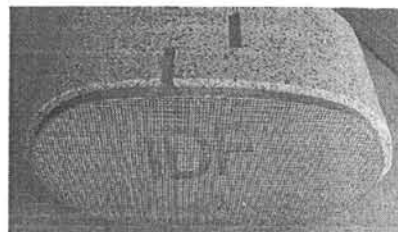
Most gasoline cars have three-way catalytic converters.

"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.



es. sia, un catalizzatore per la riduzione e un catalizzatore per la ossidazione. Il catalizzatore per l'ossidazione sono tipicamente PLATINO E PALLADIO (elementi mobili). Questi componenti un alto costo delle marmitte catalitiche.

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 allenti il legame all'interno di NO

↓

È come se avessi un atomo di ozono e uno di ossigeno liberi per reagire e il catalizzatore fa sì che reagiscano 1 due atomi di ossigeno fra di loro; reagiscano 1 2 atomi di ozono 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 si cerca di fare avviene con un'efficienza ancora non elevatissima e quella di trovare dei catalizzatori che sono in grado di assorbire CO ed NO , di allentare i legami all'interno delle molecole e di farli reagire fra di loro in maniera che uno agisce da riducente sull'altro e viceversa.

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

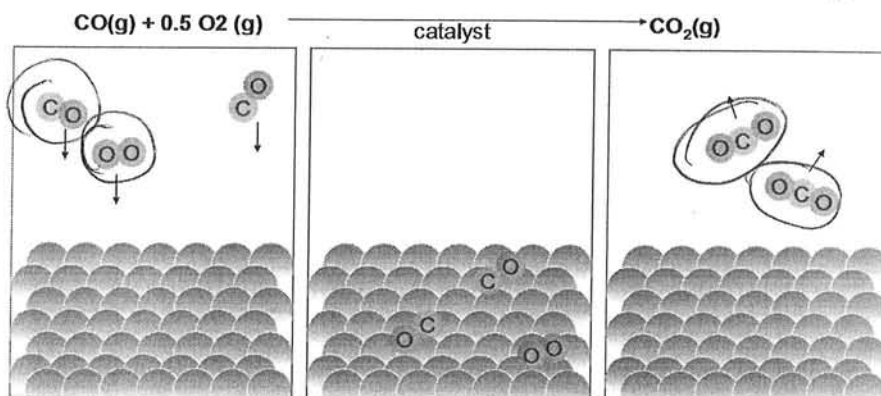
VEDI SLIDE/IMMAGINE
[5] "CATALITIC
CONVERTER"

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.
- $$2\text{CO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{CO}_2$$

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 come chi reagire e 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 CO₂.

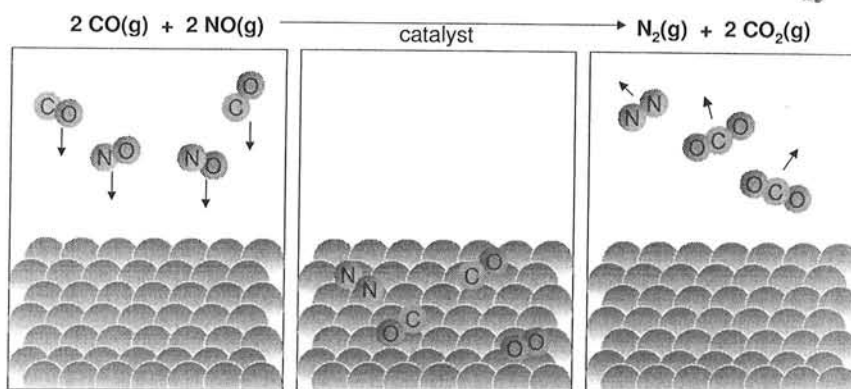
Catalytic Converter



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

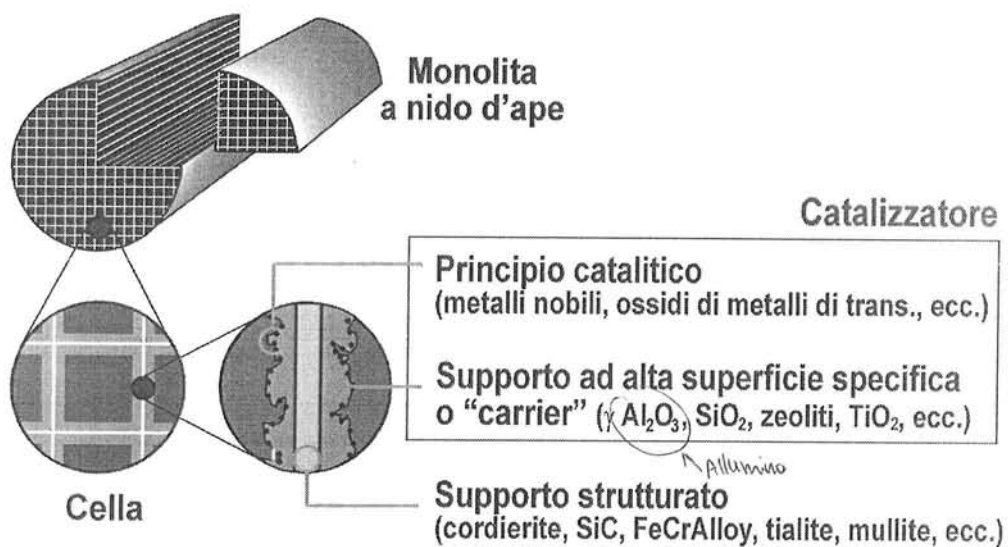
3

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 incombusti (sul gasolio che non è riuscito a bruciare) che vengono trasformati in CO_2 e H_2O

Poi agisce anche sugli idrocarburi aromatici policiclici (PAH)

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

Altre 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 frazioni pesanti di idrocarburi, e quindi non si hanno semplici aromi ma poliellesi, quindi hanno più anelli benzemici complessati insieme.

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

3) sono anche alcuni altri inquinanti su cui questo catalizzatore non agisce → SUL PARTICOLATO (particelle di carbonio che si formano nel motore diesel proprio perché es sono estere 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

Perché nel motore a benzina si è riusciti ad integrare le due reazioni in un'unica monolitica catalitica,

Ciò nel motore diesel non è ancora possibile (dal punto di vista commerciale abbiamo due dispositivi separati), uno che agisce sull'ossidazione e l'altro sulla riduzione.

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

Amele qui quindi trattiene entrambi, aspetta che ci siano le condizioni di temperatura e ossigeno più adatti 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 (AMMONIAC) e poi riossidare questa a N_2

↓
SISTEMA MOLTO UTILIZZATO
(uno dei più efficienti)
ma che ha un suo pericolo intrinseco,
ovvero che l'ammoniac è un
inquinante molto peggiore degli NO_x

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

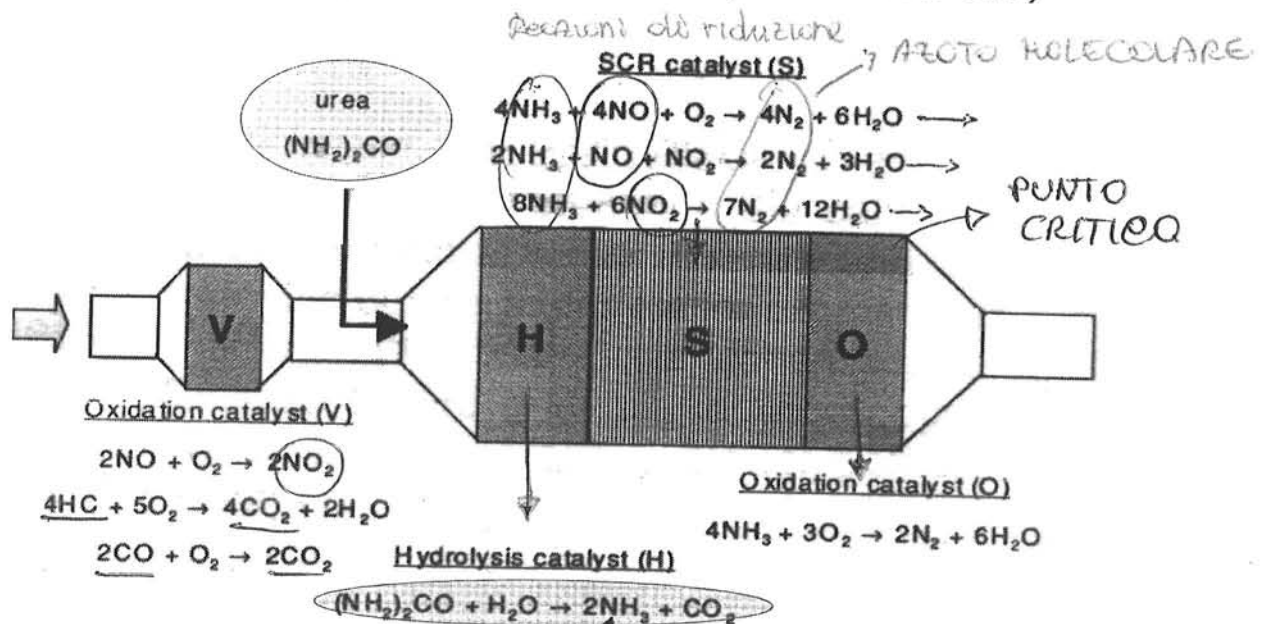
↓
DA EVITARE DI SOSTITUIRE
UN INQUINANTE CON UN ALTRO

Quindi oltre al problema di abbattere, visto come l'inquinante del futuro a causa della sostituzione di Alcon (lezione precedente) altro problema risulta essere quello dell'ammoniac

Delle 3 strategie illustrate descriveremo nel dettaglio solo l'ultima. Dobbiamo avere un catalizzatore di tipo ossidativo (tipo il DOC), che agisce su gasolio imbrucato per farlo bruciare completamente.

Catalysis in diesel exhaust treatment

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



al punto di vista degli NO_x può succedere che, essendo questa una miscela di NO ed NO₂, esso che è NO, viene ossidato a NO₂. Inoltre deve avere un serbatoio 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.