

Combustibili

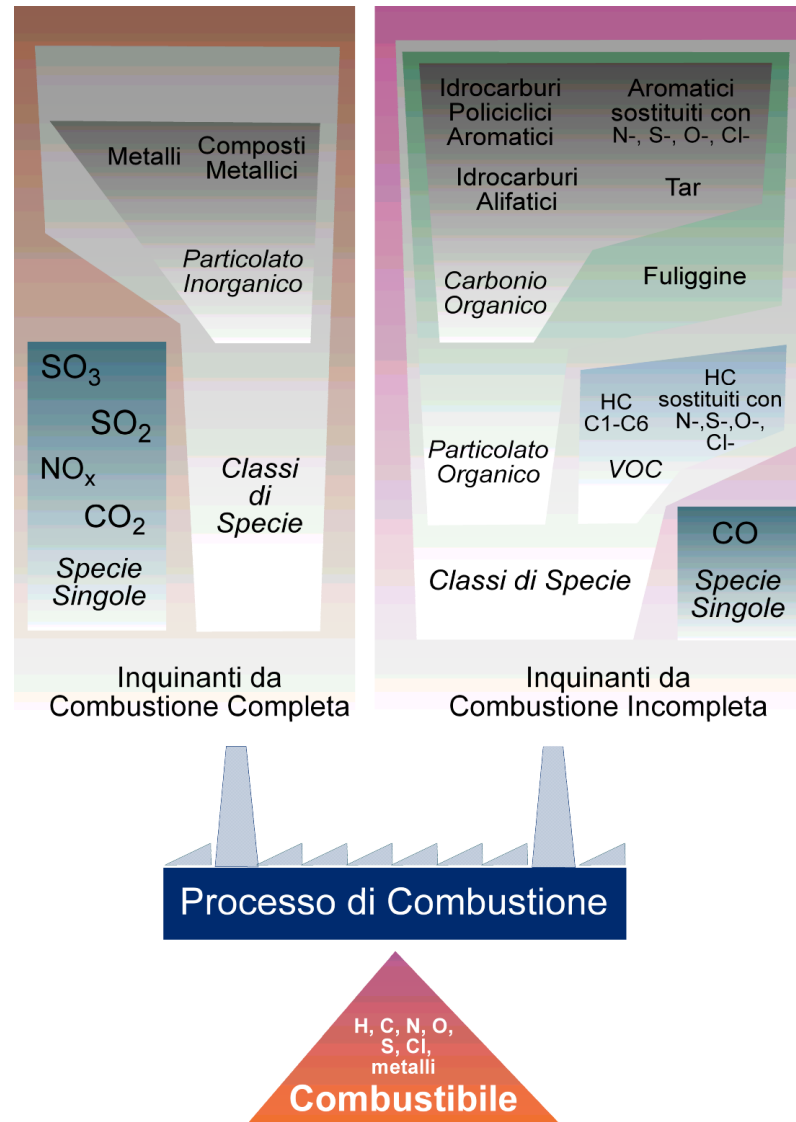
- Fossili
- Non fossili

Le caratteristiche chimiche e fisiche della maggior parte dei combustibili fossili sono state stabilite sulla base dei processi di produzione di questi (distillazione, pirolisi, estrazione, ecc.) e dei sistemi di combustione che sono stati sviluppati in epoca moderna.

Classificazione dei sistemi di combustione e relativi combustibili utilizzati:

SISTEMI	COMBUSTIBILI IMPIEGATI
► <u>Motori per trasporto</u>	
● Motori a combustione interna ● Motori per aeromobili	Benzina, gasolio, GPL Kerosene, JP-4
► <u>Impianti stazionari</u>	
● Produzione di energia elettrica ● Distruzione di rifiuti (inceneritori etc.) ● Processi industriali e vari ● Industria metallurgica ● Sistemi di postcombustione per l'abbattimento degli inquinanti	Gas naturale, gasoli, oli combustibili, carbone Rifiuti solidi e liquidi (inclusi legno, carta, plastica etc.) Gas, carbone

Combustibili e inquinanti



Inquinanti

Ossidazione totale: ossidi di zolfo (SO_2 e SO_3), ossidi di azoto (NO , NO_2 e N_2O), particolati inorganici (ossidi metallici, solfati, ecc.) e anidride carbonica prodotta.

Ossidazione parziale: prodotti ossigenati (aldeidi, chetoni, ecc.) che derivano dall'ossidazione parziale del combustibile.

Pirolisi: particolato carbonioso (fuliggine, cenosfere) e gli idrocarburi (idrocarburi leggeri alifatici e aromatici, idrocarburi policiclici aromatici, ecc.) che sono prodotti dalla pirolisi del combustibile in condizioni di combustione povere di ossigeno.

Le caratteristiche chimiche e fisiche del combustibile influenzano sia la qualità che la quantità di questi inquinanti:

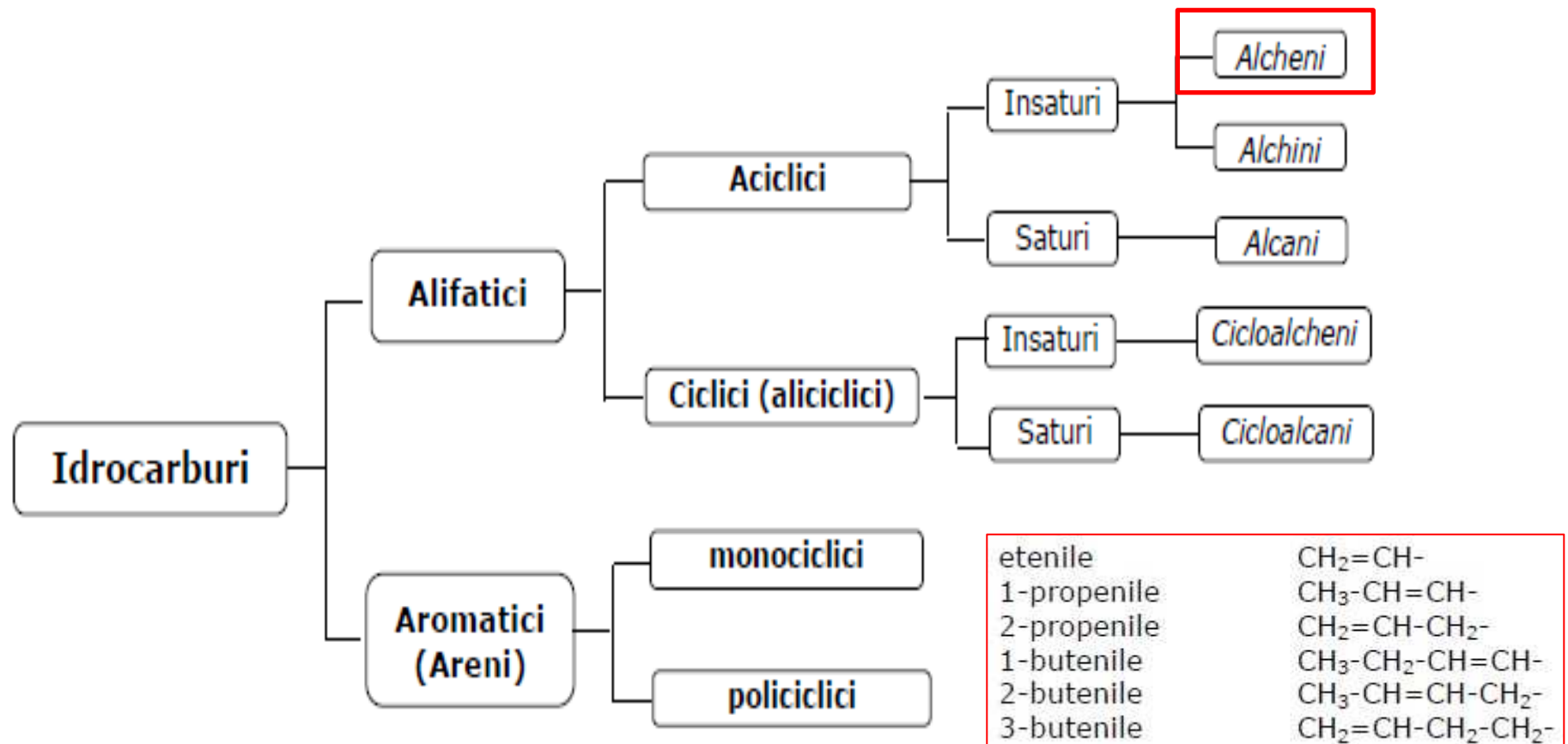
Volatilità

Rapporto carbonio/idrogeno
tenore di aromaticità
contenuto di zolfo, metalli, ecc.

**determinare le proprietà chimiche
e fisiche dei combustibili in assoluto ed in
relazione al sistema di combustione**

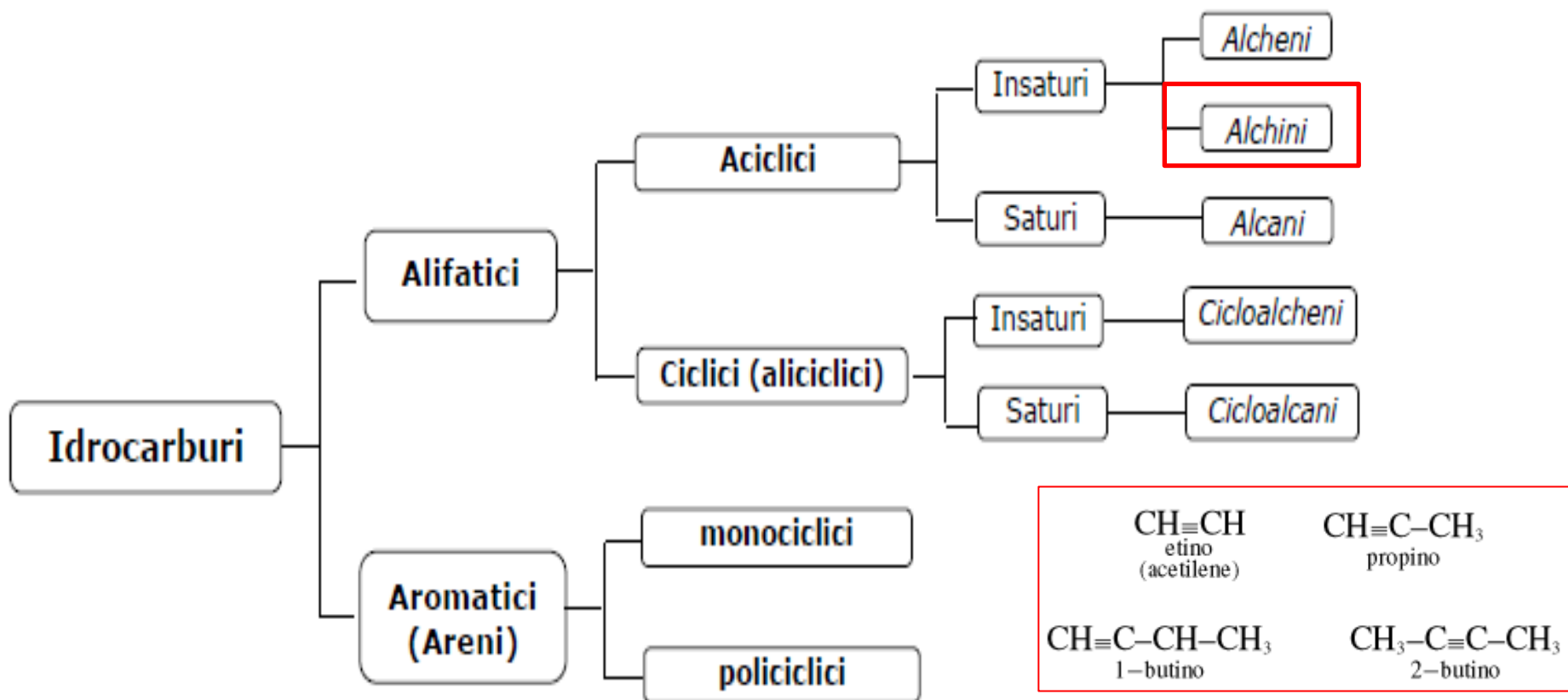
Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.



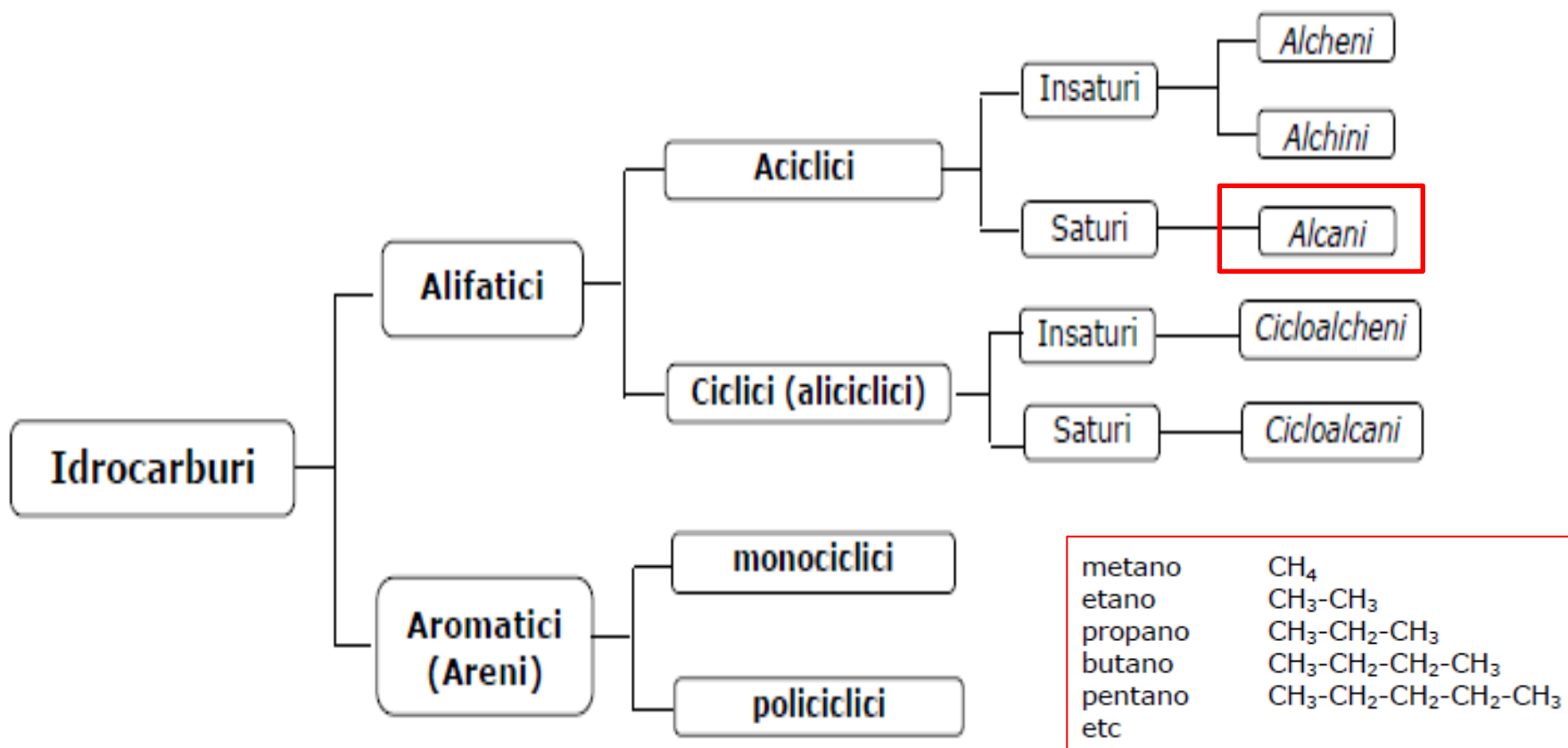
Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.



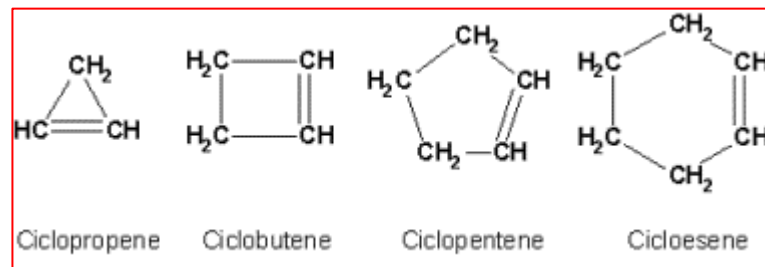
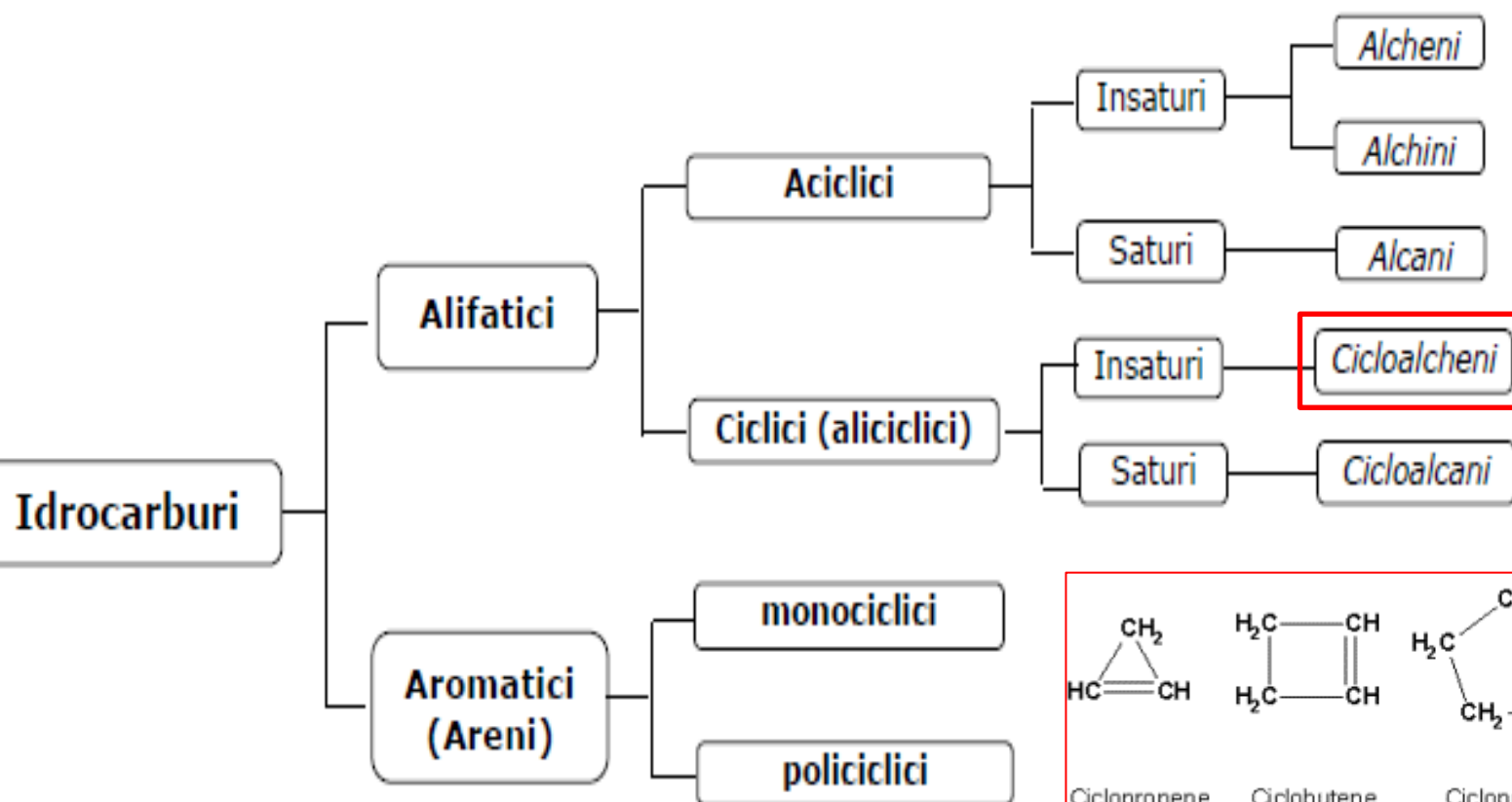
Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.



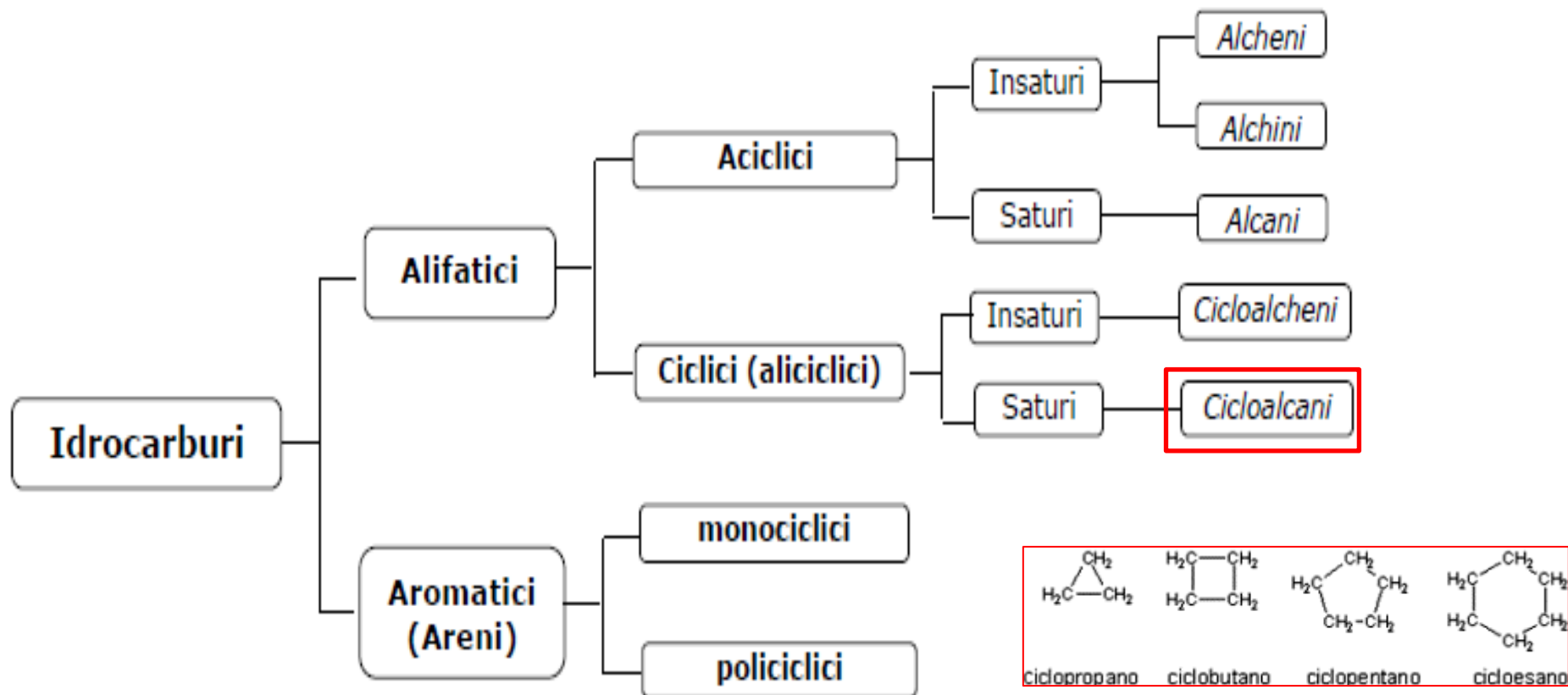
Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.



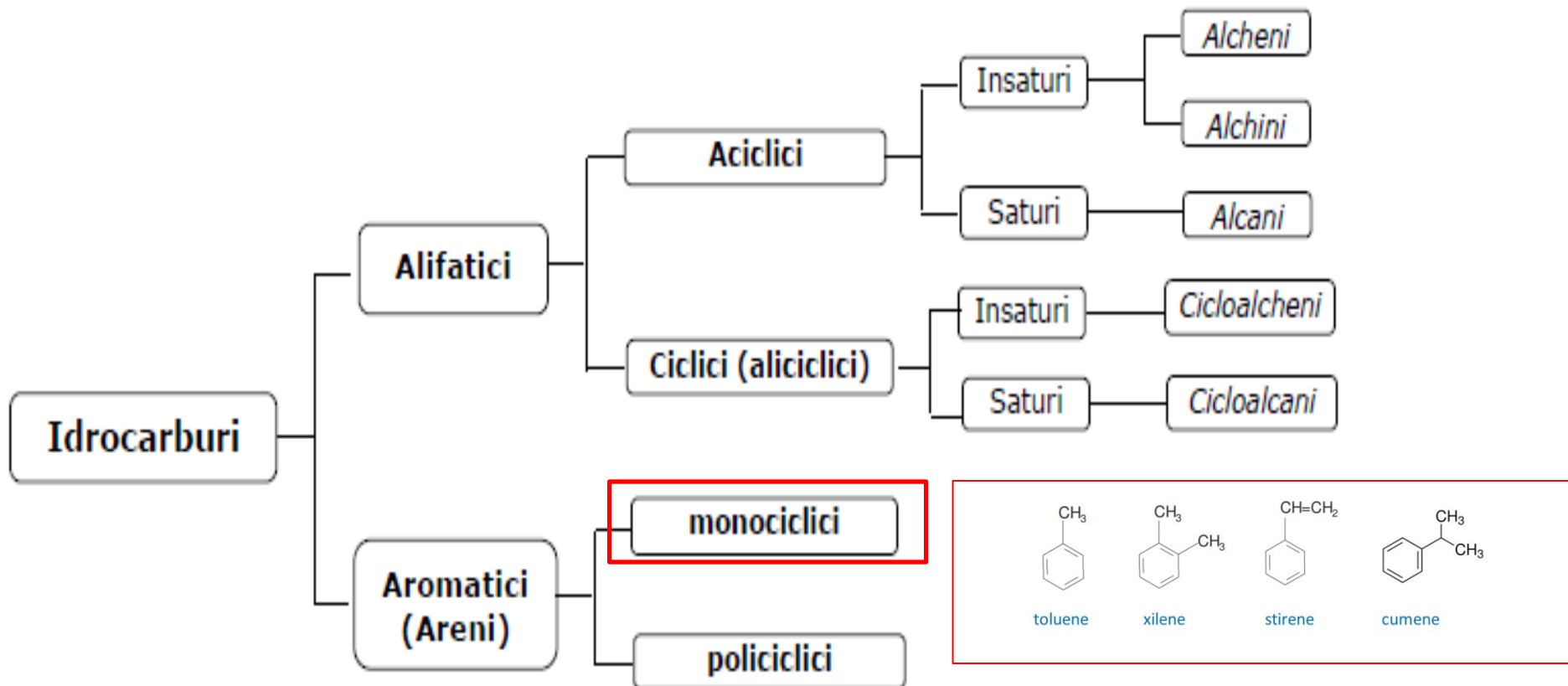
Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.



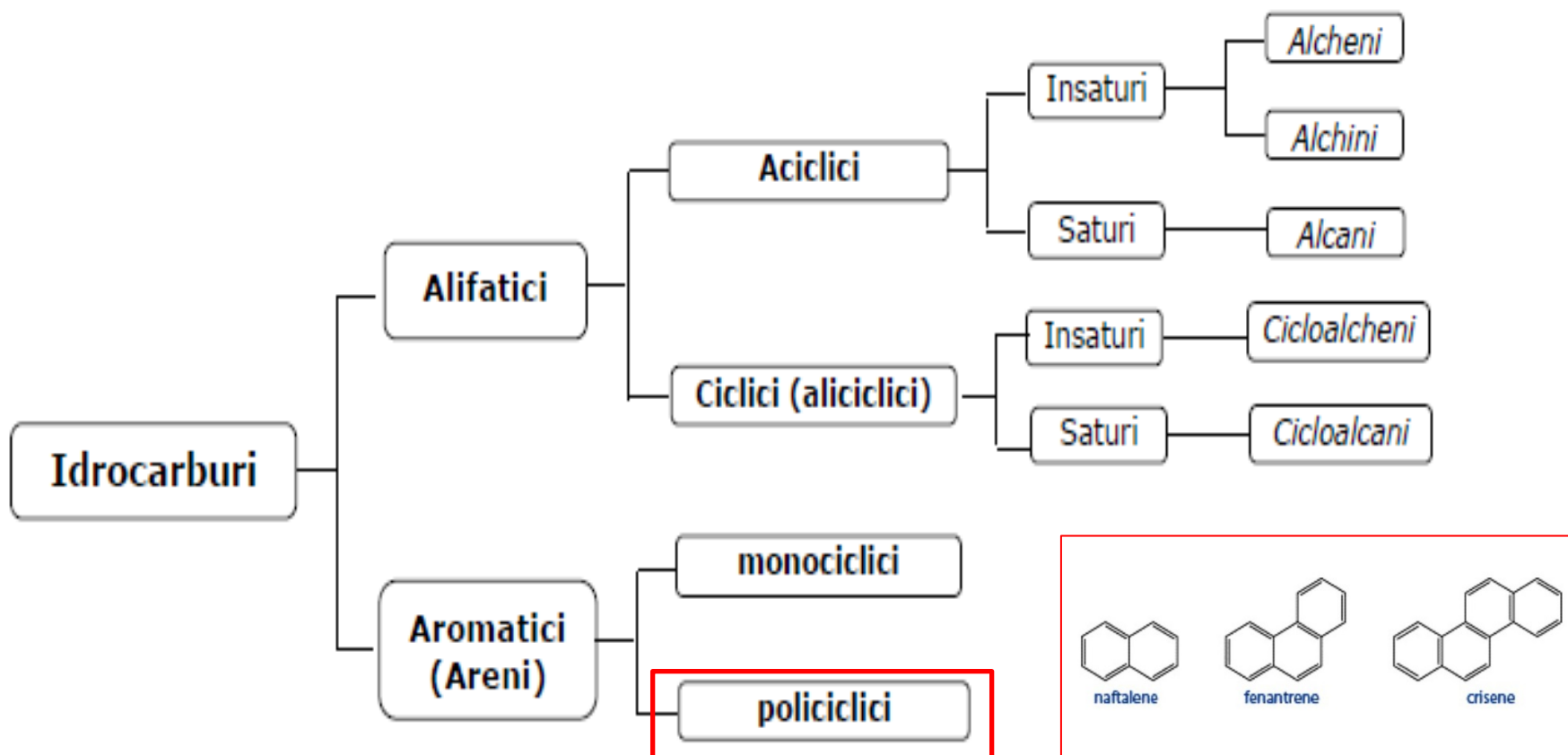
Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.

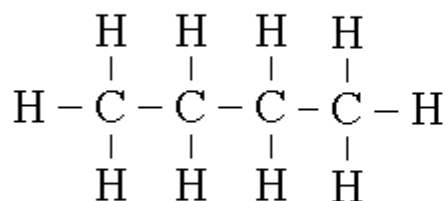
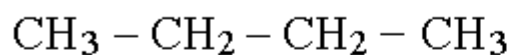


Le proprietà degli idrocarburi contenuti nei combustibili fossili sono determinate dal contenuto di idrogeno e carbonio e dal modo in cui gli atomi di questi elementi sono legati, cioè dalla struttura chimica.

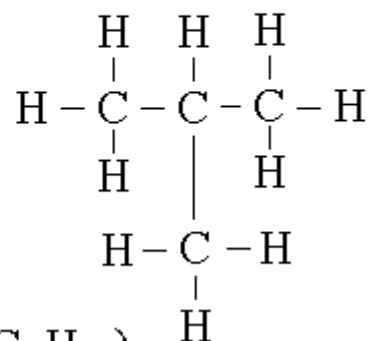
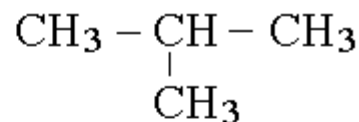
Il carbonio può formare migliaia di composti con l'idrogeno raggruppabili, sulla base della struttura chimica, in classi di composti.



Isomeri

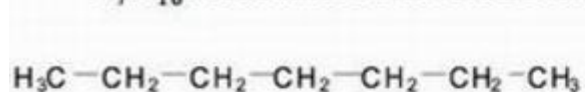


butano (C_4H_{10})

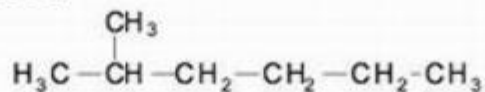


isobutano (C_4H_{10})

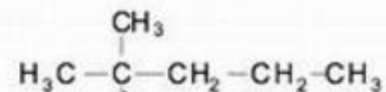
C_7H_{16} : abbiamo 9 isomeri di struttura



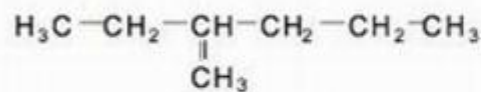
eptano



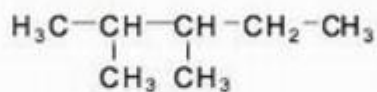
isoeptano



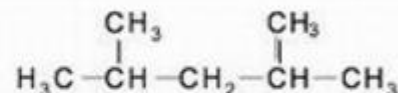
neoeptano



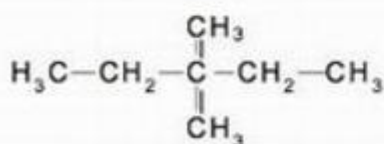
3-metilesano



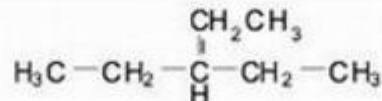
2,3-dimetipentano



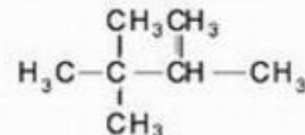
2,4-dimetipentano



3,3-dimetipentano



3-etilpentano



2,2,3-trimetilbutano

Composizione idrocarburica dei combustibili

Gas naturale:	metano
GPL:	propano e butano
Benzine:	C4-C10 (alifatici e aromatici)
Kerosene:	C10-C13 (alifatici e aromatici)
Gasolio:	C12-C20 (alifatici e aromatici)
Olio combustibile:	C14-C30 (alifatici e aromatici)

Gli alcani da 1 (metano) a 4 (butano) atomi di carbonio sono allo stato gassoso.

I combustibili gassosi di più comune impiego per l'alimentazione degli impianti di riscaldamento e la produzione di acqua calda sono il gas naturale e il GPL.

Il gas naturale, ha un'origine simile al petrolio (i giacimenti sono spesso accoppiati), cioè si forma a partire dalla decomposizione anaerobica (cioè in assenza di ossigeno) di microorganismi, attraverso processi biologici avvenuti nel corso delle ere geologiche.

La composizione del gas naturale varia notevolmente a seconda del sito di formazione, ma in genere presenta un'alta percentuale di metano (dal 70 al 95%) con piccole quantità di etano, propano e butano

Il gas di petrolio liquefatto (GPL) è trasportato e conservato sotto pressione allo stato liquido, ma è vaporizzato prima del miscelamento con l'aria per la combustione. Esso è costituito da una miscela di etano, propano e butano.

Le benzine sono una miscela complessa di prodotti alifatici e aromatici in proporzioni variabili, in cui le specie alifatiche (paraffine, olefine, nafteni) sono in un campo di numero di atomi di carbonio che va dai 4 ai 10 atomi di carbonio e sono generalmente prevalenti rispetto alle specie aromatiche (principalmente alchilati del benzene).

Nel kerosene, normalmente utilizzato nei motori a turbine a gas e in particolare nei motori per aviogetti, gli alifatici sono compresi in un campo di idrocarburi a catena lineare e ramificata dai 10 ai 13 atomi di carbonio, il contenuto di aromatici è elevato (fino al 25 %) e oltre agli alchilati del benzene sono presenti anche quantità significative di aromatici a più di un anello condensato.

I gasoli sono miscele d'idrocarburi compresi in un campo di temperatura di ebollizione più elevato poiché gli alifatici vanno da 12 a 20 atomi di carbonio con un contenuto di aromatici intorno al 30 %.

Gli oli combustibili sono i combustibili liquidi più pesanti per i quali il campo di distillazione, ed in particolare la temperatura finale di distillazione, è spesso non valutabile o comunque poco rappresentativa poiché i componenti più pesanti all'aumentare della temperatura subiscono reazioni di pirolisi piuttosto che semplice evaporazione. Negli oli combustibili sono infatti presenti composti alifatici a catena particolarmente lunga (fino a 30 atomi di carbonio) composti aromatici che contengono policiclici aromatici e derivati, composti polar-aromatici che sono costituiti da aromatici sostituiti con ossigeno, azoto, zolfo, ecc. e infine composti denominati "asfalteni" che hanno una struttura aromatica particolarmente complessa e elevato peso molecolare.

Il potere calorifico superiore H_s è la quantità di calore che si rende disponibile per effetto della combustione completa a pressione e volume costante della massa unitaria del combustibile, quando i prodotti della combustione siano riportati a 25°C. La determinazione del potere calorifico si può ottenere approssimativamente col calcolo, in base all'analisi elementare del combustibile, oppure direttamente mediante l'uso di appositi strumenti calorimetrici. Nel primo caso si determina la massa degli elementi combustibili, contenuta in un chilogrammo di combustibile mediante l'analisi chimica elementare, quindi si valuta l'apporto di calore fornito da ciascuno di essi e si sommano i risultati. Il calcolo fornisce un valore approssimato perché la quantità di calore ottenuto dipende anche dalla forza dei legami chimici nelle molecole del combustibile di partenza.

$$H_s = C \times 34,03 \text{ MJ/Kg}_C + H \times 144,42 \text{ MJ/Kg}_H$$

Esempio

1 kg di carbonio sviluppa nella combustione circa 34 MJ

1 kg di idrogeno sviluppa circa 144 MJ

olio combustibile con un tenore di carbonio dell'85,5% e di idrogeno dell'11,5% in massa col rimanente 3% costituito da materia inerte

il suo potere calorifico superiore sarebbe:

$$\Delta c H_s = 0,855 \text{ kgC/kgf} \cdot 34 \text{ MJ/kgC} + 0,115 \text{ kgH}_2/\text{kgf} \cdot 144 \text{ MJ/kgH}_2 = 42,015 \text{ MJ/kgf}$$

Si definisce potere calorifico inferiore H_i il potere calorifico superiore diminuito del calore di condensazione del vapore d'acqua prodotto durante la combustione.

Tipicamente, nelle combustioni normali i prodotti della combustione sono rilasciati a temperatura più alta di quella di riferimento del combustibile. Così, una parte del calore teoricamente disponibile si disperde per il riscaldamento dei fumi e, soprattutto, per la vaporizzazione dell'acqua prodotta dalla combustione.

$$H_i = H_s - (9 H_2 + H_{2O}) \times 2,5 \text{ MJ/KgH}_2\text{O}$$

il potere calorifico inferiore è uguale al potere calorifico superiore meno il tenore di idrogeno nel combustibile, moltiplicato per 9 e per 2,5, meno il tenore di umidità presente nel combustibile, moltiplicato per 2,5:

Rapporto massico di vapore da idrogeno $\Delta w_{H_2O} = 9 \text{ kg/kg}$

Calore assorbito dal vapore per formarsi da acqua liquida $\Delta f_{H_2O} (H_2O(g)) = 2,5 \text{ MJ/kg}$

	<u>Proprietà Fisiche</u>		<u>Proprietà critiche</u>
Benzine:	20-200°C	d=0.7	Numero d'ottano
Kerosene:	150-250°C	d=0.8	Freezing point, viscosità
Gasolio leg.:	180-360°C	d=0.84	Numero di cetano, composizione
Gasolio pes.:	180-360°C	d=0.87	
Oli combust.:	>180°C d=0.95		Viscosità, composizione

Densità

La densità è il primo parametro sulla base del quale le varie classi di combustibili possono essere differenziate (0.425 g/cm³ per il combustibile liquefatto più leggero, a 0.72-0.74 per le benzine più leggere fino a 0.95 per gli oli combustibili).

Viscosità

La viscosità, ovvero la resistenza al flusso, per un combustibile liquido è importante in quanto è indicativa della facilità con cui un combustibile può essere pompato o atomizzato.

Il Cloud point è la temperatura alla quale si formano i primi nuclei solidi.

Il pour point è la temperatura minima alla quale il combustibile congela completamente.

Flash point

Il punto di infiammabilità è definito come la minima temperatura a cui il combustibile liquido prende fuoco se esposto ad una fiamma localizzata sul pelo del liquido.

La temperatura di autoignizione è la minima temperatura a cui il combustibile deve essere riscaldato in presenza di aria affinché ignisca spontaneamente ovvero sia in assenza di una sorgente di ignizione quale una fiamma o una scintilla.

	<i>eptano</i> (<i>n-heptane</i>)	<i>ottano</i> (<i>n-octane</i>)	<i>iso-ottano</i> (<i>isooctane</i>)
<i>Flash Point (Wikipedia)</i>	-4 °C	13 °C	-12 °C
<i>autoignizione (auto ignition)</i>	+222 °C	+220 °C	+396 °C
<i>numero di ottani (octane rating)</i>	0 (per definizione)	-20	100 (per definizione)

Il numero di ottano per le benzine indica la tendenza ad autoignire in condizioni di alta pressione tipiche di un motore ad accensione comandata ed è una caratteristica fondamentale per l'utilizzo delle benzine.

Per i gasoli utilizzati nei motori ad autoaccensione le caratteristiche di autoignizione sono altrettanto importanti, ma in questo caso è necessario che il combustibile abbia un'alta tendenza ad autoignire. Tale tendenza è definita dal numero di cetano, nome comune della paraffina lineare C₁₆H₃₄ (esadecano) che è un idrocarburo con alta tendenza ad autoignire cui è stato arbitrariamente attribuito, nella scala del numero di cetano, valore 100.

I PROCESSI DI GASSIFICAZIONE

Un processo di gassificazione realizza la conversione dei composti organici del carbone (o di qualunque altro combustibile) in gas di sintesi attraverso lo sviluppo di reazioni chimiche con ossigeno (alimentato puro o sotto forma di aria) e vapore d'acqua. Il gas di sintesi così prodotto è costituito da una miscela contenente principalmente CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ e, nel caso di gassificazione con aria, N₂, nonché altri elementi perlopiù indesiderati (H₂S, COS, NH₃, HCl, TAR, polveri, etc.). Le principali reazioni coinvolte nel processo sono essenzialmente le seguenti:

1)	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	Combustione	(esotermica)
2)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO$	Combustione	(esotermica)
3)	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Gassificazione	(endotermica)
4)	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	Gassificazione	(endotermica)
5)	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	Idrogassificazione	(esotermica)
6)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Shift Conversion	(esotermica)



Syngas production:

Synthesis gas, or syngas, is a mixture of carbon monoxide (CO) and hydrogen (H₂) from which a range of useful fuel and chemical products can be derived.

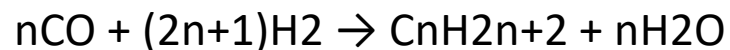
Production of syngas from methane may be achieved through reaction with water (steam reforming – R1), carbon dioxide (dry reforming – R2), oxygen (partial oxidation – R3).



Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)

Il processo di Fischer-Tropsch converte una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, detto syngas, in idrocarburi liquidi e lubrificanti. Carbone, gas naturale o biomassa può essere una fonte di syngas. Viene prodotto mediante gassificazione, in cui il materiale di base è trattata chimicamente con l'ossigeno o vapore acqueo ad alta temperatura e pressione. Syngas viene fatto reagire a caldo variabile in presenza di un catalizzatore, di solito cobalto, ferro, o rutenio, per produrre petrolio sintetico (idrocarburi caratterizzati da diversa grandezza della catena carboniosa e diverso grado di saturazione).

L'equazione chimica che governa in generale la formazione di alcani è



mentre quella relativa alla formazione di alcheni è



Con il termine biocarburante si indica un combustibile gassoso o liquido da impiegare nel settore del trasporto e derivato dalla biomassa.

Biocarburanti prima generazione derivano da colture alimentari (mais, colza, palma, canna da zucchero) competizione con industria agroalimentare

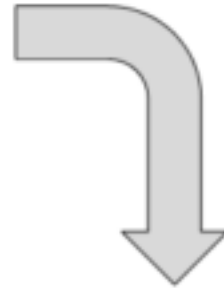
Biocarburanti seconda generazione derivano da biomassa di residui agricoli e scarti lignocellulosici.

Biocarburanti terza generazione derivano da colture speciali su terreni marginali quali terre desertiche o mare.

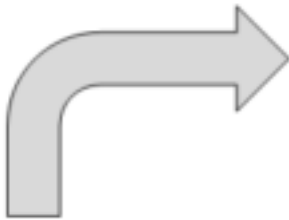
CO₂ once stored in the biomass is returned to the atmosphere.



Biomass absorbs CO₂ through the process of photosynthesis.



Biomass is burned to generate heat and power.



Combustione combustibili non tradizionali

Specie azotate prodotte a partire da biomasse o sintetizzate in processi chimici

Potenzialmente producono acqua e azoto

COMPOSTO	POTERE CALORIFICO SUPERIORE, MJ/Kg	POTERE CALORIFICO INFERIORE, MJ/Kg
CO(NH ₂) ₂	10.53	10.23
NH ₃	22.543	18.577
N ₂ H ₄	19.4	19.25
CH ₄	55.5	50.0

COMBUSTIBILI

SOLIDI

NATURALI

Legna da ardere
Carboni fossili
Torba
Lignite
Litantrace
Antracite

ARTIFICIALI

- Coke di carbone
- Carbone di legna
- Agglomerati

LIQUIDI

NATURALI

Petrolio greggio
-Benzina
-Gasolio
-Cherosene
-Oli combustibili

SINTETICI

- Benzine
- Oli sintetici
- Carburanti alternativi

GASSOSI

NATURALI

- Metano
- Gas di petrolio liquefatto (GPL)

Derivati

con
procedimenti
var

- Gas di distillazione del petrolio
- Gas di città
- Acetilene
- Idrogeno