

COMBUSTIBILI

```
graph TD; A[COMBUSTIBILI] --> B[Combustibili fossili convenzionali]; A --> C[Combustibili alternativi]; B --> B1[•Gas naturale]; B --> B2[•Petrolio e derivati]; B --> B3[•Carbone]; C --> C1[•Biomasse]; C --> C2[•Idrogeno];
```

Combustibili fossili convenzionali

- Gas naturale
- Petrolio e derivati
- Carbone

Combustibili alternativi

- Biomasse
- Idrogeno

Classificazione dei combustibili convenzionali

I combustibili di interesse tecnico e di comune impiego sono i combustibili fossili derivati dal petrolio costituiti da miscele di **idrocarburi** (composti di idrogeno e carbonio) e tracce di elementi/composti inorganici (zolfo, azoto, ossigeno, metalli, ecc).

I combustibili possono essere classificati:

-in base ai campi di applicazione/utilizzo

- Tipo di dispositivo e/o impiego: Motore, caldaia, ecc.
- Potere calorifico

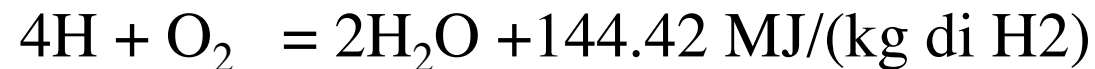
-in base allo stato fisico di aggregazione

- Gas
- Liquidi
- Solidi

La combustione è una reazione fortemente esotermica dove i combustibili a base di carbonio e idrogeno reagiscono con l'ossigeno (aria) producendo calore.

Il calore di reazione prodotto per unità di peso (T_{in} di 25°C) è il **potere calorifico**

Potere Calorifico



• Il potere calorifico superiore include il calore di condensazione dell' H_2O
PCS = $34.03 X_C + 144.42 X_H + 10.88 X_S$ [MJ/(kg di comb.)] (x , frazione di massa)

• Il potere calorifico inferiore non include la condensazione dell' H_2O

$$PCI = PCS - \lambda m_{H_2O}/m_{comb} \quad \lambda \text{ (calore latente di vaporizzazione) } 2440 \text{ kJ/kg.}$$

Valutazione del potere calorifico

Per calcolare il potere calorifico è necessaria l'analisi elementare (H,C,S) del combustibile.

Il potere calorifico di combustibili pratici si misura sperimentalmente (calorimetria).

Per la maggior parte degli idrocarburi

- PCI** 11000-12000 kcal/kg
- PCS** è leggermente superiore 12.000-13.000 kcal/kg

IDROCARBURI

I combustibili di interesse tecnico e di comune impiego sono i combustibili fossili gassosi e liquidi costituiti da **Idrocarburi** (composti di idrogeno e carbonio) e tracce di elementi/composti inorganici (zolfo, azoto, ossigeno, metalli, ecc).

Gli idrocarburi si distinguono in **alifatici** e **aromatici**.

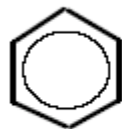
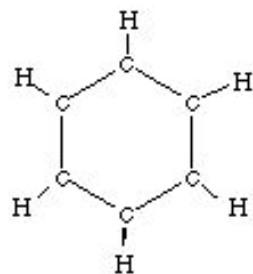
Gli idrocarburi **alifatici** si distinguono a loro volta in:

- idrocarburi saturi, alcani o paraffine, sono idrocarburi con legami semplici a catena aperta o ciclica (cicloalcani)
- idrocarburi insaturi sono idrocarburi in cui alcuni dei legami C-C sono doppi legami (alcheni) e tripli legami (alchini).

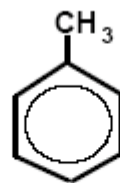
Alcano	$R-CH_2-CH_2-R$	C_nH_{2n+2}
Alchene	$R-CH=CH-R$	C_nH_{2n}
Alchino	$R-C\equiv C-R$	C_nH_{2n-2}

Gli idrocarburi fino a 4 atomi di carbonio sono allo stato gassoso a pressione atmosferica e temperatura ambiente.

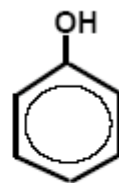
Gli idrocarburi **aromatici**: benzene e derivati sostituiti del benzene e idrocarburi policiclici aromatici (IPA)



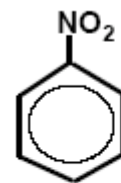
Benzene



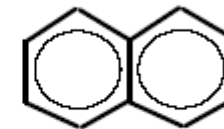
Toluene



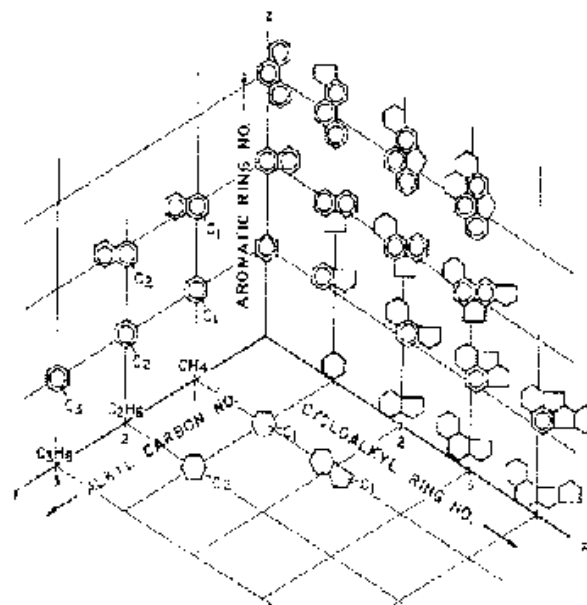
Fenolo



Nitrobenzene



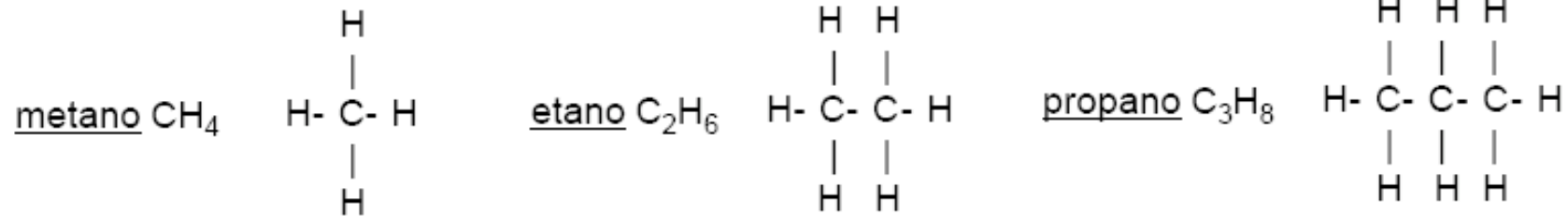
Naftalene



Campo strutturale dei policiclici contenuti nel petrolio
(Lee, Novotny and Bartle, *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*, Academic Press, NY, 1981)

Combustibili Gassosi

I combustibili gassosi fossili sono essenzialmente costituiti da idrocarburi paraffinici da 1 (metano) fino a 4 atomi di carbonio (butano).



Gas naturale:

metano (CH₄), tracce di etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), N, S

GPL gas petrolio liquefatto:

propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀) tracce di etano (C₂H₆), (C₂H₄)

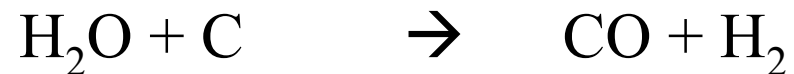
Altri Combustibili gassosi

Gas da carbone, torba, legno o biomasse (combustione riducente in aria)

20-30% di CO, 10-20% di H₂, 3-10% di CO₂ e 45-55% di N₂.

Basso potere calorifico

Gas d'acqua (aria su carbone o coke per avere alta T)

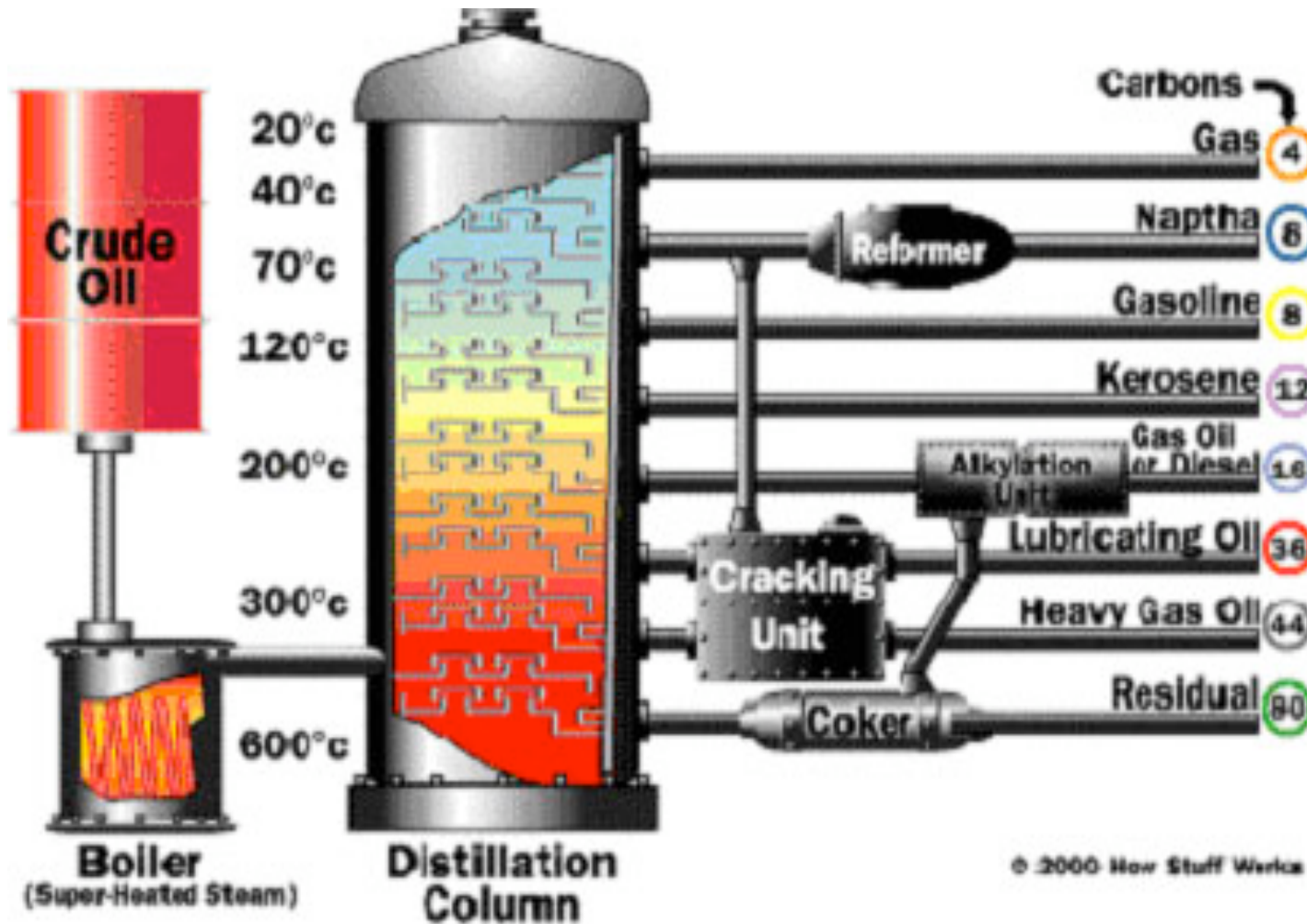


Idrogeno prodotto per **steam reforming** del gas naturale,
per **ossidazione parziale** di idrocarburi o
per **gassificazione** del carbone

Combustibili gassosi

- Combustione ad alta efficienza
- Stabilità di fiamma (bassa velocità di propagazione)
- Facilità di trasporto
- Basso contenuto di elementi contaminanti inorganici (basso impatto ambientale)

I combustibili liquidi fossili sono derivati dalla distillazione del petrolio e/o dalla raffinazione dei prodotti petroliferi.



Combustibili Liquidi

- Combustione ad alta efficienza
- Facilità di stoccaggio e trasporto
- Impatto ambientale in dipendenza del tipo di combustibile

La classificazione e nomenclatura dei combustibili liquidi è fatta sulla base delle:

- Caratteristiche chimico-fisiche (proprietà fisiche e composizione chimica)

Proprietà fondamentali dei combustibili liquidi

Proprietà	Caratterizzazione
Densità	Proprietà specifiche
Viscosità	“ “
Pour point	“ “
Tensione di vapore	Caratteristiche trasferimento materia
Distillazione	“ “ “
Flashpoint	Reattività ed energia
Temperatura ignizione	“ “
Potere calorifico	“ “

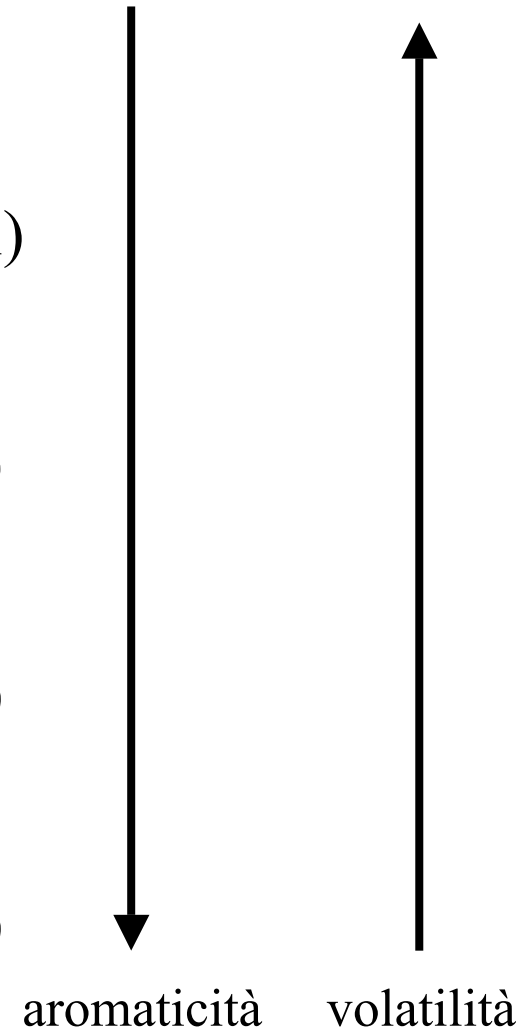
Combustibili Liquidi

Benzine: C_5-C_9 (alifatici e aromatici)

Kerosene: $C_{10}-C_{13}$ (alifatici e aromatici)

Gasolio: $C_{12}-C_{20}$ (alifatici e aromatici)

Olio combustibile: $C_{14}-C_{30}$ (alifatici e aromatici)



Passando dalle benzine all'olio combustibile aumenta sia il numero di atomi di carbonio (diminuisce la volatilità) che il rapporto tra gli aromatici e gli alifatici.

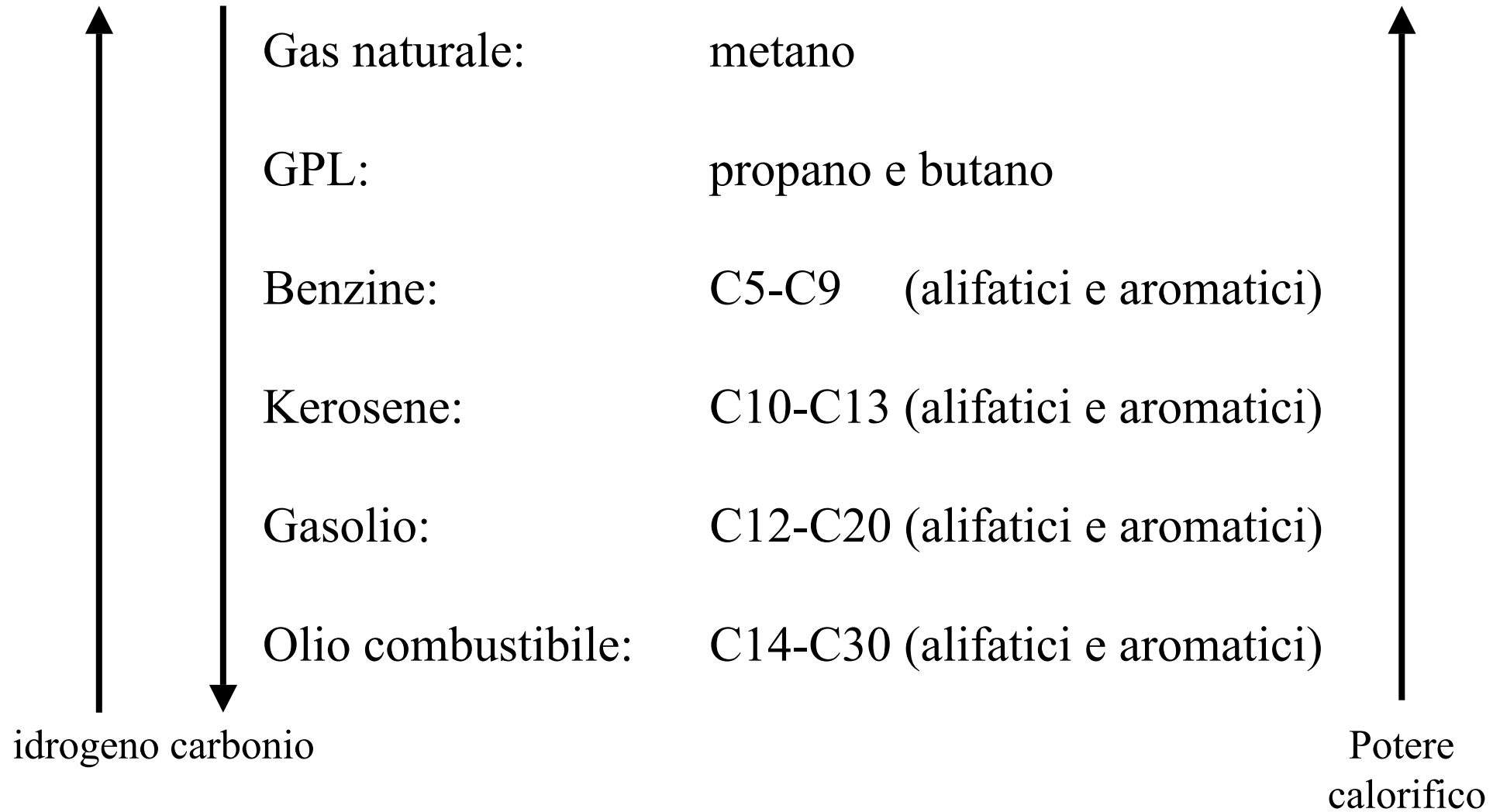
	<u>Proprietà Fisiche</u>		<u>Proprietà critiche</u>
Benzine:	20-200°C	d=0.7	Numero d'ottano
Kerosene:	150-250°C	d=0.8	Cloud and pour point, viscosità
Gasolio leg.:	180-360°C	d=0.84	
Gasolio pes.:	180-360°C	d=0.87	Numero di cetano, composizione
Oli combust.:	>180°C	d=0.95	Viscosità, composizione

Tab. 1

SISTEMI DI COMBUSTIONE E RELATIVI COMBUSTIBILI

SISTEMI	COMBUSTIBILI IMPIEGATI
<p>► <u>Motori per trasporto</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ● Motori a combustione interna ● Motori per aeromobili 	<p>Benzina, gasolio, GPL</p> <p>Kerosene, JP-4</p>
<p>► <u>Impianti stazionari</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ● Produzione di energia elettrica ● Distruzione di rifiuti (inceneritori etc.) ● Processi industriali e vari ● Industria metallurgica ● Sistemi di postcombustione per l'abbattimento degli inquinanti 	<p>Gas naturale, gasoli, oli combustibili, carbone</p> <p>Rifiuti solidi e liquidi (inclusi legno, carta, plastica etc.)</p> <p>Gas, carbone</p>

Il potere calorifico aumenta all'aumentare del contenuto percentuale di idrogeno



•La **densità** di una sostanza è definita come la massa che occupa un volume unitario alla temperatura di 15°C. Di uso comune è la densità relativa (specific gravity, sg) che è invece la densità della sostanza a 15°C rispetto alla densità dell'acqua pura. Essa è correlata alla densità in gradi API (American Petroleum Institute) attraverso la relazione:

$$API = \frac{141.5}{sg} - 131.5$$

•La **viscosità** di un liquido è la resistenza al flusso dovuta alle forze d'attrito tra strati adiacenti del liquido. La viscosità diminuisce con l'aumentare della temperatura e determina la possibilità di pompaggio ed atomizzazione. La viscosità dinamica (assoluta) si misura in poise (N s/m²). La viscosità cinematica è la viscosità diviso per la densità misurata in stokes (cm²/s)

.

•Il **cloud point** è la temperatura in cui si formano i primi nuclei solidi. Il **pour point** è la temperatura minima in cui il combustibile congela completamente.

•Il **flash point** è la minima temperatura cui il liquido prende (rapidamente) fuoco se esposto in prossimità di fiamma libera. Il flash point è di conseguenza la massima temperatura cui il combustibile può essere trattato senza rischi di incendio.

•La **temperatura di autoignizione** è la minima temperatura richiesta per sostenere la combustione in ambiente esposto all'aria atmosferica in assenza di scintilla o fiamma pilota.

La temperatura di autoignizione della benzina è di circa 370°C.

La **benzina** ha '**flash point**' di -43°C

E' troppo volatile a T ambiente per cui la miscela è troppo ricca per poter bruciare.

Il **gasolio diesel**, con '**flash point**' di +52°C, è così poco volatile a T ambiente per cui le miscele ottenibili sono troppo povere per poter bruciare.

	Flash Point [°C]	T Auto-igniz. [°C]
Metano	-188	537
Etano	-135	472
Propano	-104	470
Butano	-60	365
n-ottano	10	206
isottano	-12	418
n-cetano	135	205
Metanolo	11	385
Etanolo	12	365
Acetilene	Gas	305
Idrogeno	Gas	400

Autoignizione e 'Flash Point'

Il flash point è un indice della volatilità della miscela:

$T_{\text{flash}}(\text{nC8}) \sim T_{\text{flash}}(\text{isoC8})$

$T_{\text{flash}}(\text{nC16}) \gg T_{\text{flash}}(\text{nC8})$

La temperatura di autoignizione è un indice della reattività della miscela:

$T_{\text{auto}}(\text{nC8}) \gg T_{\text{auto}}(\text{isoC8})$

$T_{\text{auto}}(\text{nC16}) \sim T_{\text{auto}}(\text{nC8})$

	Flash Point [°C]	T Auto-igniz. [°C]
Metano	-188	537
Etano	-135	472
Propano	-104	470
Butano	-60	365
n-ottano	10	206
isottano	-12	418
n-cetano	135	205
Metanolo	11	385
Etanolo	12	365
Acetilene	Gas	305
Idrogeno	Gas	400

Numero di ottano

•Il ***numero di ottano*** indica la tendenza all'autoaccensione di una benzina all'aumentare del rapporto di compressione in un motore a combustione interna. La scala del numero di ottano si ottiene assegnando numero di ottano 0 al n-eptano, che è poco resistente all'autoignizione e numero di ottano 100 all'iso-ottano in quanto molto resistente all'autoignizione.

***n*-eptano (*n*-C₇H₁₆) = 0**

***iso*-ottano (*i*-C₈H₁₈) = 100**

Nei motori ad accensione comandata l'autoaccensione non deve avvenire prima dell'accensione comandata per evitare il cosiddetto "battito in testa" (knock) quindi il numero di ottano deve essere il più elevato possibile.

•**RON** (Research Octane Number), **BRON** (Blending Research Octane Number) e il **MON** (Motor Octane Number) differiscono per le condizioni di riferimento oltre che per il tipo di motore di prova.

•Il RON è relativo a Taria=125°F, 600 rpm (giri al minuto) con accensione con 13° di anticipo rispetto al punto morto superiore e fornisce valori più elevati rispetto al MON che si misura con aria a 300°F, 900 rpm e 19-26° di anticipo.

Additivi antidetonanti

Per aumentare il numero di ottano si aggiungono alle benzine delle sostanze antidetonanti.

Piombo tetra-etile (TEL), piombo tetra-metile (TML)

metil-ciclopentadiene-**manganese**-tricarbonile (MMT)

il piombo avvelena i catalizzatori delle marmitte catalitiche

il manganese (MMT) ha effetti nocivi per interazioni con gli idrocarburi incombusti.

Gli **alcooli** e gli **eteri** aumentano il numero di ottano ma, a causa del loro minor potere calorifico, tendono a ridurre le prestazioni del motore in termini di km / litro.

Il **metanolo** ha azione corrosiva e scioglie guarnizioni e gomme. Comunque ci sono motori in grado di funzionare a metanolo.

Questi difetti sono meno presenti in ossigenati superiori ed in particolare il metil-terziario-butil-etere (**MTBE**) ha trovato negli anni '90 una intensa applicazione.

Negli ultimi anni l'MTBE è stato però messo al bando (in California) per problemi di inquinamento delle falde e sospetta cancerogenicità.

Numero di cetano

Il ritardo all'ignizione nei motori diesel (motori ad autoaccensione) è il tempo che intercorre tra l'iniezione del combustibile e l'autoaccensione,.

Il ***numero di cetano (CN)*** caratterizza i diversi gasoli e combustibili per motori diesel sulla base del ritardo all'ignizione in condizioni standard.

Il ***cetano*** (*n*-esadecano), più rapido all'ignizione, viene posto arbitrariamente a 100.

l'***iso-cetano*** (eptametil-nonano) ha numero di cetano 15.

Il combustibile viene confrontato con la miscela di riferimento in un motore diesel standard e ancora confrontato con le caratteristiche della miscela dei composti di riferimento.

Il numero di cetano della miscela di riferimento viene definito come:

$$\mathbf{CN = (\%cetano) + 0.15 (\% iso-cetano)}$$

Il test viene condotto a 900 rpm, con aria preriscaldata a 150°F.

Proprietà dei combustibili liquidi

	Benzina Auto	Diesel	Metanolo	Etanolo
densità relativa a 16°C	0.72-0.78	0.85	0.796	.794
viscosità cinematica (m²/s)	0.8 10-6	2.5 10-6	0.75 10-6	151 10-6
Intervallo di ebollizione (°C)	30-225	210-235	65	78
Flash point	-43	52	11	13
Temperatura autoignizione (°C)	370	254	464	423
RON	91-100	--	109	109
MON	82-92	--	80	90
Numero di Cetano	<15	37-56	<15	<15
Calore di vaporizzazione (kJ/kg)	380	375	1185	920
Potere calorifico inf. (MJ/kg)	43.5	45	20.1	27

Combustibile liquido commerciale/Benzina

Le benzine non sono direttamente ottenute dalla distillazione del petrolio, ma sono una miscela d'idrocarburi da 4 a 10 atomi di carbonio ottenuti da vari processi di trattamento e raffinazione del distillato petrolifero. Le benzine sono una miscela complessa di prodotti alifatici e aromatici in proporzioni variabili, a seconda della provenienza e a seconda della destinazione di utilizzo, ma 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 che sono generalmente prevalenti rispetto alle specie aromatiche (principalmente alchilati del benzene).

Combustibile liquido commerciale/Kerosene

Nel kerosene, normalmente utilizzato nei motori a turbine a gas e in particolare nei motori per aerei, 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 decisamente più elevato (fino al 25 %) e oltre agli alchilati del benzene sono presenti anche quantità significative di aromatici a più di un anello condensato (indene, naftalene, derivati di questi, ecc.). Il campo di distillazione del kerosene è tra 100 e 250°C.

Combustibile liquido commerciale/Gasolio

Sia il gasolio per autotrazione, comunemente utilizzato nei motori diesel, che il gasolio da riscaldamento 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 aromatici contenuti nei gasoli contengono proporzioni maggiori di policiclici a 2 (naftalene) e tre anelli (fenantrene). Il contenuto di zolfo può essere particolarmente rilevante.

Combustibile liquido commerciale/Olio comb

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. Si possono distinguere gli oli combustibili distillati e gli oli combustibili residui del processo di distillazione. Il tenore di aromaticità così come il tenore di zolfo, sono in questa classe di combustibili particolarmente elevati e la composizione chimica è di difficile valutazione.

Combustibile liquido commerciale/Olio comb

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.

Combustibile liquido commerciale/Olio comb

La caratterizzazione degli asfalteni è importante in quanto a questi composti è attribuita la tendenza che hanno gli oli combustibili a formare particelle carboniose di elevate dimensioni, denominate cenosfere. La caratterizzazione delle proprietà chimiche e fisiche degli asfalteni che influenza la quantità e qualità di cenosfere prodotte, è particolarmente difficoltosa proprio a causa degli elevati pesi molecolari e della complessità della miscela

Caratteristiche combustibili liquidi

Tipo di combustibile	Composizione elementare* [kg/kg(c)]				Densità a 15°C [kg/dm³]	Temperatura di infiammabilità** [°C]	Potere calorifico 15°C		Aria stechiom. [kg(a)/kg(c)]
	[C]	[H]	[S]	[O + N]			superiore [kJ/kg]	inferiore [kJ/kg]	
Petrolio greggio	0,83-0,87	0,115-0,145	0,01-0,02	0-0,03	0,77-0,83	> 20	42.600 +46.000	40.200 +43.100	~14,5
Benzina auto	0,855	0,144	0,001	—	0,74	< 0	47.200	44.000	14,8
Cherosene	0,863	0,136	0,001	—	0,79	> 21	46.500	43.500	14,6
Gasolio	0,863	0,127	0,003	0,007	0,88	> 50	45.700	42.900	14,3
Olio comb. fluidissimo	0,862	0,123	0,01	0,005	0,89	> 65	44.600	41.850	14,2
Olio comb. denso BTZ	0,87	0,11	0,01	0,01	0,95	> 65	43.500	41.100	13,8
Olio di catrame (da carbone)	0,895	0,065	0,005	0,03	1,08	70-100	38.950	37.500	12,5
Olio di catrame (da lignite)	0,851	0,122	0,005	0,022	0,825	45-50	44.500	41.800	13,9
Olio Ragusa tipo C	0,854	0,109	0,029	0,008	0,97	107	42.200	39.800	13,7
Olio vegetale	0,772	0,12	0,001	0,107	0,90-0,92	260	41.200	38.550	12,7
Alcol metilico	0,375	0,126	—	0,499	0,79	11	22.650	19.900	6,51
Alcol etilico	0,521	0,131	—	0,348	0,79	12	29.700	26.800	9,01
Benzolo	0,923	0,077	—	—	0,88	< 0	41.800	40.100	13,27
Etere etilico	0,648	0,136	—	0,216	0,72	< 0	36.800	33.800	11,21

* l'eventuale complemento a 1 è [H₂O].

** determinazione secondo ASTM D 56 e D 93.

Combustibili Solidi

- Combustione a bassa efficienza
- Problemi di gestione dovuta alla formazione di ceneri ed elevato impatto ambientale
- Basso costo

Classificazione e nomenclatura

- (composizione chimica, origine petrografica, potere calorifico)

Caratteristiche combustibili solidi

Tipo di combustibile	Composizione elementare [kg/kg(c)]						Potere calorifico, 15°C [kJ/kg]		Aria stechiometrica [kg(a)/kg(c)]
	[C]	[H]	[O + N]	[S]	[H ₂ O]	[ceneri]	superiore	inferiore	
Antraciti	0,845	0,02	0,035	0,01	0,03	0,06	31.500	31.000	10,4
Litantraci:									
- a corta fiamma magri	0,82	0,04	0,04	0,01	0,03	0,06	33.200	32.200	10,8
- a corta fiamma grassi	0,81	0,04	0,06	0,01	0,02	0,06	32.600	31.700	10,7
- a lunga fiamma prop. detti	0,76	0,05	0,08	0,01	0,03	0,07	31.100	29.900	10,2
- a lunga fiamma grassi	0,73	0,045	0,11	0,01	0,03	0,075	29.700	28.600	9,7
- a lunga fiamma secchi	0,69	0,055	0,135	0,01	0,035	0,075	29.500	28.200	9,4
Coke da litantrace	0,85	0,01	0,03	0,01	0,025	0,075	30.500	30.200	10,1
Ligniti picee	0,55	0,045	0,16	0,02	0,1	0,125	22.200	20.900	7,42
Ligniti xiloidi	0,40	0,04	0,15	0,01	0,25	0,15	15.900	14.400	5,48
Torbe	0,34	0,055	0,245	0,01	0,25	0,1	14.200	12.300	4,85
Legna	0,37	0,045	0,32	0,005	0,25	0,01	13.800	10.700	4,60