

# Dispense del Corso di Macchine

## COMBUSTIBILI e COMBUSTIONE

### SOMMARIO

1. COMBUSTIBILI .....	2
1.1. Introduzione .....	2
1.2. Combustibili solidi .....	2
1.3. Combustibili liquidi .....	5
1.4. Combustibili gassosi .....	6
1.5. Raffinazione del petrolio .....	7
1.6. Classificazione degli idrocarburi .....	8
2. PROPRIETÀ DEI COMBUSTIBILI .....	11
2.1. Rapporto aria/combustibile .....	11
2.2. Potere calorifico di un combustibile .....	14
2.3. Rendimento di combustione .....	25
2.4. Temperatura adiabatica di combustione .....	26
2.5. Temperatura di accensione e Limiti di infiammabilità .....	29
2.6. Tonalità termica (o potenziale termico) .....	30
2.7. Fiamme .....	31
3. COMBUSTIONE NEI M.C.I. AD ACCENSIONE COMANDATA .....	33
3.1. Combustione regolare per avanzamento del fronte di fiamma .....	33
3.2. Detonazione .....	34
3.3. Effetti del combustibile: Numero d'ottano .....	37
4. COMBUSTIONE NEI M.C.I. AD ACCENSIONE PER COMPRESSIONE .....	39
4.1. Sviluppo della combustione in un motore diesel .....	39
4.2. Effetti del combustibile: Numero di cetano .....	41
5. COMBUSTIONE NELLE TURBINE A GAS .....	43
5.1. Processo di combustione .....	43
5.2. Tipologie di combustori .....	45
6. EMISSIONI INQUINANTI .....	47
6.1. Cenni ai meccanismi di formazione del CO e degli NOx e del PM. ....	47
7. BIBLIOGRAFIA .....	53

# 1. COMBUSTIBILI

## 1.1. Introduzione

La combustione è una complessa catena di reazioni chimiche che, partendo da una miscela di combustibile e di ossidante, porta alla ossidazione dei carboni e degli idrogeni presenti fino alla formazione di anidride carbonica e acqua. La combustione è una reazione chimica che permette lo sviluppo di una notevole quantità di energia termica. Tale energia può quindi essere utilmente impiegata negli apparati motore (motori a combustione interna, turbine a gas, ...), per una successiva conversione in energia meccanica.

I combustibili di interesse pratico devono soddisfare in linea di massima i seguenti requisiti:

- devono essere disponibili in abbondanza per coprire il fabbisogno di mercato,
- devono essere facilmente stoccabili, in maniera sicura, e la loro distribuzione deve essere agevole ed economica,
- devono presentare un basso costo di produzione e distribuzione,
- devono possedere un elevato potere calorifico per unità di massa,
- devono essere rapidamente accendibili, se portati nelle opportune condizioni termodinamiche di autoaccensione,
- non devono dar luogo a prodotti tossici, incombusti, o inquinanti in genere,
- non devono dar luogo a depositi carboniosi o corrosivi per gli apparati stessi di combustione

In generale i combustibili possono essere classificati in funzione del loro stato fisico, ossia in solidi, liquidi e gassosi.

## 1.2. Combustibili solidi

Si tratta sostanzialmente di prodotti fossili naturali, quali il carbone. Il carbone naturale può essere classificato secondo la seguente Tabella 1.

Carboni naturali - Tipologia	% in peso di			Potere calorifico inferiore
	C	H	O	MJ/kg
Legno	50,0	6,0	44,0	15
Legno in decomposizione	54,0	5,8	40,2	15
Torba	60,0	6,0	34,0	13
Lignite morbosa	70,0	5,5	24,5	22
Lignite picea	76,2	5,6	18,2	22
Carbone magro (litantrace)	80,0	5,5	14,5	32
Carbone da gas (litantrace)	85,0	5,3	9,7	30
Carbone da coke (litantrace)	90,5	4,8	4,7	34
Carbone magro a lunga fiamma (litantrace)	94,0	3,5	2,5	32
Antracite	96,0	2,0	2,0	33
Carbonio (grafite)	100,0	0,0	0,0	-

Tabella 1. Composizione dei carboni naturali.

La tabella fornisce dei valori orientativi, in quanto gli effettivi valori oscillano da un minimo ad un massimo e possono anche essere abbastanza diversi da quelli indicati.

Oltre agli elementi base mostrati, ossia C, H ed O, va tenuto presente che i carboni presentano spesso concentrazioni non trascurabili di zolfo (S), ad esempio da 0,5% a 4%, e di umidità (H<sub>2</sub>O), valore quest'ultimo che condiziona la quantità di calore che può essere ottenuta dalla combustione

di quel determinato combustibile. Il legno e la torba presentano valori estremamente elevati del contenuto di acqua: il legno delle piante appena tagliato ne contiene fino al 50%, mentre la torba, combustibile che proviene dalla trasformazione di piante acquatiche, risulta impregnata con quantità di acqua che arrivano al 90%. Mediante la stagionatura all'aria si riesce a essiccare il combustibile fino a raggiungere valori accettabili del contenuto di acqua al di sotto del 20% per legno e torbe, a valori di circa il 10% per le ligniti e a valori di 0,5%-2% per i carboni veri e propri.

I carboni fossili propriamente detti che vengono impiegati industrialmente sono indicati con i nomi litantraci o antraciti. Secondo la terminologia italiana (tra parentesi viene citata la terminologia americana) i carboni fossili si distinguono in:

- *carboni secchi* (carboni sub-bituminosi) molto ricchi di sostanze volatili, come acqua, gas e vapori catramosi;
- *carboni grassi* (carboni bituminosi ad alto, medio o basso contenuto di sostanze volatili) con un contenuto di sostanze volatili inferiore ai carboni secchi;
- *carboni magri antracitosi e antracite* (semiantracite, antracite e meta-antracite) che sono i carboni più vecchi e contengono pochissime sostanze volatili e di solito molto carbonio.

Come combustibili artificiali si ricorda il carbone di legna e il coke, derivante dalla distillazione ad alta temperatura di carboni grassi (coke delle cokerie o coke metallurgico) oppure dalla pirolisi (riscaldamento in assenza di ossigeno) del petrolio (coke di petrolio). Quest'ultima sostanza, per la notevole purezza viene utilizzata per impieghi speciali, come la fabbricazione di elettrodi per forni elettrici industriali.

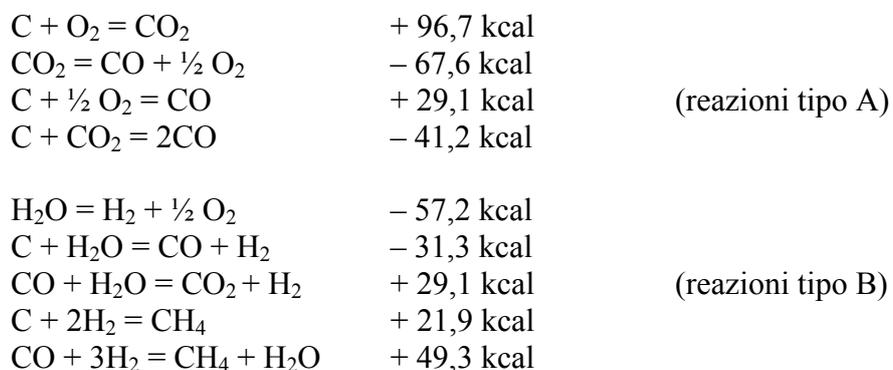
Da ultimo si citano gli scisti bituminosi e le sabbie carbonifere, rocce o sabbie molto ricche di carbonio, di cui esistono giacimenti enormi in Nord America e in Siberia e che in futuro, a mano a mano che si ridurranno le disponibilità di petrolio greggio, diverranno economicamente interessanti per l'estrazione di quelle sostanze da cui con successivi processi chimici possono essere ricavati combustibili liquidi.

Spesso il trasporto o l'impiego dei carboni in pezzatura è sconveniente. Per sopperire a tale limite si sono sviluppati nei decenni numerose tecniche di gassificazione e di liquefazione del carbone stesso, al fine di ottenere combustibili derivati facilmente impiegabili in camere di combustione o in generatori di vapore.

La gassificazione del carbone viene in genere effettuata all'interno di opportuni reattori, detti gasogeni, mediante parziale ossidazione per combustione con aria. Di seguito in Figura 1 se ne illustrano tre tipologie fondamentali.

Il processo di gassificazione che ha luogo nei gasogeni a letto fluido permette un migliore controllo della temperatura di reazione, in quanto il profilo termico è piuttosto costante lungo la direzione verticale. Tale tipologia è quindi quella maggiormente diffusa nella pratica.

Le reazioni chimiche coinvolte più importanti sono le seguenti:



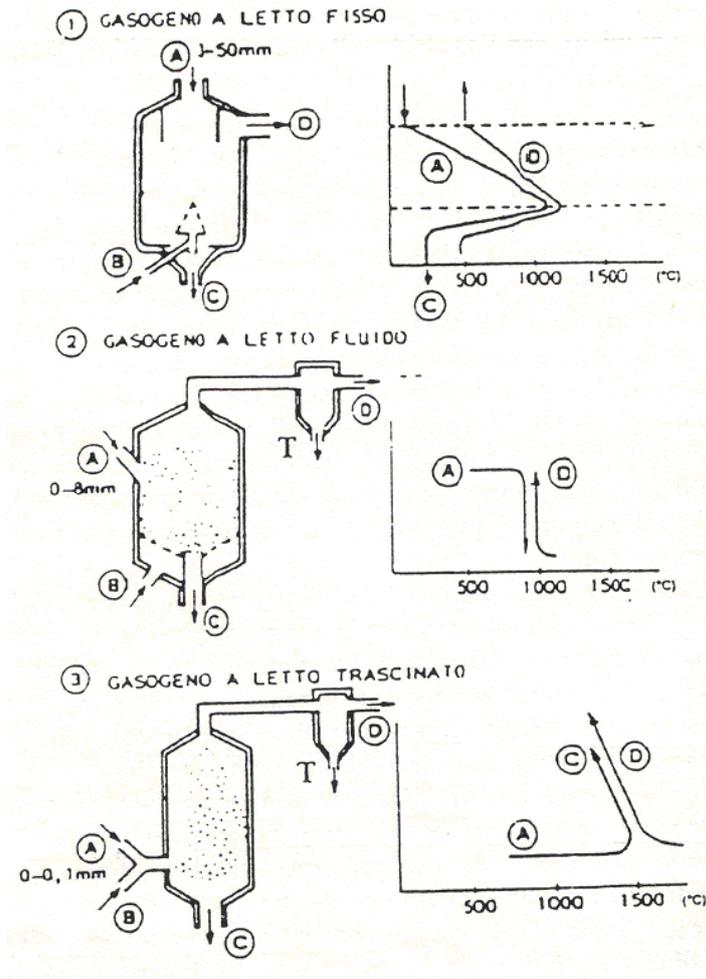


Figura 1. Tipologie di gasogeni per la gassificazione del carbone.

Mediante gassificazione, a seconda che si promuovano le reazioni del tipo A o del tipo A+B, si può ottenere *gas d'aria* (potere calorifico inferiore pari a  $1000 \text{ kcal/Nm}^3$ ) contenute prevalentemente monossido di carbonio CO, o *gas d'acqua* (potere calorifico inferiore pari a  $2000 \text{ kcal/Nm}^3$ ) contenente prevalentemente monossido di carbonio CO, idrogeno  $\text{H}_2$  e metano  $\text{CH}_4$ .

Oltre alla gassificazione è possibile trattare il carbone mediante il processo di distillazione (o di pirolisi), attraverso il quale si ottiene un combustibile più pregiato rispetto ai precedenti, con potere calorifico inferiore dell'ordine dei  $5000 \text{ kcal/Nm}^3$ . La reazione avviene in assenza di ossigeno all'interno di reattori detti *storte*, a temperature di  $900-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , mediante apporto di calore dall'esterno. Il carbone che più è adatto a tale tipologia di trasformazione è il litantrace, dal quale si ottiene il carbone coke (carbone artificiale) come prodotto solido e il gas di cokeria, contenente una significativa quantità di metano.

Il carbone può essere infine convertito in combustibili liquidi mediante liquefazione. Tra i processi maggiormente utilizzati si annoverano il metodo di idrogenazione (di I. G. Bergins) e il metodo Fischer-Tropsch. Il primo prevede la frantumazione iniziale del carbone il polverino finissimo che viene poi fatto reagire con olio minerale pesante e idrogeno in presenza di opportuni catalizzatori in reattori a 350 bar. Si ottiene combustibile liquido adatto per successiva raffinazione e olio combustibile pesante riutilizzabile nel processo stesso. Tale processo risulta piuttosto costoso soprattutto per l'alto consumo di idrogeno necessario e per la complessità dell'impianto da impiegare. Il secondo metodo parte da carbone gassificato a gas d'aria (prevalentemente CO), che

viene fatto reagire con idrogeno e opportuni catalizzatori al fine di produrre idrocarburi più pesanti, di tipo liquido, della famiglia delle paraffine o delle olefine. Da queste è poi possibile, mediante ulteriore raffinazione derivare benzine o altri prodotti petroliferi liquidi.

### 1.3. Combustibili liquidi

I combustibili liquidi costituiscono il 98% del carburante utilizzato nei motori a combustione interna in Italia. I combustibili liquidi provengono principalmente dalla distillazione del petrolio greggio, ma possono essere derivati anche da prodotti vegetali (biocombustibili) o da liquefazione di carbone. La seguente Tabella 2 mostra le proprietà fondamentali di tali sostanze.

Tabella 6.3 Principali caratteristiche dei combustibili liquidi di interesse per i motori

Sostanza	Massa volumica a 0 °C ( $\rho$ ) [kg/m <sup>3</sup> ]	Costituenti principali [% in massa]	Intervallo di distillazione di [°C]	Calore latente di vaporizzazione ( $H_v$ ) [MJ/kg]	Potere calorifico inferiore ( $H_i$ ) [MJ/kg]	Dosatura stechiometrica ( $\alpha_s$ ) [kg <sub>a</sub> /kg <sub>c</sub> ]
Benzina normale	0,750 ÷ 0,755	86 C, 14 H	25 ÷ 200	380 ÷ 500	43,6	14,8
Benzina super	0,730 ÷ 0,760	86 C, 14 H	25 ÷ 200	—	44,0	14,6*
Benzina per aviazione**	0,720	85 C, 15 H	40 ÷ 180	—	44,0	—
Cherosene	0,770 ÷ 0,830	87 C, 13 H	170 ÷ 260	—	43,5	14,5
Gasolio	0,815 ÷ 0,855	86 C, 13 H	180 ÷ 360	≈ 250	43,3	14,5
Petrolio greggio	0,700 ÷ 1,000	80 ÷ 83 C, 10 ÷ 14 H	25 ÷ 390	222 ÷ 352	39,8 ÷ 46,1	—
Oli pesanti di catrame	0,850 ÷ 0,900	84 C, 11 H	200 ÷ 390	—	40,2 ÷ 41,9	13,5
Olio combustibile	1,0 ÷ 1,1	85 C, 12 H	200 ÷ 390	—	40 ÷ 42	—
n-Petano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,63	83 C, 17 H	36	352	45,4	15,4
n-Esano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	0,66	84 C, 16 H	69	331	44,7	15,2
n-Eptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	0,68	84 C, 16 H	98	310	44,4	15,2
n-Esadecano (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	0,88	85 C, 15 H	—	226	43,5	14,96
Isoottano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	0,69	84 C, 16 H	99	297	44,6	15,2
Benzolo (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0,88	92 C, 8 H	80	394	40,2	13,3
Toluolo (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	0,87	91 C, 9 H	110	364	40,6	13,4
Xiolo (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	0,88	91 C, 9 H	144	339	40,6	13,7
Etere [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O]	0,72	64 C, 14 H, 22 O	35	377	34,3	7,7
Acetone [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO]	0,79	62 C, 10 H, 28 O	56	523	28,5	9,4
Etanolo (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	0,79	52 C, 13 H, 35 O	78	900	26,8	9
Metanolo (CH <sub>3</sub> OH)	0,79	38 C, 12 H, 50 O	65	1100	19,7	6,4

Viscosità cinematica  $\nu$  a 20 °C in mm<sup>2</sup>/s (centistokes): benzina ≈ 0,65; Gasolio ≈ 4; etanolo ≈ 1,5; metanolo ≈ 0,75

\* Valori medi tipici sono compresi tra: 14,5 e 14,8

\*\* Motori ad accensione comandata per aviazione

Tabella 2. Caratteristiche dei principali combustibili liquidi di interesse tecnico.

Tra le miscele di idrocarburi non ossigenati, il potere calorifico inferiore più elevato spetta alle benzine, con 44 MJ/kg circa, seguono poi i cheroseni e i gasoli con 42-43 MJ/kg ed infine gli oli combustibili con 40-42 MJ/kg. Tra gli ossigenati, si annoverano gli eteri, gli acetoni e gli alcoli, con poteri calorifici inferiori dell'ordine di 20-35 MJ/kg. Gli alcoli possono essere prodotti, oltre che per derivazione da processi di chimica industriale, anche a partire da raffinazione di sostanze vegetali con l'ottenimento di biocarburanti. La struttura molecolare degli idrocarburi è determinante i quanto da essa dipendono le caratteristiche di evaporazione, di accendibilità, di infiammabilità, di velocità di reazione, di densità, ecc...

I principali impieghi dei combustibili liquidi sono: trasporto terrestre (benzina o gasolio per motori a combustione interna otto e diesel), trasporto aereo (cherosene per turboreattori aeronautici) generazione di potenza (gasolio per motori stazionari diesel, oli combustibili pesanti per impianti termoelettrici di grande potenza e motori diesel navali).

## 1.4. Combustibili gassosi

I combustibili gassosi possono essere direttamente estratti da giacimenti, come il metano, oppure possono essere derivati dalla distillazione dei greggi (composti a più alta volatilità), oppure possono essere ottenuti da gassificazione o pirolisi di combustibili solidi (carbone, biomasse, ecc...) o da sintesi chimica. La seguente Tabella 3 mostra le proprietà fondamentali di tali sostanze.

Tabella 6.2 Principali caratteristiche dei combustibili gassosi di interesse per i motori

Sostanza	Massa volumica a 0 °C ( $\rho$ ) [kg/m <sup>3</sup> ]	Costituenti principali [% in massa]	Punto di ebollizione a 101,3 kPa [°C]	Potere calorifico inferiore riferito a combustibile ( $H_i$ ) [MJ/kg]	Dosatura stechiometrica miscela aria-combustibile ( $\alpha_s$ ) [MJ/m <sup>3</sup> ] [kg <sub>a</sub> /kg <sub>c</sub> ]	
Gas di petrolio liquefatto (GPL)	2,25*	$C_3H_8, C_4H_{10}$	- 30	46,10	3,39	15,50
Gas di città	0,56 ÷ 0,61	50 H, 8 CO, 30 CH <sub>4</sub>	- 120	≈ 30,00	≈ 3,25	10,00
Gas naturale	≈ 0,83	76 C, 24 H	- 162	47,70	—	—
Gas d'acqua	0,71	50 H, 38 CO	—	15,10	3,10	4,30
Gas d'altoforno	1,28	28 CO, 59 N, 12 CO <sub>2</sub>	- 170	3,20	1,88	0,75
Biogas**	—	46 CH <sub>4</sub> , 54 CO <sub>2</sub>	—	27,20**	3,22	—
Idrogeno (H <sub>2</sub> )	0,090	100 H	- 253	120,00	2,97	34,00
Monossido di carbonio (CO)	1,25	100 CO	- 191	10,05	3,48	2,50
Metano (CH <sub>4</sub> )	0,72	75 C, 25 H	- 162	50,00	3,22	17,20
Acetilene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	1,17	93 C, 7 H	- 81	48,10	4,38	13,25
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	1,36	80 C, 20 H	- 88	47,50	—	16,12
Etilene (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	1,26	86 C, 14 H	- 102	47,10	—	14,70
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	2,0**	82 C, 18 H	- 43	46,30	3,35	15,60
Propilene (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1,92	86 C, 14 H	- 47	45,80	—	14,70
Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	2,7**	83 C, 17 H	- 10; + 1***	45,60	3,39	15,40
Butene (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	2,50	86 C, 14 H	- 5; + 1***	45,20	—	14,80

\* Massa volumica: del GPL allo stato liquido: 0,54 kg/dm<sup>3</sup>; del propano liquido: 0,51 kg/dm<sup>3</sup>; del butano liquido: 0,58 kg/dm<sup>3</sup>.

\*\* Il biogas purificato contiene il 95% di metano (CH<sub>4</sub>) e ha un potere calorifico inferiore  $H_i = 37,7$  MJ/kg.

\*\*\* Il primo valore si riferisce all'isobutano; il secondo valore al n-butano o al butene.

Tabella 3. Caratteristiche dei principali combustibili gassosi di interesse tecnico.

Il potere calorifico del metano puro risulta essere di 50 MJ/kg, mentre il gas naturale, che contiene metano non puro presenta valori dell'ordine di 47,7 MJ/kg. Lo stoccaggio del metano può provocare alcuni problematiche. Attualmente nel settore del trasporto viene utilizzato in bombole compresso alla pressione di 200 bar (sotto forma ancora gassosa). Un derivato del petrolio di buone caratteristiche energetiche è il GPL (gas di petrolio liquefatto) che è una miscela di idrocarburi leggeri quali butano, propano, ecc... e viene impiegato in bombole compresso alla pressione di 8-10 bar (liquido).

L'idrogeno è il combustibile che ha il più alto potere calorifico inferiore, pari a 120 kJ/kg. Va detto però che data la sua bassa densità, l'immagazzinamento di energia per unità di volume è

estremamente basso, sia rispetto ad altri combustibili gassosi, sia soprattutto ai combustibili liquidi. La bassa densità di energia per unità di volume è in generale una caratteristica “negativa” di tutti i combustibili gassosi. Per contro essi presentano una altissima facilità di miscelazione con l’aria comburente.

I principali impieghi dei combustibili gassosi sono: trasporto (metano, gpl, per motori a combustione interna ad accensione comandata), generazione di potenza (metano per motori stazionari ad accensione comandata, diesel dual-fuel e turbine a gas industriali).

## 1.5. Raffinazione del petrolio

La raffinazione del greggio avviene in opportune torri di distillazione frazionata, dove ha luogo la distillazione primaria. In seguito possono essere impiegati vari processi di chimica industriale atti a modulare la produttività di una raffineria aumentando in genere la resa in benzine o in altri prodotti particolarmente richiesti dal mercato.

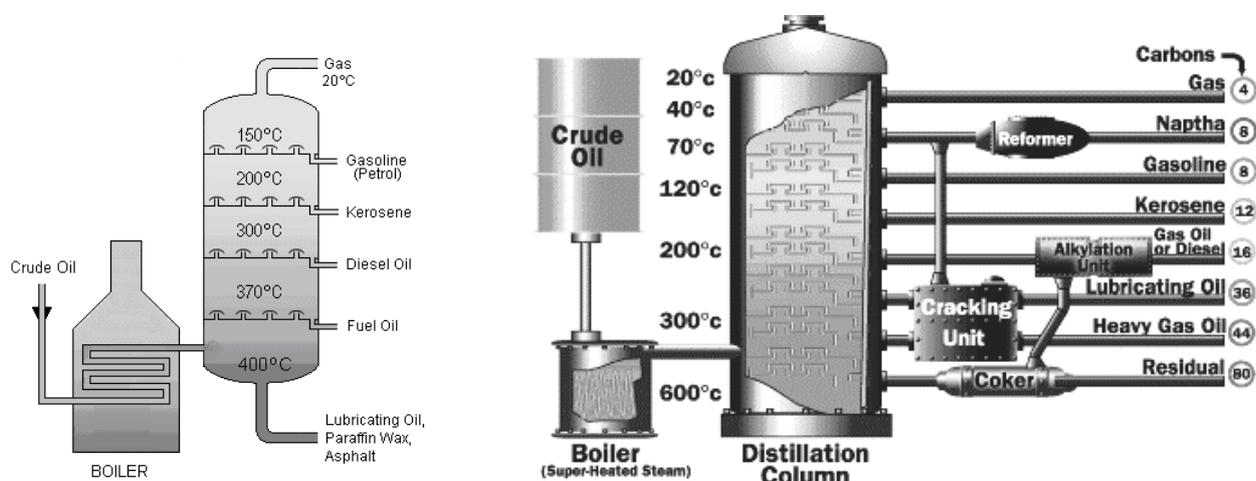


Figura 2 . Schema di torre di distillazione frazionata (sinistra); schema completo di raffineria con processi di raffinazione secondaria (destra).

Nella distillazione primaria, l’olio greggio passa attraverso una fornace per il riscaldamento iniziale e poi viene immesso alla base della colonna di raffinazione. La separazione in varie famiglie di idrocarburi avviene per effetto della diversa temperatura di ebollizione dei vari composti presenti nel greggio. Le varie camere della distillazione frazionata sono separate da piatti contenenti opportuni fori con camini e coperchi. Questi hanno la funzione di lasciar passare le frazioni gassose dirette verso l’alto, mentre permettono di raccogliere i condensati liquidi che si adagiano sui piatti stessi. La prima separazione da luogo alla condensazione degli oli combustibili (dai 300 ai 400 °C), mentre la quota parte non evaporata in uscita dalla fornace precipita verso il basso dando origine a oli lubrificanti, cere paraffiniche, bitumi e grassi ancora liquidi ad oltre 400 °C.

Salendo verso l’alto si separano nell’ordine i gasoli (attorno ai 180-360 °C), il cherosene (attorno ai 150-300 °C), le benzine (attorno ai 20-200 °C) ed infine i combustibili gassosi che fuoriescono al di sotto dei 20 °C.

La successiva Tabella 4 illustra le principali caratteristiche dei prodotti della raffinazione primaria. La raffinazione successiva o secondaria dei distillati del greggio, prevede l’adozione di processi estremamente complessi e diversificati a seconda degli scopi. In genere la resa delle benzine dalla raffinazione primaria è inferiore al 25% ed inoltre la qualità è scadente. Di conseguenza risulta vantaggioso applicare processi di reforming, di cracking (piroscissione), di idrogenazione e così via, mediante i quali si migliorano le qualità dei prodotti e se ne aumentano i volumi dell’uno rispetto all’altro.

Intervallo di ebollizione [°C]	Nome	Atomi di C nella molecola	Usi
< 20	- metano - gpl (propano, butano, ...)	1-4	Automobili, riscaldamento, distribuzione civile, chimica di base
20 – 200	- benzina - etere di petrolio	5-12	Carburante auto (benzina) Solventi
150 – 300	- kerosene	12-15	Carburante avio Riscaldamento
180 – 360	- gasolio	15-18	Carburante auto (diesel)
300 – 400	- olio combustibile	15-18	Riscaldamento, bruciatori industriali, centrali termoelettriche, grossi motori diesel
> 400	- oli lubrificanti - grassi - bitumi - coke	>18	

Tabella 4. Prodotti della raffinazione del greggio.

## 1.6. Classificazione degli idrocarburi

Allo scopo di meglio comprendere i meccanismi di combustione conviene descrivere i principali composti organici e le loro strutture molecolari. Le varie famiglie sono:

- Composti Alifatici:
  - Alcani (*Paraffine*):
    - catena aperta, legami semplici  $-C-C-$ , saturati (non si possono aggiungere altri idrogeni).
    - Le catene possono essere lineari (*normal*-alcani) o ramificate (*iso*-alcani).
    - La formula bruta è  $C_nH_{2n+2}$ .
    - Esempi sono il metano  $CH_4$ , etano  $C_2H_6$ , propano  $C_3H_8$ , butano  $C_4H_{10}$ , n-ottano e iso-ottano  $C_8H_{18}$ .
  - Alcheni (*Olefine*):
    - catena aperta, un legame doppio  $-C=C-$ , in-saturati (si possono aggiungere due idrogeni rompendo il doppio legame).
    - Le catene possono essere lineari (*normal*-alcheni) o ramificate (*iso*-alcheni).
    - La formula bruta è  $C_nH_{2n}$ .
    - Esempi sono l'etene (o etilene)  $C_2H_4$ , propene (o propilene)  $C_3H_6$ , butene (o butilene)  $C_4H_8$ .
  - Alchini (*Acetileni o Diolefine*):
    - catena aperta, un legame triplo  $-C\equiv C-$ , in-saturati (si possono aggiungere quattro idrogeni rompendo il triplo legame).
    - Le catene possono essere lineari (*normal*-alchini) o ramificate (*iso*-alchini).
    - La formula bruta è  $C_nH_{2n-2}$ .
    - Il primo composto della serie è l'etino (o acetilene)  $C_2H_2$ .

La seguente Figura 3.a illustra le strutture e i principali nomi degli idrocarburi alifatici.

RADICALE	ALCANO ( $C_nH_{2n+2}$ )	ALCHENE ( $C_nH_{2n}$ )	ALCHINO ( $C_nH_{2n-2}$ )
Metil-	Metano $-C-$	—	—
Etil-	Etano $-C-C-$	Etene $C=C$	Etino $-C\equiv C-$
Propil-	Propano $-C-C-C-$	Propene $C=C-C-$	Propino $-C\equiv C-C-$
Butil-	Butano $-C-C-C-C-$	1-Butene $C=C-C-C-$	1-Butino $-C\equiv C-C-C-$
Pentil-	Pentano $-C-C-C-C-C-$	1-Pentene $C=C-C-C-C-$	1-Pentino $-C\equiv C-C-C-C-$

I tratti che uniscono due atomi di carbonio rappresentano legami carbonio-carbonio, tutti gli altri rappresentano legami carbonio-idrogeno.

A partire dal pentano, i prefissi usati per indicare il numero di atomi di carbonio derivano dal greco: pent- (5), es- (6), ept- (7), ott- (8), non- (9), dec- (10) e così via.

Figura 3.a. Strutture molecolari dei composti organici alifatici.

- Composti Aliciclici:
  - Ciclo-Alcani (*Nafteni* o *Ciclo-Paraffine*):
    - catena chiusa, legami semplici  $-C-C-$ , saturati (non si possono aggiungere altri idrogeni).
    - La formula bruta è  $C_nH_{2n}$ .
    - Esempi sono ciclopropano  $C_3H_6$ , ciclobutano  $C_4H_8$ , ciclopentano  $C_5H_{10}$ , cicloesano  $C_6H_{12}$ ,...
  - Ciclo-Alcheni o Ciclo-Alchini:
    - catena chiusa, un legame doppio  $-C=C-$  o triplo  $-C\equiv C-$ , in-saturati (si possono aggiungere due o quattro idrogeni rompendo il doppio legame) nell'anello.
- Composti Aromatici:
  - contengono la struttura del benzene (anello chiuso con legami ibridi di risonanza).
  - La formula bruta è  $C_nH_{2n-6}$ .
  - Questa struttura molecolare è molto stabile e può accogliere ai lati anche gruppi  $-CH_2$  o catene più lunghe.
  - Esempi sono il toluene  $C_7H_8$ , lo xylene  $C_8H_{10}$ ,...
- Alcoli:
  - catena aperta o chiusa, saturi o insaturi, sono caratterizzati dalla presenza del gruppo ossidrilico  $-OH$  che sostituisce un idrogeno.
  - La formula bruta è  $C_nH_{2n+1}OH$ .
  - Il metano ad esempio diventa alcol metilico con struttura  $CH_3OH$  (o metanolo); l'etano diventa alcol etilico  $C_2H_5OH$  (o etanolo);...

La seguente Figura 3.b illustra alcune strutture e i nomi degli idrocarburi aliciclici, aromatici e alcoli.

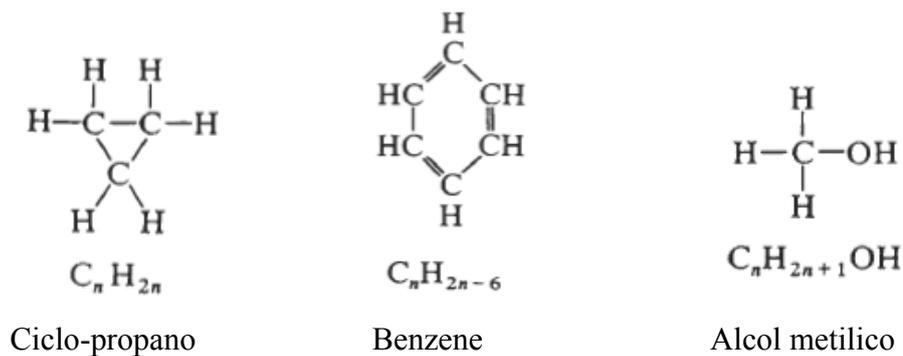


Figura 3.b. Esempi di strutture molecolari di composti organici aliciclici, aromatici ed alcoli.

Con riferimento all'impiego in motori ad accensione comandata i migliori sono le iso-paraffine (catena ramificata) o gli aromatici, in quanto hanno struttura molecolare abbastanza stabile e compatta, con maggior resistenza quindi alla detonazione (tempo di autoaccensione relativamente lungo).

Gli idrocarburi con catena lineare non ramificata sono invece estremamente più rapidi ad autoaccendersi, a parità di numero di carboni, rispetto alle strutture ramificate, quindi sono altamente detonanti.

Viceversa, con riferimento all'impiego in motori ad accensione per compressione (idrocarburi a più alto numero di carboni), sono invece migliori le molecole a catena lineare, in quanto più veloci ad autoaccendersi dei corrispondenti ramificati (questi ultimi nei motori diesel produrrebbero un ritardo all'accensione troppo elevato).

## 2. PROPRIETÀ DEI COMBUSTIBILI

### 2.1. Rapporto aria/combustibile

La composizione semplificata dell'aria secca considerata nella combustione è espressa nella seguente Tabella 5.

Costituente	Formula chimica	% in volume	% in massa	Massa molecolare [kg/kmol]
Azoto	N <sub>2</sub>	79,1	76,8	28
Ossigeno	O <sub>2</sub>	20,9	23,2	32
<hr/>				
<i>Azoto/Ossigeno</i>		<i>3,78</i>	<i>3,31</i>	
<i>Aria/Ossigeno</i>		<i>4,78</i>	<i>4,31</i>	
<hr/>				
<i>Massa molecolare equivalente dell'aria M=28,97 kg/kmol</i>				

Tabella 5. Composizione dell'aria secca standard.

La combustione di un combustibile richiede ossigeno, componente, insieme all'azoto, dell'aria. Per questo è necessario alimentare il sistema in cui si realizza la combustione, sia questo il focolare di una caldaia o la camera di combustione di un motore a combustione interna, con un determinato rapporto aria/combustibile  $\alpha$  [-] tra portata d'aria  $\dot{m}_a$  [kg/s] e portata di combustibile  $\dot{m}_f$  [kg/s], oppure tra le rispettive masse [kg].

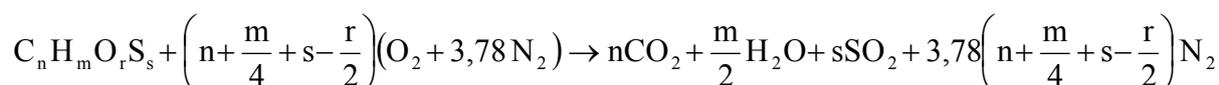
$$\alpha = A / F = \frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_f}$$

Si noti che il rapporto aria combustibile può essere indicato indifferentemente con i simboli  $\alpha$  o  $A/F$  (= Air/Fuel ratio).

L'aria teorica è la minima quantità d'aria che fornisce ossigeno a sufficienza perché avvenga la completa ossidazione di tutto il carbonio C a CO<sub>2</sub> (anidride carbonica), di tutto l'idrogeno H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O (acqua) e di qualsiasi altro elemento eventualmente presente nel combustibile (ad esempio lo zolfo S) in grado di essere ossidato. Questo particolare rapporto teorico tra la minima quantità d'aria [kg/s oppure kg] richiesta per la combustione completa e la corrispondente quantità di combustibile è il rapporto stechiometrico  $\alpha_{st}$  (o  $(A/F)_{st}$ )

$$\alpha_{st} = (A/F)_{st} = \left( \frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_f} \right)_{st}$$

Facendo riferimento alla seguente reazione di combustione stechiometrica del generico idrocarburo C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>r</sub>S<sub>s</sub>



si ricava la seguente espressione per il rapporto  $\alpha_{st}$

$$\alpha_{st} = (A/F)_{st} = \frac{\left(n + \frac{m}{4} + s - \frac{r}{2}\right)(PM_{O_2} + 3,78 PM_{N_2})}{n PM_C + m PM_H + r PM_O + s PM_S} = \quad (1)$$

$$= 4,31 \frac{8[H] + 2,667[C] + [S] - [O^*]}{100} \quad (2)$$

dove  $PM$  è il peso (o massa) molecolare della sostanza (in particolare:  $PM_C=12,01$ ;  $PM_H=1,008$ ;  $PM_O=16,00$ ;  $PM_S=32,07$ ).

La seconda espressione fornita si ottiene introducendo le seguenti posizioni

[H] [%] in massa di idrogeno contenuto nel combustibile;

[C] [%] in massa di carbonio contenuto nel combustibile;

[S] [%] in massa di zolfo contenuto nel combustibile;

[O\*] [%] in massa di ossigeno già contenuto nel combustibile, che va sottratto al valore totale di ossigeno richiesto per la combustione;

4,31 [kg aria / kg ossigeno] proporzione in massa tra aria e ossigeno, come mostrato nella tabella precedente;

$\frac{8[H] + 2,667[C] + [S] - [O^*]}{100}$  [kg ossigeno / kg combustibile] è la frazione che rappresenta la

quantità stechiometrica di ossigeno richiesta per la combustione completa del combustibile; moltiplicando questa frazione per 4,31 si ottiene l'aria stechiometrica [kg aria / kg combustibile].

L'aria teorica (o stechiometrica) va sempre riferita a quel determinato combustibile; è per questo che viene utilizzato il rapporto tra le masse [kg], o le portate [kg/s], di aria e combustibile. Il valore di  $\alpha_{st}$  si calcola con la equazione (1) o (2), una volta nota la composizione del combustibile. Per gli idrocarburi liquidi o gassosi è spesso nota la formula bruta, quindi può risultare comodo l'impiego della (1), mentre per combustibili solidi a volte è nota la ripartizione in massa fra le varie sostanze, sicché risulta più utile la (2).

Quando, con l'aria teorica, si raggiunge la combustione completa, i prodotti della reazione non contengono ossigeno. Nella pratica si constata che di fatto non è possibile raggiungere una perfetta ossidazione a meno che non si fornisca una quantità d'aria maggiore del valore stechiometrico. Il valore del rapporto  $(A/F)$  che effettivamente viene realizzato nelle macchine termiche assume così valori piuttosto diversi a seconda del tipo e/o delle condizioni di funzionamento del sistema di combustione. Può, ad esempio, raggiungere valori relativamente bassi di 13-14 nei motori ad accensione comandata, fino a valori di 70 e oltre nei motori ad accensione per compressione funzionanti a carico ridotto, oppure ancora può assumere valori di 50-60 nei combustori di turbina a gas a pieno carico. Queste oscillazioni vengono rese più intuitive valutando il valore effettivo di  $(A/F)$  della macchina relativamente al rapporto stechiometrico, in altre parole è utile definire il rapporto relativo di miscela  $\lambda$

$$\lambda = \frac{\alpha}{\alpha_{st}} = \frac{(A/F)}{(A/F)_{st}}$$

Il rapporto  $\lambda$  assume valori inferiori all'unità per miscele ricche di combustibile, mentre assume valori superiori all'unità per miscele povere di combustibile (o magre).

Ad esempio, considerando una benzina che ha un rapporto stechiometrico di circa 14,7,  $\lambda=0,90$  corrisponde a  $(A/F)=13,2$ , mentre  $\lambda=5,00$  corrisponde a  $(A/F)=73,5$ .

Nel caso dei focolari o dei bruciatori utilizzati nei generatori di vapore si usa spesso l'indice di eccesso d'aria  $\varepsilon$  che è la quantità di aria, relativa allo stechiometrico, fornita al di sopra dell'aria teorica. Ad esempio con  $\lambda=1,50$  si ha  $\varepsilon=0,50=50\%$ .

Un ulteriore rapporto molto utilizzato nella pratica è il rapporto di equivalenza  $\phi$  definito come inverso di  $\lambda$ .

Riassumendo si possono scrivere le seguenti relazioni:

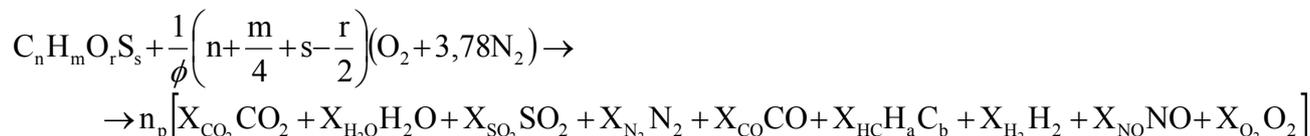
$$\lambda = \frac{\alpha}{\alpha_{st}} = \frac{(A/F)}{(A/F)_{st}}; \quad \phi = \frac{\alpha_{st}}{\alpha} = \frac{(A/F)_{st}}{(A/F)} = \frac{1}{\lambda}; \quad \varepsilon = \frac{\alpha - \alpha_{st}}{\alpha_{st}} = \lambda - 1$$

L'eccesso d'aria è funzione del tipo di combustibile e del sistema di combustione. Considerato il solo combustibile, si può dire che l'eccesso d'aria può essere tenuto basso sia per i combustibili liquidi che per i combustibili gassosi, dal momento che ogni particella di questi combustibili diffonde rapidamente e riesce ad incontrare l'ossigeno necessario per la combustione. L'uso del polverino di carbone ha poi ridimensionato in modo drastico il problema della combustione dei combustibili solidi, per i quali, in passato, venivano richiesti eccessi d'aria notevolmente elevati. Una stima è fornita nella seguente Tabella 6.

Combustibile	Tipo di focolare o bruciatore	Eccesso d'aria $\varepsilon$ (% in massa)
Carbone polverizzato	Focolare completamente raffreddato ad acqua con rimozione delle ceneri	15-20 %
	Focolare parzialmente raffreddato ad acqua con rimozione delle ceneri	15-40%
Carbone frantumato	Focolare a ciclone in pressione oppure aspirato	10-15%
Carbone	Griglia alimentata per di sopra	30-60%
	Griglia alimentata per di sotto	20-50%
Olio combustibile	Bruciatori a olio combustibile di tipo registrabile	5-10%
	Bruciatori policombustibili	10-20%
Gas naturale	Bruciatori registrabili	5-10%
	Bruciatori policombustibili	7-12%
Gas d'alto forno	Bruciatori con tubo interno a ugello	15-18%
Legno	Su grate	20-25%

Tabella 6. Eccesso d'aria tipico adottato nelle principali applicazioni tecniche.

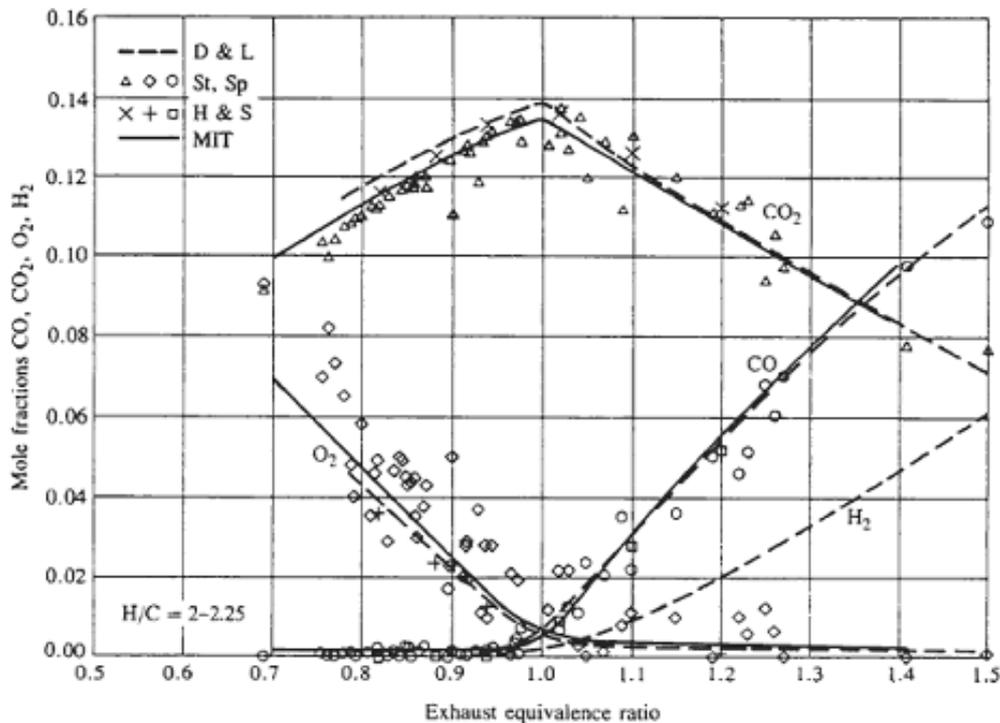
Quando la combustione non è in proporzioni stechiometriche si può sempre in generale applicare una formulazione come la seguente



dove  $n_p$  è il numero di moli di gas combusto prodotto dalla combustione di una mole di combustibile, mentre  $X_i$  sono le frazioni molari specifiche dei singoli composti formati. Si osserva chiaramente la formazione sia di prodotti di completa ossidazione quali  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ , sia di prodotti incombusti o inquinanti quali,  $CO$ ,  $HC$ ,  $NO$ ,  $H_2$ , sia infine un generico avanzo di  $O_2$  e di  $N_2$ . L'esatta composizione dei prodotti può determinarsi solo con accurati bilanci di massa, introducendo poi le reazioni di dissociazione ad alta temperatura, con i loro equilibri funzioni della temperatura raggiunta, e prescindendo da effetti di metastabilità o di cinetica chimica che

renderebbero impossibile la chiusura del sistema. In alternativa tutte le specie chimiche formatesi possono essere valutate mediante misurazioni di laboratorio.

La dosatura, espressa in questo caso mediante il rapporto di equivalenza  $\phi$ , gioca un ruolo molto importante sulla distribuzione delle specie chimiche nei prodotti della combustione. La Figura 4 seguente mostra l'andamento delle principali specie chimiche prodotte al variare di  $\phi$ , per il caso dei gas di scarico di motori a combustione interna.



Spark-ignition engine exhaust gas composition data in mole fractions as a function of fuel/air equivalence ratio. Fuels: gasoline and isooctane, H/C 2 to 2.25. (From D'Alleve and Lovell,<sup>24</sup> Stivender,<sup>25</sup> Harrington and Shishu,<sup>26</sup> Spindt,<sup>27</sup> and data from the author's laboratory at MIT.)

Figura 4. Composizione dei gas di scarico di motori ad accensione comandata.

## 2.2. Potere calorifico di un combustibile

Il potere calorifico di un combustibile è la quantità di calore per unità di massa che esso è in grado di rilasciare durante una combustione completa. Da un punto di vista prettamente chimico, a seconda della tipologia di trasformazione termodinamica che si considera, il potere calorifico di un combustibile può assumere valori lievemente differenti. In particolare si possono dare le seguenti definizioni:

- Reazione chimica a volume costante con temperatura iniziale e finale pari a T (ciò è possibile riferendosi ad un sistema che evolva a volume costante e non sia adiabatico verso l'esterno). Applicando il primo principio al sistema tra lo stato iniziale (1 = reagenti) e lo stato finale (2 = prodotti) a parità di V e T si ha

$$Q - W = U_2(T) - U_1(T) \quad \rightarrow \quad Q_V = U_2(T) - U_1(T) = \Delta U(T)_V$$

Poiché le reazioni di combustione hanno carattere esotermico, in quanto il contenuto energetico (energia chimica) dei prodotti è inferiore a quella dei reagenti, si definisce

$$H_v = \text{Potere calorifico a volume costante} = -\Delta U(T)_V \quad (3)$$

- reazione chimica a pressione costante con temperatura iniziale e finale pari a T (ciò è possibile riferendosi ad un sistema che evolva a pressione costante e non sia adiabatico verso l'esterno). Applicando il primo principio al sistema tra lo stato iniziale (1 = reagenti) e lo stato finale (2 = prodotti) a parità di p e T si ha

$$Q - W = U_2(T) - U_1(T) \rightarrow Q_p - p(V_2 - V_1) = U_2(T) - U_1(T) \rightarrow$$

$$Q_p = U_2(T) + pV_2 - [U_1(T) + pV_1] = \Delta H(T)_p$$

Poiché le reazioni di combustione hanno carattere esotermico, in quanto il contenuto energetico (energia chimica) dei prodotti è inferiore a quella dei reagenti, si definisce

$$H_p = \text{Potere calorifico a pressione costante} = -\Delta H(T)_p \quad (4)$$

Si noti come le suddette definizioni (3) e (4) mettano in luce che il potere calorifico di un combustibile è una proprietà termodinamica intrinseca di un composto, essendo dipendente solo da funzioni di stato quali energia interna o entalpia.

I processi a volume o pressione costante utilizzati per le definizioni (3) o (4) possono essere visualizzati nella seguente Figura 5, dove si mostra l'andamento dell'energia interna o dell'entalpia in funzione della temperatura, per i reagenti e per i prodotti della reazione.

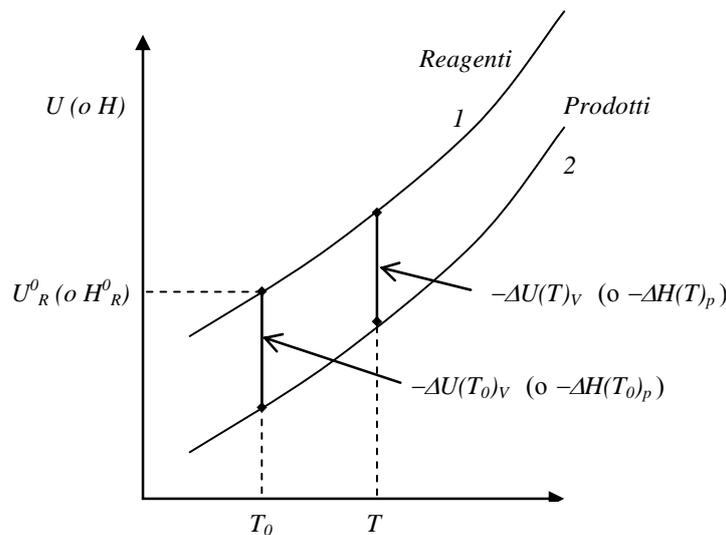


Figura 5. Reazione chimica a volume costante ( $U-T$ ) o a pressione costante ( $H-T$ ) non adiabatica verso l'esterno con pari  $T$  iniziale e finale.

Se  $U$  (o  $H$ ) per i reagenti è fissato arbitrariamente a  $U_R^0$  (o  $H_R^0$ ) ad una data temperatura  $T_0$ , allora il valore di  $\Delta U(T_0)_V$  (o  $\Delta H(T_0)_p$ ) fissa la reazione tra  $U(T)$  (o  $H(T)$ ), rispettivamente, per i prodotti e i reagenti. Si noti che la pendenza di queste curve, essendo il calore specifico a volume costante (o pressione costante), cresce al crescere della temperatura; inoltre anche l'ampiezza di  $\Delta U(T)_V$  (o  $\Delta H(T)_p$ ) decresce al crescere della temperatura perché  $c_v$  (o  $c_p$ ) per i prodotti è maggiore di quello per i reagenti (per la presenza di gas triatomici nei prodotti:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ).

La differenza tra  $\Delta H(T)_p$  e  $\Delta U(T)_V$  è

$$\Delta H(T)_p - \Delta U(T)_V = p(V_2 - V_1). \quad (5)$$

Solo se nel processo a pressione costante il volume dei reagenti e dei prodotti è lo stesso, allora il potere calorifico a pressione costante è uguale al potere calorifico a volume costante.

Se tutte le specie coinvolte sono gas ideali, allora si può anche scrivere

$$\Delta H(T)_p - \Delta U(T)_V = \tilde{R}(n_2 - n_1)T. \quad (6)$$

Di conseguenza se il numero di moli totali, da prodotti a reagenti, non cambia, i due poteri calorifici coincidono. Si noti che la presenza di eventuali gas inerti non contribuisce al termine  $(n_2 - n_1)$ .

### Effetto dell' $H_2O$ gassosa nei prodotti

Considerando la combustione di un idrocarburo, uno dei prodotti,  $H_2O$ , può essere in fase gassosa o liquida. L'energia interna (o entalpia) dei prodotti nel processo a volume costante (o a pressione costante), descritto nella precedente figura, dipenderà dalla proporzione relativa di acqua in fase gassosa o liquida. I casi estremi di solo vapore o di solo liquido sono mostrati nella seguente Figura 6 sul piano  $U-T$ .

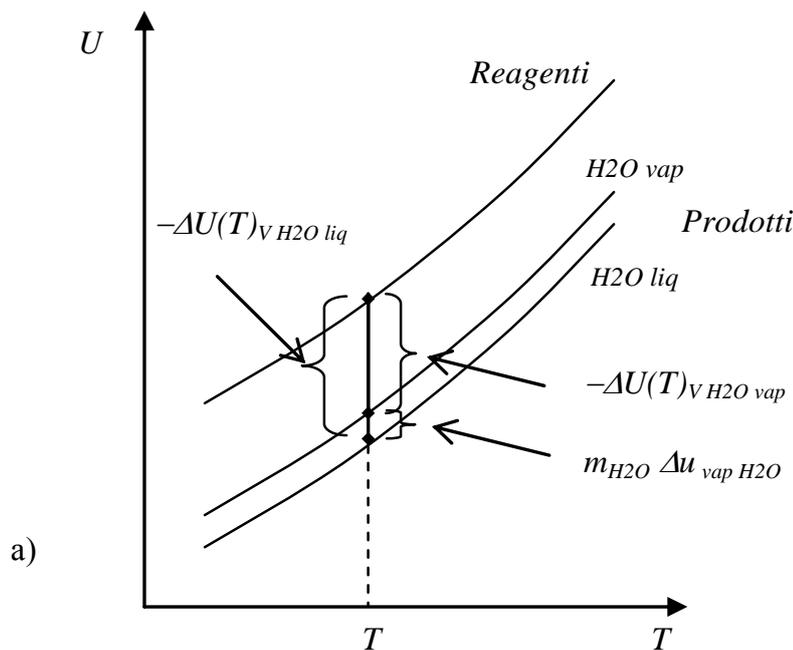


Figura 6. Effetto dell'acqua in fase liquida o gassosa fra i prodotti di combustione, caso  $U-T$ .

La differenza tra le curve è esprimibile come

$$|\Delta U(T)_{V,H_2O\ liq}| - |\Delta U(T)_{V,H_2O\ vap}| = m_{H_2O} \cdot \Delta u_{vap\ H_2O} \quad (7)$$

dove  $m_{H_2O}$  è la massa d'acqua nei prodotti e  $\Delta u_{vap\ H_2O}$  è l'energia interna di vaporizzazione dell'acqua alla pressione e temperatura dei prodotti ( $p, T$ ).

In maniera simile vale la seguente relazione in termini entalpici

$$|\Delta H(T)_{p,H_2O\ liq}| - |\Delta H(T)_{p,H_2O\ vap}| = m_{H_2O} \cdot \Delta h_{vap\ H_2O}. \quad (8)$$

Le relazioni (7) e (8) mettono in luce che il potere calorifico a volume / pressione costante nel caso in cui sia presente acqua nei prodotti di combustione, può essere valutato in due diversi modi. Come si vedrà meglio nel seguito, se si pensa di sfruttare anche il calore di condensazione dell'acqua nei fumi allora si utilizza il *potere calorifico superiore* ( $|\Delta U(T)_{v,H_2O liq}|$  o  $|\Delta H(T)_{p,H_2O liq}|$ ), viceversa se l'acqua è mantenuta gassosa nei fumi, si preferisce utilizzare il *potere calorifico inferiore* ( $|\Delta U(T)_{v,H_2O vap}|$  o  $|\Delta H(T)_{p,H_2O vap}|$ ).

### Effetto del combustibile liquido fra i reagenti

In alcuni casi il combustibile stesso può essere immesso in fase liquida.

La curva  $U-T$  (o  $H-T$ ) dei reagenti con combustibile liquido sarà diversa da quella con combustibile gassoso, come mostrato nella seguente Figura 7. La distanza verticale tra le due curve dei reagenti è  $(m_f \cdot \Delta u_{vap f})$  dove il pedice  $f$  denota il combustibile (fuel).

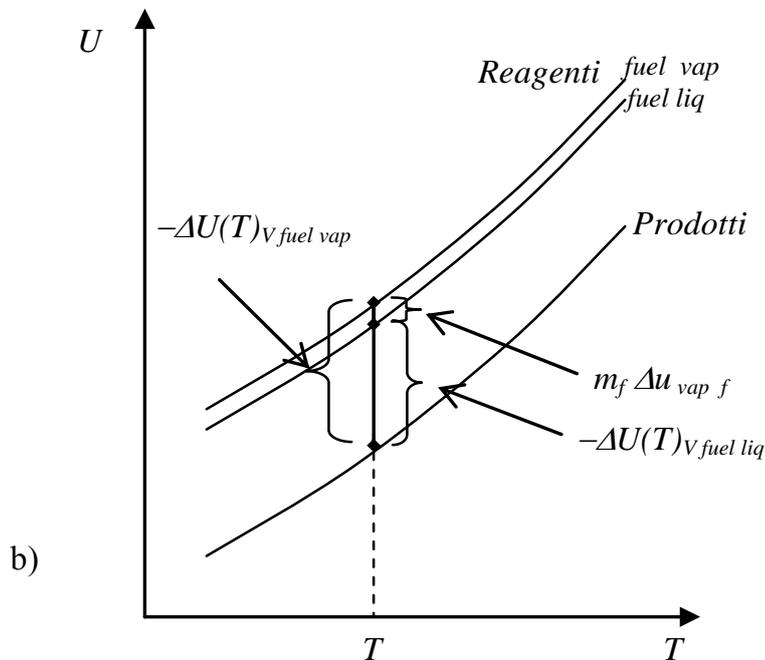


Figura 7. Effetto del combustibile liquido nei reagenti, caso  $U-T$ .

### Entalpie di formazione

Quando la composizione chimica di un combustibile è nota con precisione, o quando il combustibile è un singolo idrocarburo, le energie interne o le entalpie dei reagenti e dei prodotti possono essere ricavate dalle energie interne o entalpie di formazione dei vari composti.

L'entalpia di formazione  $\Delta \tilde{h}_f^0$  (in [J/kmol]) di un composto chimico è l'incremento di entalpia associato alla formazione di una mole di tale composto a partire dai suoi elementi costituenti, ciascuno preso nelle sue condizioni termodinamiche standard di riferimento alla temperatura di riferimento.

Lo stato standard è definito per convenzione come lo stato alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 25°C (298,15K), anche se in letteratura si possono incontrare altre definizioni.

Tenendo quindi conto che l'entalpia è una funzione di stato, agli elementi, nel loro stato di riferimento, viene assegnata arbitrariamente entalpia pari a zero. Lo stato di riferimento per ciascun elemento è il suo stato stabile quando è alle condizioni di 1 atm e 25°C. Ad esempio per l'ossigeno il suo stato di riferimento è quello in forma di O<sub>2</sub> gassoso.

In letteratura le entalpie di formazione sono tabulate in funzione della temperatura per tutte le specie chimiche comunemente considerate. Per i composti inorganici la fonte primaria per reperire queste informazioni è il database delle *tabelle termodinamiche JANAF*. Le seguenti Tabelle 7 mostrano i valori delle entalpie standard di formazione, insieme ad altri dati termodinamici, per i composti più importanti che si incontrano nello studio dei combustibili.

**Standard enthalpies of formation**

Species	State†	$\Delta h_f^\circ$ , MJ/kmol
O <sub>2</sub>	Gas	0
N <sub>2</sub>	Gas	0
H <sub>2</sub>	Gas	0
C	Gas	0
CO <sub>2</sub>	Gas	-393.52
H <sub>2</sub> O	Gas	-241.83
H <sub>2</sub> O	Liquid	-285.84
CO	Gas	-110.54
CH <sub>4</sub>	Gas	-74.87
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Gas	-103.85
CH <sub>3</sub> OH	Gas	-201.17
CH <sub>3</sub> OH	Liquid	-238.58
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Gas	-208.45
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Liquid	-249.35

† At 298.15 K (25°C) and 1 atm.

**Standard enthalpy of formation and molecular weight of species**

Species	Formula	Molecular weight g/mole	State†	$\Delta h_f^\circ$	
				MJ/kmol	kcal/mol
Oxygen	O <sub>2</sub>	32.00	gas	0	0
Nitrogen	N <sub>2</sub>	28.01	gas	0	0
Carbon	C	12.011	solid	0	0
Carbon monoxide	CO	28.01	gas	-110.5	-26.42
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	44.01	gas	-393.5	-94.05
Hydrogen	H <sub>2</sub>	2.016	gas	0	0
Water	H <sub>2</sub> O	18.02	gas	-241.8	-57.80
Water	H <sub>2</sub> O	18.02	liquid	-285.8	-68.32
Methane	CH <sub>4</sub>	16.04	gas	-74.9	-17.89
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	gas	-103.8	-24.82
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.23	gas	-224.1	-53.57
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.23	liquid	-259.28	-61.97
Cetane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226.44	liquid	-454.5	-108.6
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	gas	-201.2	-48.08
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	liquid	-238.6	-57.02
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	gas	-234.6	-56.08
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	liquid	-277.0	-66.20

† At 298.15 K (25°C) and 1 atm.

Tabelle 7.a – 7.b. Entalpie standard di formazione di composti inerenti la combustione.

Fuel	Formula (phase)	Molecular weight	Specific gravity: (density, † kg/m³)	Heat of vaporization, kJ/kg ‡	Specific heat		Higher heating value, MJ/kg	Lower heating value, MJ/kg	LHV of stoich. mixture, MJ/kg	(A/F) <sub>s</sub>	(F/A) <sub>s</sub>	Fuel octane rating	
					Liquid, kJ/kg · K	Vapor c <sub>p</sub> , kJ/kg · K						RON	MON
<i>Practical fuels</i>													
Gasoline	C <sub>8</sub> H <sub>1,87</sub> (l)	~110	0.72–0.78	305	2.4	~1.7	47.3	44.0	2.83	14.6	0.0685	92–98	80–90
Light diesel	C <sub>8</sub> H <sub>1,66</sub> (l)	~170	0.84–0.88	270	2.2	~1.7	44.8	42.5	2.74	14.5	0.0690	—	—
Heavy diesel	C <sub>8</sub> H <sub>1,76</sub> (l)	~200	0.82–0.95	230	1.9	~1.7	43.8	41.4	2.76	14.4	0.0697	—	—
Natural gas§	C <sub>1</sub> H <sub>3,84</sub> N <sub>0,14</sub> (g)	~18	(~0.79†)	—	—	~2	50	45	2.9	14.5	0.069	—	—
<i>Pure hydrocarbons</i>													
Methane	CH <sub>4</sub> (g)	16.04	(0.72†)	509	0.63	2.2	55.5	50.0	2.72	17.23	0.0580	120	120
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	44.10	0.51 (2.0†)	426	2.5	1.6	50.4	46.4	2.75	15.67	0.0638	112	97
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	114.23	0.692	308	2.1	1.63	47.8	44.3	2.75	15.13	0.0661	100	100
Cetane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> (l)	226.44	0.773	358	—	1.6	47.3	44.0	2.78	14.82	0.0675	—	—
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	78.11	0.879	433	1.72	1.1	41.9	40.2	2.82	13.27	0.0753	—	115
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (l)	92.14	0.867	412	1.68	1.1	42.5	40.6	2.79	13.50	0.0741	120	109
<i>Alcohols</i>													
Methanol	CH <sub>4</sub> O(l)	32.04	0.792	1103	2.6	1.72	22.7	20.0	2.68	6.47	0.155	106	92
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(l)	46.07	0.785	840	2.5	1.93	29.7	26.9	2.69	9.00	0.111	107	89
<i>Other fuels</i>													
Carbon	C(s)	12.01	~2§	—	—	—	33.8	33.8	2.70	11.51	0.0869	—	—
Carbon monoxide	CO(g)	28.01	(1.25†)	—	—	1.05	10.1	10.1	2.91	2.467	0.405	—	—
Hydrogen	H <sub>2</sub> (g)	2.015	(0.090†)	—	—	1.44	142.0	120.0	3.40	34.3	0.0292	—	—

(l) liquid phase; (g) gaseous phase; (s) solid phase.

† Density in kg/m³ at 0°C and 1 atm.

‡ At 1 atm and 25°C for liquid fuels; at 1 atm and boiling temperature for gaseous fuels.

§ Typical values.

RON, research octane number; MON, motor octane number.

Sources:

E. M. Goodger, *Hydrocarbon Fuels; Production, Properties and Performance of Liquids and Gases*, Macmillan, London, 1975.

E. F. Obert, *Internal Combustion Engines and Air Pollution*, Intext Educational Publishers, 1973 edition.

C. F. Taylor, *The Internal Combustion Engine in Theory and Practice*, vol. I, MIT Press, 1966.

J. W. Rose and J. R. Cooper (eds.), *Technical Data on Fuel*, 7th ed., British National Committee, World Energy Conference, London, 1977.

Tabella 7.c. Potere calorifico ed altri dati termodinamici di composti inerenti la combustione.

Per una data reazione di combustione, l'entalpia dei prodotti nello stato standard è data da

$$H_{PROD}^0 = \sum_{prodotti} (n_i \Delta \tilde{h}_{f,i}^0) \quad (9)$$

mentre l'entalpia dei reagenti nello stato standard è data da

$$H_{REAG}^0 = \sum_{reagenti} (n_i \Delta \tilde{h}_{f,i}^0). \quad (10)$$

Applicando la legge di Hess

$$H_{PROD}^0 - H_{REAG}^0 = \Delta H(T_0)_p = -H_p(T_0) = -(\text{Potere calorifico a pressione costante a } T_0). \quad (11)$$

si ottiene il valore del potere calorifico a pressione costante  $H_p(T_0)$ .

Il potere calorifico a volume costante  $H_v(T_0)$  può essere ottenuto applicando la (5) o la (6).

### Esempio 1:

Calcolare le energie interne, le entalpie di formazione e il potere calorifico relativi alla reazione stechiometrica di combustione del metano puro, facendo riferimento ai dati delle Tabelle 7.



Entalpia dei prodotti con H<sub>2</sub>O gassosa:

$$H_{PROD}^0 = -393,52 + 2(-241,83) = -877,13 \text{ MJ / (kmol di CH}_4)$$

Entalpia dei prodotti con H<sub>2</sub>O liquida:

$$H_{PROD}^0 = -393,52 + 2(-285,84) = -965,20 \text{ MJ / (kmol di CH}_4\text{)}$$

Entalpia dei reagenti:  $H_{REAG}^0 = -74,87 + 0 = -74,87 \text{ MJ / (kmol di CH}_4\text{)}$

Il potere calorifico a pressione costante in condizioni standard (1 atm 25°C) risulta essere:

se H<sub>2</sub>O gas:  $-\Delta H(T_0)_p = -[-877,13 - (-74,87)] = 802,31 \text{ MJ / (kmol di CH}_4\text{)}$   
o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 802,31 \text{ MJ/kmol} / 16 \text{ kg/kmol} = 50,14 \text{ MJ / (kg di CH}_4\text{)}$

se H<sub>2</sub>O liq:  $-\Delta H(T_0)_p = -[-965,20 - (-74,87)] = 890,33 \text{ MJ / (kmol di CH}_4\text{)}$   
o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 890,33 \text{ MJ/kmol} / 16 \text{ kg/kmol} = 55,6 \text{ MJ / (kg di CH}_4\text{)}$

Usando la (6) si può calcolare il potere calorifico a volume costante in condizioni standard (1 atm 25°C).

se H<sub>2</sub>O gas:  $-\Delta U(T_0)_p = -\Delta H(T_0)_p = 802,31 \text{ MJ / (kmol di CH}_4\text{)}$   
o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 802,31 \text{ MJ/kmol} / 16 \text{ kg/kmol} = 50,14 \text{ MJ / (kg di CH}_4\text{)}$   
cioè risulta essere uguale al potere calorifico a pressione costante, in quanto  $\Delta n = 0$ .

se H<sub>2</sub>O liq:  $-\Delta U(T_0)_p = -\Delta H(T_0)_p + \tilde{R}(n_{prod} - n_{reag})T_0 =$   
 $= 890,33 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 3) \cdot 298,15 = 885,4 \text{ MJ/(kmol di CH}_4\text{)}$   
o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 885,4 \text{ MJ/kmol} / 16 \text{ kg/kmol} = 55,34 \text{ MJ / (kg di CH}_4\text{)}$

### Esempio 2:

Calcolare le energie interne, le entalpie di formazione e il potere calorifico relativi alla reazione stechiometrica di combustione di un isottano gassoso puro, facendo riferimento ai dati delle Tabelle 7.



Entalpia dei prodotti con H<sub>2</sub>O gassosa:

$$H_{PROD}^0 = 8(-393,52) + 9(-241,83) = -5324,63 \text{ MJ / (kmol di C}_8\text{H}_{18}\text{)}$$

Entalpia dei prodotti con H<sub>2</sub>O liquida:

$$H_{PROD}^0 = 8(-393,52) + 9(-285,84) = -5720,72 \text{ MJ / (kmol di C}_8\text{H}_{18}\text{)}$$

Entalpia dei reagenti:  $H_{REAG}^0 = -208,45 + 0 = -208,45 \text{ MJ / (kmol di C}_8\text{H}_{18}\text{)}$

Il potere calorifico a pressione costante in condizioni standard (1 atm 25°C) risulta essere:

se H<sub>2</sub>O gas:  $-\Delta H(T_0)_p = -[-5324,63 -(-208,45)] = 5116,18 \text{ MJ} / (\text{kmol di C}_8\text{H}_{18})$   
 o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 5116,18 \text{ MJ/kmol} / 114 \text{ kg/kmol} = 44,88 \text{ MJ} / (\text{kg di C}_8\text{H}_{18})$

se H<sub>2</sub>O liq:  $-\Delta H(T_0)_p = -[-5720,72 -(-208,45)] = 5512,27 \text{ MJ} / (\text{kmol di C}_8\text{H}_{18})$   
 o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 5512,27 \text{ MJ/kmol} / 114 \text{ kg/kmol} = 48,35 \text{ MJ} / (\text{kg di C}_8\text{H}_{18})$

Usando la (6) si può calcolare il potere calorifico a volume costante in condizioni standard (1 atm 25°C).

se H<sub>2</sub>O gas:  $-\Delta U(T_0)_p = -\Delta H(T_0)_p + \tilde{R}(n_{prod} - n_{reag})T_0 =$   
 $= 5116,18 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot (17 - 13,5) \cdot 298,15 = 5124,85 \text{ MJ}/(\text{kmol di C}_8\text{H}_{18})$   
 o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 5124,85 \text{ MJ/kmol} / 114 \text{ kg/kmol} = 44,95 \text{ MJ} / (\text{kg di C}_8\text{H}_{18})$

se H<sub>2</sub>O liq:  $-\Delta U(T_0)_p = -\Delta H(T_0)_p + \tilde{R}(n_{prod} - n_{reag})T_0 =$   
 $= 5512,27 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot (8 - 13,5) \cdot 298,15 = 5498,64 \text{ MJ}/(\text{kmol di C}_8\text{H}_{18})$   
 o anche, espresso per unità di massa,  
 $= 5498,64 \text{ MJ/kmol} / 114 \text{ kg/kmol} = 48,23 \text{ MJ} / (\text{kg di C}_8\text{H}_{18})$

#### Nota 1:

Dall'esame dei valori riscontrati negli Esempi 1 e 2 si osserva che il potere calorifico relativo ad un processo a pressione costante non differisce significativamente dal valore relativo ad un processo a volume costante, sicché, generalizzando, nella pratica si tende a confondere le due quantità e a parlare genericamente di potere calorifico, senza specificare la trasformazione considerata.

#### Nota 2:

I valori dei poteri calorifici valutati negli Esempi 1 e 2, sono relativi alla pressione e alla temperatura standard (1 atm, 25°C). Poiché nella pratica negli apparati di combustione sia le pressioni che le temperature, possono essere molto diverse da quelle standard, conviene precisare che l'influenza di p e T sul valore del potere calorifico è comunque molto modesto. In particolare l'influenza di p è estremamente modesta. Ciò può essere messo in luce con degli esempi numerici o più semplicemente apprezzato dall'esame delle Figure 5, 6 e 7.

Ad esempio la differenza  $\Delta H(T)_p$  in genere decresce leggermente con la temperatura, perché nei prodotti la presenza di gas triatomici, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, incrementa il valore del  $c_p$  della miscela dei fumi rispetto al mix dei reagenti. L'entità di tale variazione è però comunque lieve rispetto al valore del  $\Delta H(T_0)_p$ , sicché, spesso nella pratica si tende a trascurare l'effetto della temperatura, confondendo  $\Delta H(T)_p$  con  $\Delta H(T_0)_p$  e a parlare genericamente di potere calorifico, senza specificare la temperatura alla quale avviene il processo di combustione.

#### Potere calorifico inferiore e superiore

Quando la composizione chimica di un combustibile non è nota con precisione, l'entalpia dei reagenti non può essere determinata dall'entalpia di formazione delle specie reagenti. I questi casi, il potere calorifico viene direttamente misurato.

Il potere calorifico  $H_p$  (o  $H_V$ ) di un combustibile è la quantità di calore di reazione rilasciato dalla combustione adiabatica di una miscela di tale combustibile secondo un processo a pressione costante (o a volume costante) condotto alla temperatura standard iniziale e finale di 25°C.

Quindi

$$H_V = \text{Potere calorifico a volume costante} = -\Delta U(T_0)_V \quad (3')$$

$$H_p = \text{Potere calorifico a pressione costante} = -\Delta H(T_0)_p \quad (4')$$

Per combustione completa si intende che tutto il carbonio è convertito a  $\text{CO}_2$ , tutto l'idrogeno è convertito a  $\text{H}_2\text{O}$  e tutto lo zolfo eventualmente presente è convertito a  $\text{SO}_2$ .

Nelle misure di  $H_p$  (o  $H_V$ ), non importa specificare quanto ossidante è presente, anche se chiaramente deve essere in eccesso rispetto allo stechiometrico. Inoltre è del tutto ininfluenza se l'ossidante utilizzato è ossigeno puro o aria.

Quando i combustibili contengono idrogeno, abbiamo già osservato che nei prodotti si avrà la formazione di  $\text{H}_2\text{O}$ , in fase liquida o in fase gassosa, che va ad influenzare in maniera non trascurabile il valore del calore di reazione rilasciato.

Si distinguono quindi

$$H_i = \text{Potere calorifico inferiore, se } \text{H}_2\text{O gassosa nei fumi} \quad (12)$$

$$H_s = \text{Potere calorifico superiore, se } \text{H}_2\text{O liquida nei fumi} \quad (13)$$

e valgono quindi le seguenti relazioni:

$$H_{s,p} = H_{i,p} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{fuel}}} \cdot \Delta h_{\text{vap H}_2\text{O}} \quad \text{se } p = \text{cost} \quad (14)$$

$$H_{s,V} = H_{i,V} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{fuel}}} \cdot \Delta u_{\text{vap H}_2\text{O}} \quad \text{se } V = \text{cost} \quad (15)$$

Le precedenti relazioni possono anche essere scritte in termini di contenuto di idrogeno di un combustibile (tenendo conto in questo caso anche della eventuale presenza di umidità nel combustibile stesso), ottenendo le seguenti relazioni:

$$H_{s,p} = H_{i,p} + 2,442 \frac{([U] + 9[H])}{100} \quad \text{se } p = \text{cost} \quad (14')$$

$$H_{s,V} = H_{i,V} + 2,305 \frac{([U] + 9[H])}{100} \quad \text{se } V = \text{cost} \quad (15')$$

dove

- [H] [%] in massa di idrogeno contenuto nel combustibile [ $\text{kg}_{\text{idrogeno}}/\text{kg}_{\text{fuel}}$ ];
- 2,442  $\Delta h$  di evaporazione dell'acqua a 25°C [ $\text{MJ}/\text{kg}_{\text{acqua}}$ ];
- 2,305  $\Delta u$  di evaporazione dell'acqua a 25°C [ $\text{MJ}/\text{kg}_{\text{acqua}}$ ];
- [U] [%] in massa di umidità eventualmente presente [ $\text{kg}_{\text{acqua}}/\text{kg}_{\text{fuel}}$ ];

9 è il rapporto tra la massa di acqua e la massa di idrogeno presente nella molecola di  $H_2O = 18/2$  [ $kg_{acqua}/kg_{idrogeno}$ ].

Nelle macchine termiche in genere si utilizza il potere calorifico inferiore quale termine di paragone per il calcolo del rendimento e delle prestazioni. Ciò perché è quasi sempre verificato che allo scarico i fumi si trovino ad una temperatura elevata tale che l'acqua si trovi in forma di vapore (fanno eccezione particolari applicazioni, ove si voglia intenzionalmente recuperare il calore latente di condensazione dell'acqua, come nelle caldaie a condensazione, dove è più opportuno utilizzare il potere calorifico superiore al denominatore del rendimento termico).

Più di frequente si utilizza il potere calorifico a pressione costante omettendo l'espressione "a pressione costante". In ogni caso la differenza tra il valore relativo al processo a pressione costante e il processo a volume costante è lieve.

I poteri calorifici dei combustibili vengono misurati nei calorimetri. Per combustibili gassosi è in genere più conveniente e accurato utilizzare dei calorimetri a flusso continuo a pressione atmosferica. Un esempio è dato nella seguente Figura 8 (calorimetro di Junkers). Il combustibile entrante viene saturato con vapor d'acqua e miscelato con una quantità sufficiente di ossidante anch'esso saturato con vapore, al fine di ottenere una combustione completa alla temperatura di riferimento. La miscela viene bruciata nella camera di combustione e i fumi vengono poi raffreddati facendoli passare in uno scambiatore in cui circola acqua per riportarli alla temperatura di ingresso ( $T_{in} = T_{out}$ ). Il calore trasferito all'acqua di raffreddamento viene calcolato come prodotto della sua portata per il suo incremento di temperatura misurato. Il potere calorifico determinato in questo test è il potere calorifico superiore a pressione costante ( $H_{s,p}$ ).

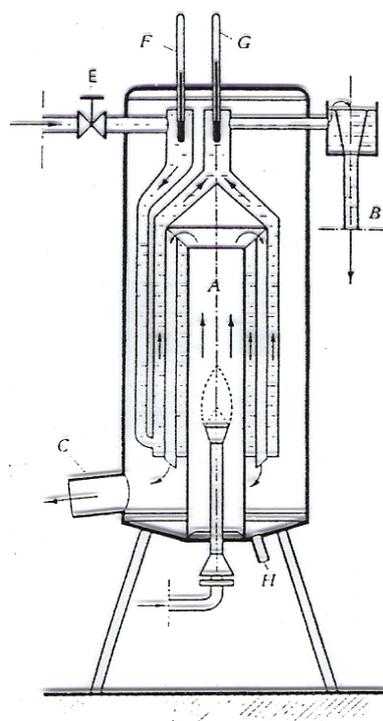


Figura 8. Esempio di calorimetro a  $p=cost$ . Calorimetro di Junkers.

Per i combustibili liquidi e solidi in genere è più conveniente bruciare il combustibile con ossigeno in una "bomba calorimetrica" (recipiente) in pressione, in un processo a volume costante (vedi

Figura 9 seguente). Si piazza un campione di combustibile nella bomba, che è inizialmente mantenuta alla temperatura di riferimento. La bomba è raffreddata da una camicia di acqua. Nella bomba viene immessa anche una quantità sufficiente di acqua al fine di assicurare che l'acqua prodotta dalla combustione condensi. Si inserisce l'ossidante in pressione nella bomba. L'innesco della combustione viene dato mediante un filamento elettrico. Quando la combustione è completa si misura l'incremento di temperatura della bomba e il contenuto di acqua presente. Il potere calorifico determinato in questo test è il potere calorifico superiore a volume costante ( $H_{s,v}$ ).

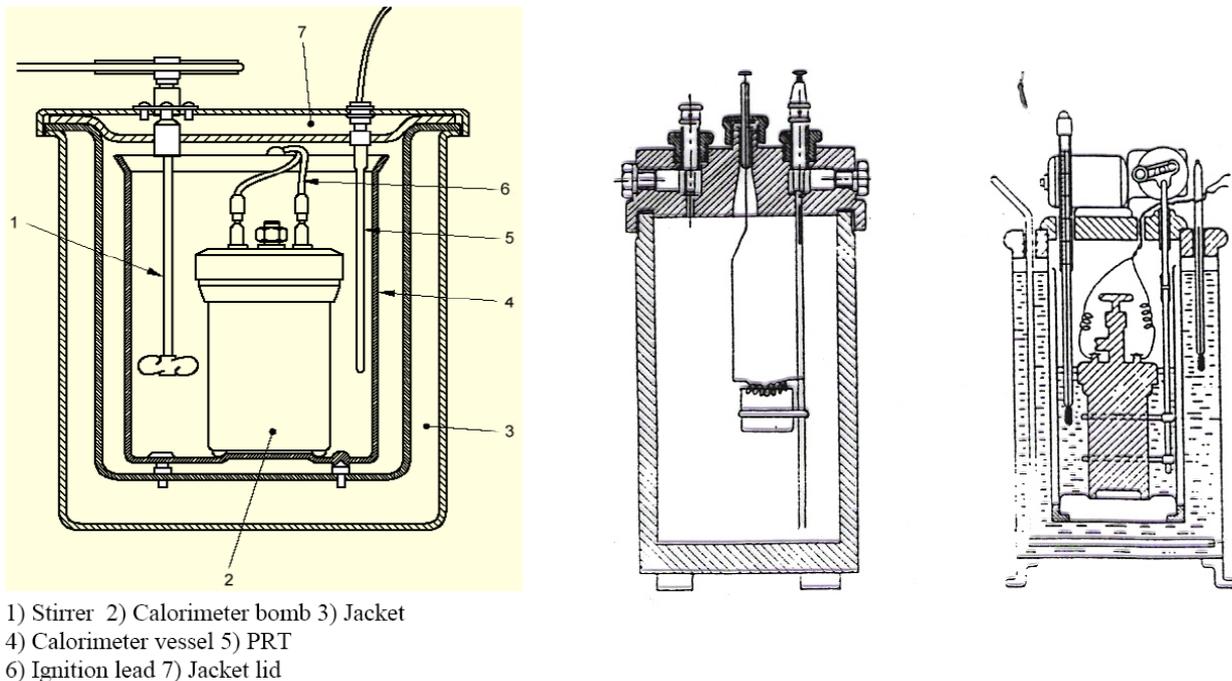


Figura 9. Schema di “bomba” calorimetrica. Bomba di Mahler.

Esempio 3:

Calcolare il potere calorifico inferiore del metano, noto il potere calorifico superiore a pressione costante, sperimentalmente pari a  $H_{s,p} = 55,6$  MJ/kg.



Contenuto di idrogeno nel combustibile:  $[H] = (4 \cdot 1) / 16 = 25\%$  [kg<sub>idrogeno</sub>/kg<sub>fuel</sub>]

$$H_{i,p} = H_{s,p} - 2,442 \frac{([U] + 9[H])}{100} = 55,6 - 2,442 (0 + 9 \cdot 0,25) = 50,1 \text{ MJ/kg}$$

(il valore è praticamente lo stesso già ottenuto nell'Esempio 1).

Volendo valutare il valore relativo ad un processo a volume costante, ricordando dall'Esempio 1 che per il metano  $H_{i,p} = H_{i,v}$ , si ha

$$H_{s,v} = H_{i,v} + 2,305 \frac{([U] + 9[H])}{100} = 50,1 + 2,305 \cdot (0 + 9 \cdot 0,25) = 55,3 \text{ MJ/kg}$$

(il valore è praticamente lo stesso già ottenuto nell'Esempio 1).

#### Esempio 4:

Calcolare il potere calorifico inferiore di un isotano liquido, noto il potere calorifico superiore a pressione costante, sperimentalmente pari a  $H_{s,p} = 47,5$  MJ/kg.



Contenuto di idrogeno nel combustibile:  $[H] = (18 \cdot 1) / 114 = 15,8\%$  [kg<sub>idrogeno</sub>/kg<sub>fuel</sub>]

$$H_{i,p} = H_{s,p} - 2,442 \frac{([U] + 9[H])}{100} = 47,5 - 2,442 (0 + 9 \cdot 0,158) = 44,0 \text{ MJ/kg}$$

(i valori sono leggermente inferiori rispetto ai valori dell'Esempio 2, in quanto qui il combustibile è liquido nella miscela reagente, mentre lì era assunto già gassoso).

#### Esempio 5:

Calcolare il potere calorifico inferiore di un carbone umido, di cui siano noto il potere calorifico superiore del carbone secco, sperimentalmente pari a  $H_{s,p} = 33$  MJ/kg<sub>fuel</sub>, la percentuale di umidità  $[U] = 4\%$  [kg<sub>acqua</sub>/kg<sub>fuel\_secco</sub>] e il contenuto di idrogeno nel combustibile  $[H] = 3\%$  [kg<sub>idrogeno</sub>/kg<sub>fuel\_secco</sub>].



Dal bilancio dei singoli elementi si ha:

$$\begin{array}{ll} x / (12 + x) = 0,03 & \rightarrow x = 0,371 \\ 18y / (12 + x) = 0,04 & \rightarrow y = 0,0275 \\ x + 2y = 2w & \rightarrow w = 0,213 \\ y + 2z = 2 + w & \rightarrow z = 1,0928 \end{array}$$

Applicando la (14') si ricava

$$H_{i,p} = H_{s,p} - 2,442 \frac{([U] + 9[H])}{100} = 33 - 2,442 (0,04 + 9 \cdot 0,03) = 32,14 \text{ MJ/kg}$$

Si noti come il potere calorifico superiore  $H_{s,p}$  non dipende dall'eventuale umidità presente, in quanto il calore occultato durante la combustione, pari al suo calore latente di vaporizzazione, viene integralmente restituito nel raffreddamento dei fumi sino a condensazione. Non è così invece per il potere calorifico inferiore, in quanto più è l'umidità presente e minore sarà il valore residuo di  $H_{i,p}$ .

### **2.3. Rendimento di combustione**

In pratica ogni dispositivo di combustione, sia esso una camera di combustione di una turbina a gas, una camera di combustione di un motore a combustione interna, un bruciatore di un focolaio di una caldaia, ecc..., non è mai in grado di garantire la perfetta ossidazione di tutto il combustibile immesso, convertendolo integralmente a  $CO_2$  e  $H_2O$ . In altre parole i fumi contengono sempre, seppur in minima parte, CO, idrocarburi incombusti,  $H_2$  o particolato, in funzione della bontà del

processo di combustione realizzato. Per tener conto di ciò si introduce nelle macchine termiche un rendimento di combustione definito come segue

$$\eta_{comb} = \frac{Q_{reazione}}{m_{fuel} \cdot H_i} \quad \text{per un generico processo adiabatico} \quad (16)$$

$$\eta_{comb} = \frac{H_R(T)_p - H_P(T)_p}{m_{fuel} \cdot H_{i,p}} \quad \text{per un processo adiabatico e a } p=\text{cost} \quad (16')$$

$$\eta_{comb} = \frac{U_R(T)_V - U_P(T)_V}{m_{fuel} \cdot H_{i,V}} \quad \text{per un processo adiabatico e a } V=\text{cost} \quad (16'')$$

La quantità di calore trasferito al fluido di lavoro dalla combustione è  $Q_{reazione}$  (o  $\Delta H(T)_p$  o  $\Delta U(T)_V$ ), mentre la quantità di calore immesso potenzialmente nel sistema è  $m_{fuel} \cdot H_i$  (o  $m_{fuel} \cdot H_{i,p}$  o  $m_{fuel} \cdot H_{i,v}$ ).

Se la combustione avviene con miscela magra, è plausibile attendersi un elevato rendimento di combustione, ad esempio pari al 95-99%; se la combustione invece avviene con miscela ricca, sarà impossibile che tutto il combustibile si ossidi, quindi il rendimento di combustione scade rapidamente.

A tal proposito si veda la seguente Figura 10, che illustra dati relativi a motori a combustione interna sia diesel che benzina.

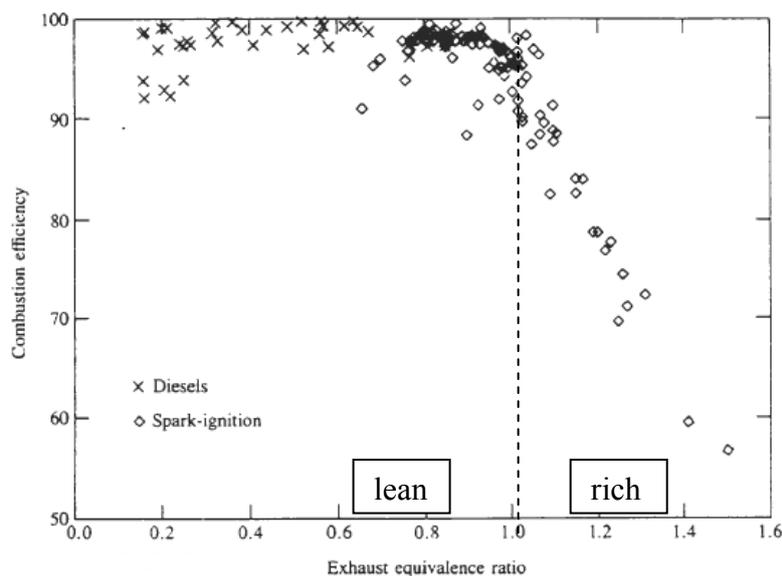


Figura 10. Rendimento di combustione in funzione del rapporto di equivalenza  $\phi$ .

## 2.4. Temperatura adiabatica di combustione

I processi analizzati nel precedente paragrafo relativo al potere calorifico, sono stati di tipo isobaro o isocoro, ma con uguale temperatura finale, quindi complessivamente non adiabatici verso l'esterno. Ad esempio ciò è stato evidenziato descrivendo le modalità di misura dei poteri calorifici stessi. È infatti necessario aspettare un tempo sufficientemente lungo per assicurare che la

temperatura finale del processo sia pari a quella iniziale, adottando magari uno specifico refrigerante all'esterno del volume di controllo.

Ora invece si vuole analizzare una trasformazione con reazione di combustione che proceda in maniera adiabatica verso l'esterno. Ciò è il caso delle combustioni nelle macchine termiche, quando la reazione stessa è estremamente veloce e il calore dissipato all'esterno è praticamente trascurabile nel breve lasso di tempo considerato.

Applicando il primo principio della termodinamica al sistema, adiabatico verso l'esterno, si ottiene

$$U_P(T_P) - U_R(T_R) = 0 \quad \text{se adiabatico a } V = \text{cost} \quad (17)$$

$$H_P(T_P) - H_R(T_R) = 0 \quad \text{se adiabatico a } p = \text{cost} \quad (17')$$

Utilizzando la definizione di potere calorifico (3) e (4) si può scrivere:

$$[U_P(T_P) - U_P(T_0)] - [U_R(T_R) - U_R(T_0)] = -\Delta U(T_0)_V \quad (18)$$

$$[H_P(T_P) - H_P(T_0)] - [H_R(T_R) - H_R(T_0)] = -\Delta H(T_0)_p \quad (18')$$

La seguente Figura 11 illustra i casi in esame.

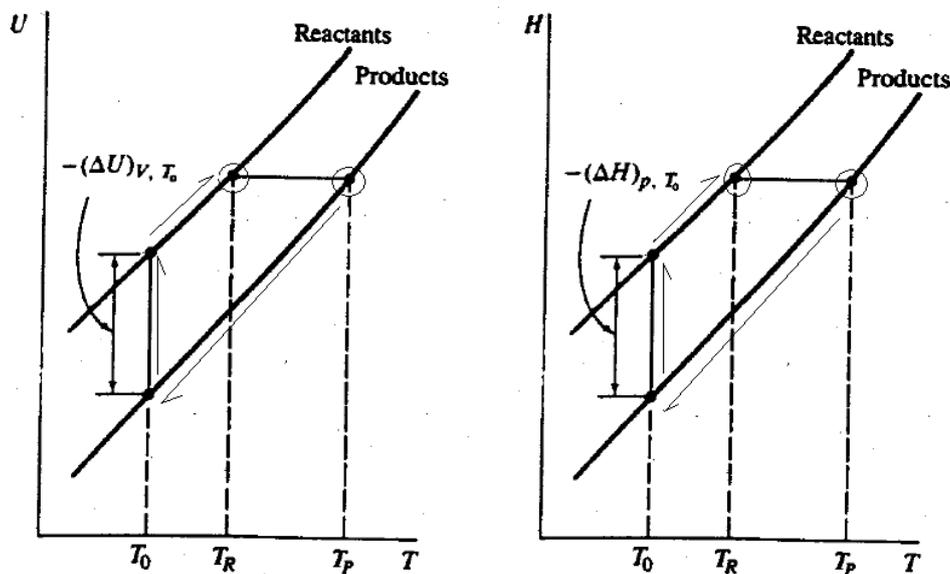


Figura 11. Reazione adiabatica di combustione a volume ( $U-T$ ) o a pressione costante ( $H-T$ ).

Si noti che, sebbene nelle figure qui presentate  $U$  e  $H$  per i reagenti e i prodotti siano solo funzione di  $T$ , in realtà ad elevate temperature si osserva un dipendenza più generale sia da  $p$  che da  $T$ . Il procedimento qui mostrato è comunque generale: per determinare lo stato finale dei prodotti della combustione in un processo adiabatico, si deve applicare il vincolo di pressione costante o di volume costante, o altro a seconda del caso.

La temperatura finale dei prodotti in un processo di combustione adiabatico è detta *temperatura adiabatica di combustione* o *temperatura adiabatica di fiamma*. La seguente Figura 12 mostra alcuni esempi di temperatura adiabatica di fiamma (oltre che di pressione adiabatica per processo isocoro) per una miscela di isotano che brucia a partire da 10 atm e 700 K, al variare del processo considerato ( $p = \text{cost}$  o  $V = \text{cost}$ ) e al variare della dosatura.

Si può notare come l'incremento di temperatura è estremamente elevato, pari al massimo a circa 2000 K.

In generale, per una generica miscela aria-combustibile si può applicare la (18) o (18') e ottenere

$$U_P(T_P) - U_P(T_0) = [U_R(T_R) - U_R(T_0)] - \Delta U(T_0)_V \quad (19)$$

$$H_P(T_P) - H_P(T_0) = [H_R(T_R) - H_R(T_0)] - \Delta H(T_0)_p \quad (19')$$

dalle quali, note le dipendenze  $U(T)$  o  $H(T)$ , si ricava la temperatura adiabatica di combustione in esame.

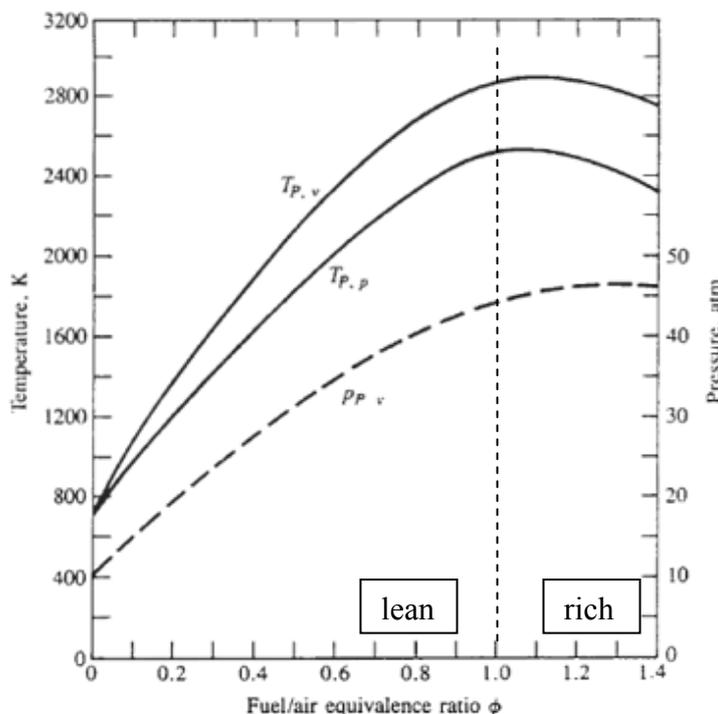
Si ricorda che la dipendenza dell'energia interna e dell'entalpia dalla temperatura non è in realtà lineare. Si ricorre infatti a sviluppi in serie più o meno raffinati quando si vuole descrivere il reale comportamento di un composto o di una miscela in un ampio intervallo di temperatura.

Se comunque si fa l'ipotesi di gas perfetto, si possono semplificare le (19) e scrivere

$$(\alpha + 1)\bar{c}_p \Delta T = \eta_{comb} H_{i,p} \quad (20)$$

$$(\alpha + 1)\bar{c}_V \Delta T = \eta_{comb} H_{i,V} \quad (20')$$

dalle quali più semplicemente si ottiene una stima del salto di temperatura prodotto da una combustione adiabatica della miscela in esame.



Equilibrium product temperatures for constant-volume ( $T_{p,v}$ ) and constant-pressure ( $T_{p,p}$ ) adiabatic combustion of isooctane-air mixture initially at 700 K and 10 atm, as a function of fuel/air equivalence ratio. Pressure ( $p_{p,v}$ ) is equilibrium pressure for adiabatic constant-volume combustion.

Figura 12. Temperatura adiabatica di combustione per una miscela aria / iso-ottano, inizialmente a 700 K e 10 atm, in funzione del rapporto di equivalenza  $\phi$ .

Il grafico in Figura 12 evidenzia come, sia per miscele ricche che per miscele magre, la temperatura adiabatica diminuisca. Per miscele ricche il rendimento di combustione decresce, mancando ossigeno per ossidare tutto il combustibile. Per miscele magre, sebbene  $\eta_{comb}$  sia elevato, la massa d'aria in eccesso che non partecipa alla combustione abbassa la temperatura media dei prodotti. In entrambi i casi quindi, sia per miscele ricche che magre, a parità di calore sviluppato è maggiore la massa di prodotti su cui si ripartisce l'energia liberata con conseguente diminuzione della temperatura raggiunta.

La massima temperatura raggiungibile si ottiene per miscele leggermente ricche,  $\phi = 1,05-1,10$ . Ciò si spiega in quanto in tale zona il calore specifico dei prodotti (c'è un po' più di CO e un po' meno di CO<sub>2</sub>) si riduce (i gas biatomici hanno  $c_p$  e  $c_v$  inferiore ai triatomici), provocando un ulteriore incremento della temperatura di fiamma proprio appena oltre il rapporto stechiometrico.

Il processo a volume costante porta a temperature di fiamma superiori, in quanto cresce anche la pressione del sistema (in altre parole  $c_p$  è superiore a  $c_v$ ).

Alla luce dei valori così elevati che si osservano per le temperature adiabatiche di fiamma degli idrocarburi più comuni, vale la pena osservare che nelle camere di combustione delle macchine termiche si impiegano sistemi atti a limitare le temperature dei metalli costituenti la camera stessa, in quanto altrimenti non sostenibili.

I motori a combustione interna adottano una combustione discontinua, ciclica, che produce un rapidissimo incremento di temperatura si a valori massimi di oltre 2500 K, ma che non si trasmettono immediatamente al metallo delle pareti, data l'inerzia termica. Sicché i punti più caldi delle camere (in genere i piattelli delle valvole di scarico) difficilmente superano gli 800 °C, mentre le restanti parti lavorano a temperature molto più basse, sino ai 250°C.

Nelle camere di combustione delle turbine a gas, o dei generatori di vapore, o delle caldaie, si adotta invece un elevato eccesso d'aria, che abbassa notevolmente la temperatura media del metallo delle pareti, sino a valori non superiori ai 1500-1700 K, anche per i turboreattori militari più spinti.

## 2.5. Temperatura di accensione e Limiti di infiammabilità

La *temperatura di accensione* (o di *ignizione*) è la temperatura minima necessaria perché, alla pressione atmosferica, possa avere inizio la combustione nella miscela stechiometrica costituita da vapori del combustibile liquido oppure dal gas più l'aria. Chiaramente per pressioni diverse da quella ambiente le temperature di accensione possono subire delle modificazioni.

Di seguito sono riportati i valori per alcuni combustibili.

Temperatura di ignizione in aria di alcuni gas e vapori

Sostanza	Temperatura in °C
Idrogeno	572
Ossido di carbonio	610
Metano	632
Etano	472
Propano	493
Butano	408
Etilene	490
Acetilene	305
Benzene	580
Cetano	235
Benzina	280-420

Tabella 8. Temperature di accensione per i principali combustibili.

La temperatura di accensione di un combustibile solido è di più difficile determinazione; approssimativamente si può ritenere che alla pressione atmosferica si abbiano i seguenti valori:

- carbone di legna                    340 °C
- carbone bituminoso                410 °C
- carbone semibituminoso        465 °C
- antracite                            450-600 °C

Altrettanto importanti sono i *limiti di infiammabilità* (o di *accensione*). Si tratta dell'intervallo di dosatura in cui la miscela aria-combustibile può accendersi. L'intervallo è contraddistinto da un valore inferiore e da un valore superiore della concentrazione in volume di vapori del combustibile liquido oppure del gas in aria.

Il *limite inferiore di infiammabilità* è la minima percentuale di combustibile in aria alla quale si propaga la fiamma; infatti in presenza di troppo ossidante e poco combustibile anche se la reazione parte si arresta subito.

Il *limite superiore di infiammabilità* è la massima percentuale di combustibile in aria alla quale si propaga la fiamma; infatti in presenza di troppo combustibile la reazione esotermica viene raffreddata dal combustibile tanto da essere inibita.

Di seguito sono riportati i valori per alcuni combustibili.

Limiti di infiammabilità in aria di alcuni gas combustibili

Sostanza	% minimo di gas in volume	% massimo di gas in volume
Idrogeno	4	75
Ossido di carbonio	13	74
Metano	5	15
Etano	3	12
Propano	2	9,5
n-Butano	2	8
Etilene	3	29
Acetilene	2,5	80
Benzene	1,5	7
Gas d'acqua	6	73
Gas naturale	5	15
Gas d'alto forno	35	75

Tabella 9. Limiti di accendibilità (o infiammabilità) per i principali combustibili.

## 2.6. Tonalità termica (o potenziale termico)

Quando si ha a che fare con la combustione in ambito tecnico, ossia nelle macchine, spesso è importante sottolineare un aspetto, a priori poco evidente, che è il concetto di tonalità termica.

Si consideri ad esempio un motore a combustione interna che sia alimentato con benzina standard ( $H_i = 44$  MJ/kg) oppure con metanolo ( $H_i = 19,7$  MJ/kg). Le dosature stechiometriche sono di 14,6 e 6,4 rispettivamente (cfr. Tabella 2 ed eq. (1)); il secondo valore è molto più basso in quanto il combustibile stesso già contiene ossigeno nella sua molecola, quindi richiede una minore quantità di aria per bruciare correttamente. Quindi anche se è pur vero che il potere calorifico del metanolo è circa dimezzato rispetto a quello della benzina, è altrettanto vero che una pari massa di metanolo richiede circa la metà dell'aria da prelevare dall'esterno. Supponendo di avere a che fare con un motore di assegnata cilindrata, si calcola facilmente che a parità di aria aspirata, per avere una

corretta dosatura si deve immettere 1/14,6 grammi di benzina ogni grammo di aria, mentre 1/6,4 grammi di metanolo ogni grammo di aria. Conviene allora valutare la *tonalità termica* (o potenziale termico) definita come

$$\text{tonalità termica} = \frac{H_i}{\alpha_{st} + 1} \quad (21)$$

che relaziona il potere calorifico non alla massa di combustibile, ma alla massa complessiva di comburente e combustibile.

Nell'esempio in esame, per la benzina la tonalità termica è di 2,82 MJ/kg<sub>prod</sub>, per il metanolo è 3,08 MJ/kg<sub>prod</sub>. Ciò significa, ricordando il concetto di temperatura adiabatica di fiamma – eq. (20), che il metanolo dosato in quantità stechiometrica nello stesso motore (con consumo chiaramente più alto rispetto alla benzina) è in grado di fornire una temperatura anche lievemente superiore.

Dall'esame dell'esempio mostrato si comprende che la tonalità termica è una proprietà molto importante per tutti i combustibili.

Ad esempio l'idrogeno, sebbene ha  $H_i = 120$  MJ/kg pari a tre volte quello di una benzina, ha una tonalità termica di  $120/(34+1) = 3,43$  MJ/kg<sub>prod</sub> che è invece di poco superiore.

Oltre ai combustibili tradizionali, composti prevalentemente da carbonio e idrogeno, i quali devono prelevare ossigeno (parzialmente se già ossigenati) dall'atmosfera per bruciare, vi sono sostanze che bruciano senza richiedere ossigeno dall'esterno i quanto contengono nella loro struttura il comburente per la reazione e pertanto possono bruciare anche in cavità chiuse, sotto terra o in acqua. Essi sono detti *esplosivi*. Esempi sono clorati, perclorati, nitruri, nitriti, ... come composti inorganici, oppure nitroderivati, quali nitroparaffina, nitroglicerina, nitotoluene, ... come composti organici. La loro modalità di reazione è la *deflagrazione* o la *detonazione* che sono molto più violente di una ossidazione di un combustibile abituale. In genere gli esplosivi hanno bassi poteri calorifici, ad esempio un kg di tritolo (trinitrotoluolo) ha  $H_i = 4,1$  MJ/kg, ma la loro tonalità termica coincide con il loro potere calorifico, in quanto  $\alpha_{st} = 0$ , e quindi è ad esempio il tritolo ha una tonalità termica del 45% più elevata rispetto a quella di una benzina.

## 2.7. Fiamme

Una prima classificazione delle fiamme può essere fatta in base alla modalità di propagazione del fronte di fiamma. La combustione è una reazione esotermica tra combustibile e comburente che può avvenire:

- *senza fiamma*: in questo caso si ha una reazione molto lenta che avviene ad una temperatura relativamente bassa (500 – 600°C) con un tempo di reazione dell'ordine dei secondi e delle decine di secondi. Il 98% di tali reazioni sono catalitiche.
- *con fiamme deflagranti*: in questo caso l'80% della reazione avviene nella zona racchiusa dallo spessore del fronte di fiamma in un tempo inferiore ad 1 millisecondo. Il fronte di fiamma ha una velocità di propagazione di circa 20-30 m/s.
- *con fiamme detonanti*: In questo caso la velocità di propagazione sale fino a 1000 m/s e si ha la formazione di onde d'urto. Ciò in realtà è l'effetto di una autoaccensione contemporanea su tutta la massa di miscela presente, che quindi non richiede una vera e propria propagazione ma è di per se una detonazione che investe tutto il dominio considerato.

I primi due casi sono quelli di interesse tecnico per quanto riguarda le macchine.

Un'altra classificazione delle fiamme può essere fatta in base al regime di flusso del fronte di fiamma, valutato mediante il numero di Reynolds caratteristico del problema. In base a tale criterio di suddivisione si distinguono:

- fiamme laminari, nelle quali esiste un fronte di fiamma ben definito e con superficie regolare (moto laminare); le velocità di avanzamento del fronte di fiamma laminare sono dell'ordine di 0,1-0,4 m/s a partire da miscele in condizioni di pressione e temperatura ambiente (cfr. Figura 13 seguente), salgono a valori di 0,5-1,5 m/s per miscele a pressioni e temperature tipiche all'accensione dei motori a combustione interna; lo spessore del fronte di fiamma laminare è di circa 0,05-0,20 mm;
- fiamme turbolente, nelle quali la zona della fiamma è identificabile, ma il contorno è completamente corrugato ed irregolare (moto turbolento); le velocità di avanzamento del fronte di fiamma turbolento sono dell'ordine di 5-30 m/s crescenti in funzione dell'intensità di turbolenza stessa, lo spessore del fronte di fiamma turbolento è di circa 3-8 mm.

Fiamme laminari e turbolente si dividono a loro volta in:

- fiamme diffusive nelle quali combustibile e comburente sono introdotti separatamente. Il combustibile è poi in genere liquido. Ciò comporta quindi che il miscelamento intimo dei reagenti, che devono trovarsi allo stato gassoso prima di poter reagire chimicamente, avviene in zone a valle di quella di immissione e la reazione avviene all'interfaccia che separa i due componenti. Il combustibile, da liquido, vaporizza e si diffonde nel ossidante. Dall'altro lato il consumarsi del combustibile richiama altro ossidante verso la zona di reazione. Si ha quindi la reazione là dove si ha diffusione molecolare con dosatura locale prossima al valore stechiometrico. (esempio pratico: candela; esempio tecnico: combustione gasolio nei motori diesel).
- fiamme premiscelate nelle quali si ha prima il miscelamento tra combustibile e comburente e successivamente avviene la reazione chimica. (esempio pratico: fornello di casa; esempio tecnico: combustione benzina o metano nei motori ad accensione comandata). Negli impianti questa tipologia di fiamme sono state le ultime ad essere utilizzate in quanto consentono di ridurre le emissioni inquinanti a fronte però di maggiori problemi di utilizzazione.

### 3. COMBUSTIONE NEI M.C.I. AD ACCENSIONE COMANDATA

#### 3.1. Combustione regolare per avanzamento del fronte di fiamma

Nel caso dei motori ad accensione comandata ogni cilindro è alimentato da una miscela aria-combustibile ben miscelata ed allo stato gassoso che brucia regolarmente se il fronte di fiamma si propaga raggiungendo tutti i punti della camera di combustione senza brusche variazioni nella sua velocità. In particolare l'andamento del fronte di fiamma all'interno di un cilindro è influenzato da pressione, temperatura, composizione della carica e campo di moto presente.

Infatti l'aumento della pressione in ingresso produce una diminuzione dell'angolo di manovella occupato dalla combustione e dunque un aumento della velocità di propagazione del fronte di fiamma. Aumentando invece la pressione di scarico, nella carica aumenta la frazione dei gas combusti producendo un rallentamento della fiamma.

Il primo fattore che influenza la velocità del fronte di fiamma è la dosatura, come mostrato in Figura 13, nel caso di combustione laminare. Variando il rapporto  $\phi$  si ha che per valori pari al 60–80% ( $\phi=0,6-0,8$ ) del rapporto stechiometrico la fiamma tende ad avere velocità nulla (si è in prossimità del limite inferiore di infiammabilità); all'aumentare del tenore di combustibile la velocità di fiamma aumenta rapidamente raggiungendo il valore massimo (i cui valori tipici sono quelli già citati nel paragrafo precedente, in funzione del numero di Reynolds) in corrispondenza degli stessi rapporti  $\phi$  per i quali si ha massima temperatura di fiamma (miscela leggermente ricca,  $\phi=1,05-1,1$ ); aumentando ancora  $\phi$  la velocità di fiamma torna a calare sino al limite superiore di infiammabilità ( $\phi=1,4-1,6$ ), ove si raggiunge di nuovo lo spegnimento.

La propagazione del fronte di fiamma in un motore ad accensione comandata è comunque sempre di tipo turbolento, in quanto i moti dei gas presenti sono altamente turbolenti, ad eccezione del primo nucleo di accensione fra gli elettrodi della candela il quale si avvia con caratteristiche laminari (vedi Figura 14). Le velocità di propagazione turbolente sono estremamente superiori a quelle laminari (oltre 1 ordine di grandezza in più). Solo grazie alle fiamme turbolente è possibile coprire tutto il volume della camera nei brevissimi tempi resi disponibili dalle tipiche velocità di rotazione dei motori. Ad esempio a 6000 giri/min, se la fase di combustione va da  $-15^\circ$  a  $+35^\circ$  rispetto al pms (ossia dura  $50^\circ$  di manovella), l'intervallo di tempo trascorso è di 1,39 ms; se la camera ha un alesaggio di 80 mm ( $r = 40$  mm) e la candela è centrale, significa che il fronte di fiamma avanza alla media di  $40 \text{ mm} / 1,39 \text{ ms} = 28,8 \text{ m/s}$ . Tale valore è tipico di un fronte di fiamma turbolento.

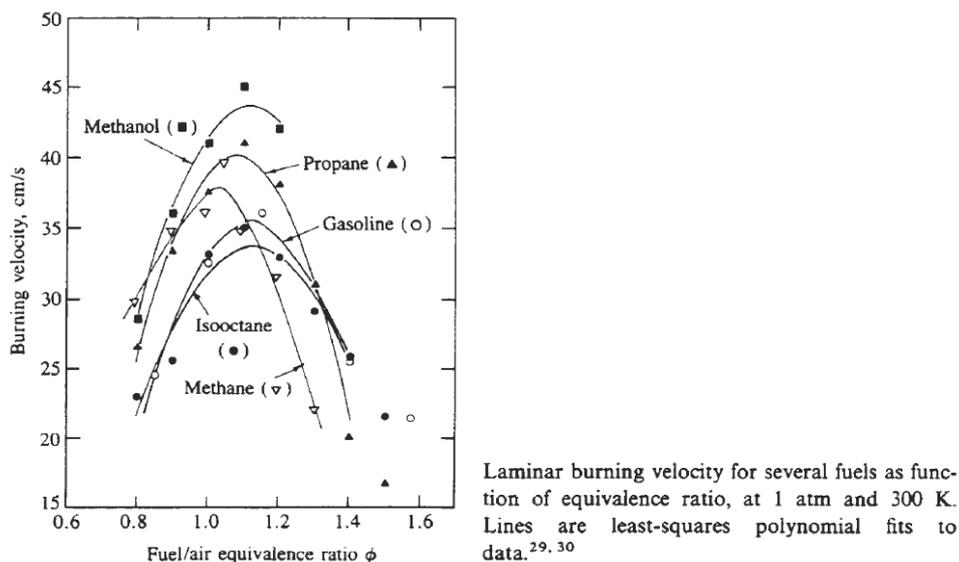


Figura 13. Velocità di propagazione di un fronte di fiamma laminare.

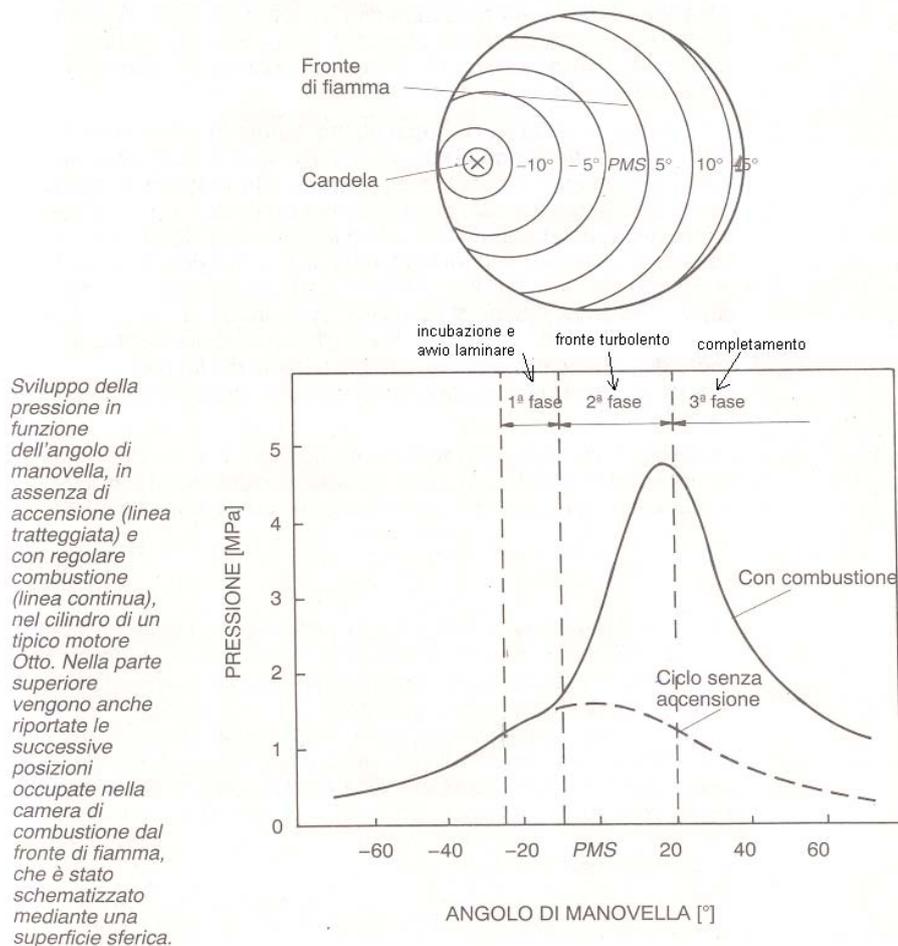


Figura 14. Sviluppo regolare della combustione, mediante avanzamento del fronte di fiamma, in un motore ad accensione comandata.

Inoltre la velocità di fiamma varia proporzionalmente alla velocità del motore, infatti il rapporto tra velocità di fiamma e velocità del pistone rimane pressoché invariato al variare della velocità del motore. Questo perché al crescere del regime di rotazione cresce l'intensità di turbolenza che a sua volta fa crescere la velocità di propagazione della fiamma turbolenta. L'angolo di combustione rimane perciò sostanzialmente invariato. Questo permette, nei motori ad accensione comandata, di operare anche con numero di giri molto alti (e quindi sviluppare elevate potenze ad alti regimi).

### 3.2. Detonazione

Occorre innanzi tutto premettere il seguente concetto: ogni miscela portata a condizioni sufficientemente elevate di pressione e temperatura si autoaccende solo dopo che sia trascorso un piccolo intervallo di tempo (piccolo, ma non nullo, detto tempo di autoaccensione) in cui avvengono le cosiddette pre-reazioni. In tale fase non vi è apprezzabile sviluppo di calore, ma semplicemente si avviano le prime sottoreazioni che sono propedeutiche alla combustione vera e propria. Il tempo di autoaccensione di una data miscela dipende dalle condizioni di partenza a cui essa è posta, in termini di pressione e temperatura: maggiori sono queste grandezza minore è il ritardo di autoaccensione. L'autoaccensione di una miscela omogenea è perciò la rapida reazione chimica non causata da una accensione esterna.

Premesso ciò, si può dire la detonazione è il principale tipo di combustione anomala che si può realizzare nei motori ad accensione comandata. La detonazione è l'autoaccensione dei gas più lontani dal punto di accensione che, in un processo di combustione regolare, brucerebbero per ultimi (*end gas*). L'autoaccensione è causata dal fatto che l'espansione dei gas già combusti comprime la miscela incombusta provocando un suo rapido ed ulteriore aumento di pressione e temperatura fino al raggiungimento delle condizioni di accensione spontanea.

La reazione di autoaccensione è sufficientemente rapida, avviene infatti quasi a volume costante, e coinvolge una massa cospicua di miscela dando luogo ad elevati valori locali di pressione. Facendo riferimento all'unità di tempo, rispetto alla massa di miscela che brucia nella zona del fronte di fiamma, la massa che si autoaccende per detonazione può essere ad essa comparabile o superiore, sicché in tal caso l'energia rilasciata per unità di tempo nella camera di combustione sale considerevolmente, dando luogo a forti sollecitazioni indesiderate. Si creano così onde di pressione che riflettendosi sulle pareti causano il rumore caratteristico della detonazione (battito in testa o *knock*), in quanto hanno una frequenza tipica intorno ai 5-15 kHz (inversamente proporzionale alle dimensioni della camera: alesaggio). Le Figure 15 e 16 mostrano uno schema e i diagrammi p- $\theta$  relativi al problema della detonazione.

Affinché si verifichi la detonazione è necessario che:

- il tempo di pre-reazione della miscela incombusta (ossia il suo ritardo all'accensione) sia *minore* del tempo necessario alla fiamma per raggiungere tutta la miscela;
- la reazione sia sufficientemente intensa in modo da dare luogo ad onde di pressione apprezzabili (l'intensità di tali onde dipende infatti dalla quantità di carica coinvolta).

La detonazione è dunque influenzata da tutto ciò che modifica il tempo di ritardo all'accensione:

- *Anticipo all'accensione.* All'aumentare dell'anticipo aumenta la tendenza a detonare. Infatti all'aumentare dell'anticipo il picco di pressione è più marcato (effetto 1) mentre il tempo di compressione degli *end gas*, misurato dall'inizio della compressione, si riduce (effetto 2). In genere si ha che l'effetto 1 è predominante rispetto all'effetto 2.
- *Pressione in ingresso e rapporto di compressione.* L'aumento di ciascuna di queste due variabili implica un aumento della tendenza alla detonazione per l'aumento della pressione di picco e quindi della temperatura.
- *Temperatura in ingresso.* Anche all'aumentare della temperatura in ingresso aumenta la tendenza alla detonazione in quanto, ad una data pressione, aumenta la temperatura degli *end gas*.
- *Numero di ottano del combustibile.* NO più alti significano migliori capacità antidetonanti a parità di motore.
- *Rapporto aria – combustibile.* Tale parametro influenza la tendenza a detonare in quanto fa variare la velocità di propagazione della fiamma. Si evidenzia che la massima tendenza alla detonazione (valori minimi del rapporto di compressione limite di detonazione) si ha in corrispondenza di rapporti  $\phi = 1,0-1,2$  per cui è minimo il tempo di reazione della miscela.
- *Diluizione della carica.* All'aumentare della diluizione della carica si ha una corrispondente diminuzione della tendenza alla detonazione.
- *Raffreddamento pareti camera:* un buon progetto del sistema di raffreddamento della camera contiene la tendenza alla detonazione perché abbassa la temperatura degli *end gas*.

Inoltre la detonazione è influenzata anche da tutto ciò che modifica la velocità di propagazione del fronte di fiamma:

- *Turbolenza nel campo di moto:* aumentando l'intensità di turbolenza si velocizza il processo di miscelamento fra aria e combustibile e si aumenta la velocità d'avanzamento del fronte di fiamma. L'intensità di turbolenza in un dato motore è principalmente legata al numero di giri: ossia cresce con esso. Ne consegue un maggior rischio di detonazione a bassi numeri di giri a parità di carico.

- *Alesaggio*: al crescere dell'alesaggio ovviamente si allungano i tempi perché il fronte partito dalla candela raggiunga tutti i punti della camera, facendo aumentare il rischio di autoaccensione degli end gas.

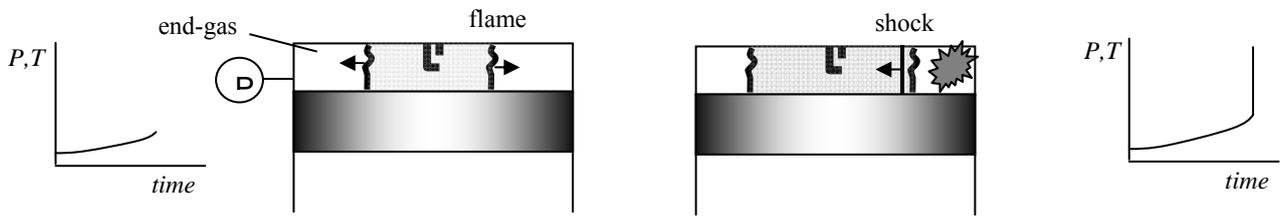


Figura 15. Schema di combustione con detonazione.

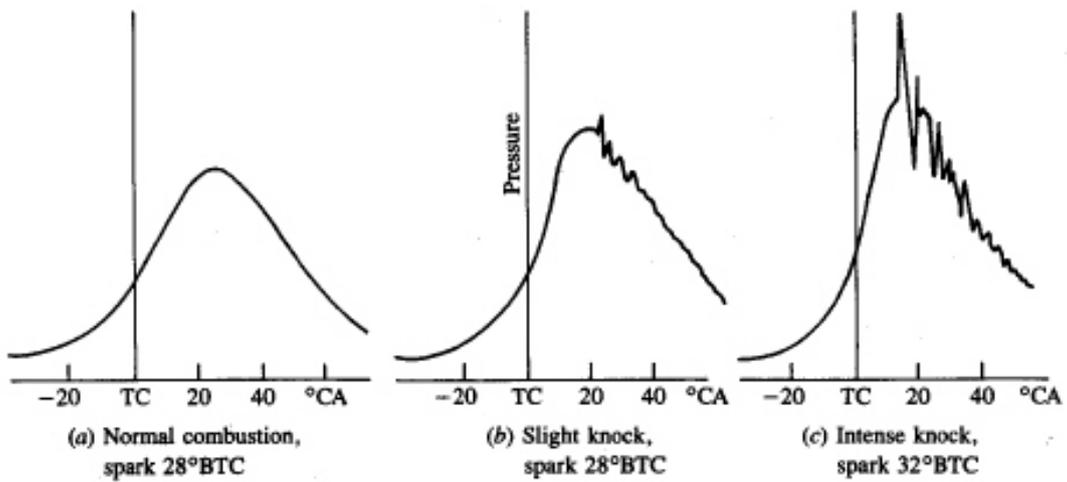


Figura 16. Effetto della detonazione sul diagramma p-θ in un motore ad accensione comandata.

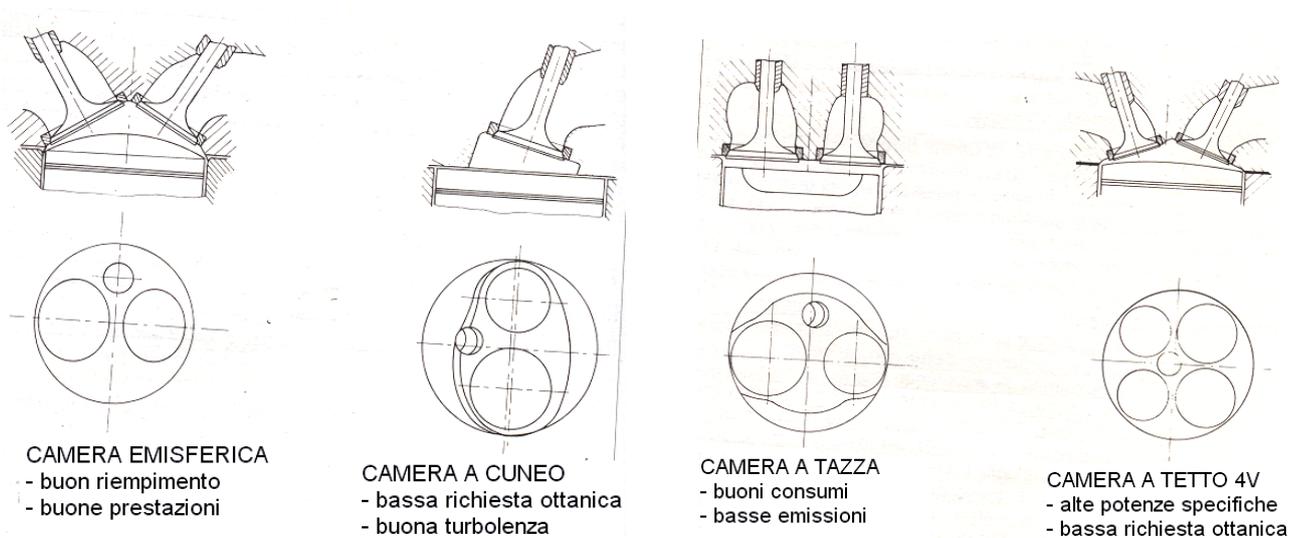


Figura 17. Esempi di camere di combustione per motori ad accensione comandata.

### 3.3. Effetti del combustibile: Numero d'ottano

La tendenza a detonare di un motore dipende dal progetto della camera e dalle condizioni di funzionamento in quanto questi fattori influenzano la pressione, la temperatura degli end-gas e il tempo trascorso ad elevati valori di queste due grandezze prima che arrivi il fronte regolare. Quindi per esempio si può limitare la tendenza a detonare di un motore riducendo la temperatura degli end-gas in seguito al raffreddamento della carica aspirata o alla riduzione dell'anticipo di accensione. In ogni caso però, la detonazione è un fenomeno che dipende sia da aspetti legati al motore che al combustibile. La presenza o meno di detonazione dipende in maniera estremamente sensibile dal tipo di combustibile e dalle sue proprietà antidetonanti.

I singoli idrocarburi hanno caratteristiche estremamente variabili per quanto riguarda la loro tendenza alla detonazione. Ciò dipende dalle dimensioni della molecola e dalla sua struttura. La capacità di resistere alla detonazione può essere quantificata mediante il *numero d'ottano NO* del combustibile (di cui più avanti si daranno dettagli sulla sua determinazione). Le proprietà antidetonanti di un idrocarburo sono legate alla struttura molecolare nei seguenti modi.

- Nelle *paraffine* la tendenza a detonare si riduce se: 1. si riduce la lunghezza della catena; 2. si compatta la struttura (accorciando la lunghezza del ramo principale e ramificando maggiormente); 3. si aggiungono gruppi metilici ( $\text{CH}_3$ ).

- Nelle *olefine*, introducendo più di un doppio legame, si ha un lieve beneficio sulle capacità antidetonanti; eccezione a questa regola sono l'acetilene, l'etilene e il propilene che detonano più facilmente dei corrispondenti alcani saturi.

- I *nafteni* e gli *aromatici* mostrano una notevole capacità antidetonante; in particolare gli aromatici resistono meglio alla detonazione dei pari nafteni con ugual numero di carboni; anche qui introducendo uno o più doppi legami nei nafteni, si ha un lieve beneficio sulle capacità antidetonanti; sia nei nafteni che negli aromatici se si attaccano catene laterali lineari aumenta la tendenza a detonare del composto; viceversa catene laterali ramificate possono ridurre la tendenza alla detonazione.

Il *numero d'ottano NO* di un combustibile è stato introdotto per determinare in maniera univoca le proprietà antidetonanti di un combustibile. Più è alto il numero di ottano più alta la resistenza alla detonazione. Poiché tale proprietà dipende sia dal combustibile che dal motore è stato necessario definire un motore di prova di riferimento e definirne la condizione operativa in cui condurre il test. La scala del numero di ottano si basa sulle proprietà di due particolari composti che definiscono gli estremi dell'intervallo. Per definizione si assume che il normal-eptano  $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$  ha valore  $\text{NO}=0$ , mentre all'altro estremo si assume che il 2,2,4-trimetilpentano (l'isoottano più comune,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) ha valore  $\text{NO}=100$ . La scelta di questi due composti è stata dettata dal fatto che essi hanno caratteristiche antidetonanti estremamente diverse ed inoltre perché l'isoottano aveva, al tempo in cui è stata fissata questa definizione, una resistenza alla detonazione superiore a tutte le comuni benzine presenti sul mercato. Per definire il numero di ottano di un combustibile si confronta quindi il combustibile in esame con una miscela di normal-eptano e isoottano e si definisce  $\text{NO}$  di quel combustibile la percentuale di isoottano che deve esserci nella miscela affinché l'intensità di detonazione (a pari condizioni di prova) sia identica.

Definito il criterio per la determinazione di  $\text{NO}$ , occorre specificare il metodo ed il motore di prova. A tal proposito sono state definite e proposte numerose metodologie, di cui le due ad oggi più importanti sono il *metodo ricerca* (in accordo alla norma dell'American Society for Testing and Materials, ASTM D-2699) in base al quale si ottiene il NOR (numero di ottano ricerca) ed il *metodo motore* (in accordo alla norma americana ASTM D-27000) in base al quale si ottiene il NOM (numero di ottano motore). Entrambi i test fanno uso di un motore particolare detto CFR, in quanto prescritto nel 1931 dall'allora Cooperative Fuel Research Committee, ora divenuto Coordinating Research Council Inc.

Le condizioni imposte dal metodo motore sono più severe (cioè più favorevoli alla detonazione) di quelle imposte dal metodo ricerca, per cui ne risulta che NOM è inferiore a NOR (vedere Figura 18).

Il motore CFR è costruito secondo una particolare progettazione che gli consente realizzare un rapporto di compressione variabile da 3 a 30. E' un robusto quattro tempi con alesaggio di 82,6 mm 114,3 mm di corsa.

Il test viene condotto, con il motore alle condizioni specificate nella tabella di Figura 18, variando il rapporto di compressione  $r$  sino ad ottenere un'intensità di detonazione standard (indicata da un apposito sensore di detonazione) operando con il combustibile in prova. Il valore di  $r$  rilevato permette di risalire alla miscela n-eptano e isootano con composizione equivalente. Il valore di NO è quindi la percentuale di isootano in tale miscela equivalente.

Osservando la tabella di destra in Figura 18, si osserva che vi sono anche composti con NO superiori al 100: per determinarli oggi si adottano composti differenti dall'isootano (con NO ancora superiore) in modo da poter estendere la scala.

			Fuel octane rating			
			RON	MON		
	<b>Research method</b>	<b>Motor method</b>	<b>Fuel</b>	<b>Formula (phase)</b>		
Inlet temperature	52°C (125°F)	149°C (300°F)	<i>Practical fuels</i>			
Inlet pressure	Atmospheric		Gasoline	$C_nH_{1.87n}(l)$	92-98	80-90
Humidity	0.0036-0.0072 kg/kg dry air		Light diesel	$C_nH_{1.8n}(l)$	—	—
Coolant temperature	100°C (212°F)		Heavy diesel	$C_nH_{1.7n}(l)$	—	—
Engine speed	600 rev/min	900 rev/min	Natural gas§	$C_nH_{3.8n}N_{0.1n}(g)$	—	—
Spark advance	13° BTC	19-26° BTC	<i>Pure hydrocarbons</i>			
	(constant)	(varies with compression ratio)	Methane	$CH_4(g)$	120	120
Air/fuel ratio	Adjusted for maximum knock		Propane	$C_3H_8(g)$	112	97
			Isooctane	$C_8H_{18}(l)$	100	100
			Cetane	$C_{16}H_{34}(l)$	—	—
			Benzene	$C_6H_6(l)$		115
			Toluene	$C_7H_8(l)$	120	109
			<i>Alcohols</i>			
			Methanol	$CH_4O(l)$	106	92
			Ethanol	$C_2H_6O(l)$	107	89
			<i>Other fuels</i>			
			Carbon	$C(s)$		
			Carbon monoxide	$CO(g)$		
			Hydrogen	$H_2(g)$		

Figura 18. Condizioni operative per la determinazione del numero di ottano ricerca e motore (sinistra); valori del numero di ottano per i combustibili più comuni (destra).

E' interessante osservare che le attuali benzine hanno NOR di circa 95-98. Le vecchie benzina si attestavano sul 92. Il metano ha un altissimo NOM, pari a 120, per cui motori progettati ad esclusivo funzionamento a metano potrebbero tollerare rapporti di compressione molto alti (rispetto ai motori a benzina) con notevoli vantaggi sul rendimento e sulla potenza specifica sviluppata. Anche gli alcoli hanno valori notevoli di NOM, superiore al 100, per cui sono anch'essi degli ottimi combustibili per i motori ad accensione comandata.

## 4. COMBUSTIONE NEI M.C.I. AD ACCENSIONE PER COMPRESSIONE

### 4.1. Sviluppo della combustione in un motore diesel

In un motore Diesel, la camera di combustione ospita inizialmente aria compressa (con rapporto di compressione volumetrico 12-20) diluita da una piccola frazione di gas combusti e combustibile che viene iniettato in fase liquida in prossimità del punto morto superiore.

A differenza dei motori ad accensione comandata ove è presente la candela, nei motori diesel non è direttamente controllabile il punto ed il momento in cui avviene l'accensione, definita come la comparsa della fiamma o di una sensibile variazione della pressione all'interno del cilindro. Infatti l'accensione di un elemento della carica non richiede il trasferimento di energia da un elemento adiacente, ma avviene quando le condizioni puntuali di pressione, temperatura e miscelamento aria/combustibile la rendono possibile.

Il controllo della fasatura dell'istante di accensione, rispetto al punto morto superiore, avviene controllando l'istante di inizio iniezione.

Si deve poi tenere in considerazione che tra l'inizio dell'iniezione del combustibile e l'accensione intercorre un intervallo temporale, detto *ritardo*, che costituisce la prima fase del processo di combustione nel diesel che può essere schematizzato come di seguito:

- *I fase.* Durante tale fase, detta *ritardo*, avviene il preriscaldamento del combustibile fino alla saturazione, la sua parziale evaporazione e miscelamento con aria (ritardo di tipo fisico), inoltre deve trascorrere un tempo pari al ritardo di autoaccensione di quella particolare miscela (ritardo chimico) prima la combustione vera e propria si avvii. Il ritardo è in genere sufficientemente lungo da far sì che al momento dell'accensione all'interno del cilindro sia presente una apprezzabile quantità di combustibile evaporato e miscelato. La combustione infatti appare quindi non appena una quota parte del combustibile che sta entrando in camera si è preparato all'accensione (chiaramente ciò avviene prima che tutto il combustibile sia stato iniettato e sia evaporato).

- *II fase.* In tale fase, detta di *combustione rapida (premiscelata)*, si verifica la combustione di quel combustibile che durante il periodo di ritardo è evaporato e si è mescolato all'aria. Velocità ed intensità di combustione sono legate al valore del ritardo e del rapporto tra ritardo e tempo di iniezione. Infatti il gradiente ed il valore massimo della pressione aumentano all'aumentare del ritardo, essendo maggiore il tempo a disposizione del combustibile per evaporare e miscelarsi. L'influenza del ritardo è pesante quando questo è minore del tempo di iniezione; quando invece è maggiore, la quantità di combustibile che brucia nella II fase non è influenzata dal valore del ritardo. I gradienti di pressione risultanti possono essere tali da sollecitare in modo eccessivo il motore e quindi vanno limitati riducendo il tempo di ritardo. Tale combustione violenta e molto rapida è assimilabile ad un processo a volume costante.

- *III fase.* Tale fase, detta di *combustione lenta (diffusiva)*, si estende circa dall'istante a pressione massima (o dal termine della fase premiscelata, in quanto non sempre i due eventi coincidono) fino a quando vi è sostanziale rilascio di calore. In tale fase si ha la combustione del nucleo centrale del getto e del combustibile successivamente iniettato. In questa fase la quantità di calore rilasciato può essere modulata attraverso il controllo dell'iniezione. Se l'angolo di ritardo è maggiore di quello di iniezione, la III fase della combustione coinvolge solo quel combustibile che nella fase precedente non ha reperito l'ossigeno necessario per bruciare; in tal caso la velocità di reazione è limitata solo dal miscelamento (diffusione). In genere però il tempo di ritardo è inferiore alla durata dell'iniezione, sicché avviatasi la combustione diffusiva, tutto il gasolio iniettato dal quel momento in poi tenderà a bruciare in modo diffusivo; in tal caso la velocità di combustione dipende sia dalla diffusione che dalla legge di portata iniettata.

- *IV fase.* Tale fase è relativa al completamento del processo di combustione. Essa ha luogo in prossimità delle pareti della camera, dove le basse temperature tendono a spegnere la fiamma, ed in genere ovunque stia per esaurirsi la concentrazione di combustibile. In questa fase il rilascio di calore per unità di tempo è molto basso e va riducendosi gradatamente sino ad annullarsi.

La seguente Figura 19 mostra nel dettaglio le suddette fasi in cui può dividersi il processo di combustione di un gasolio.

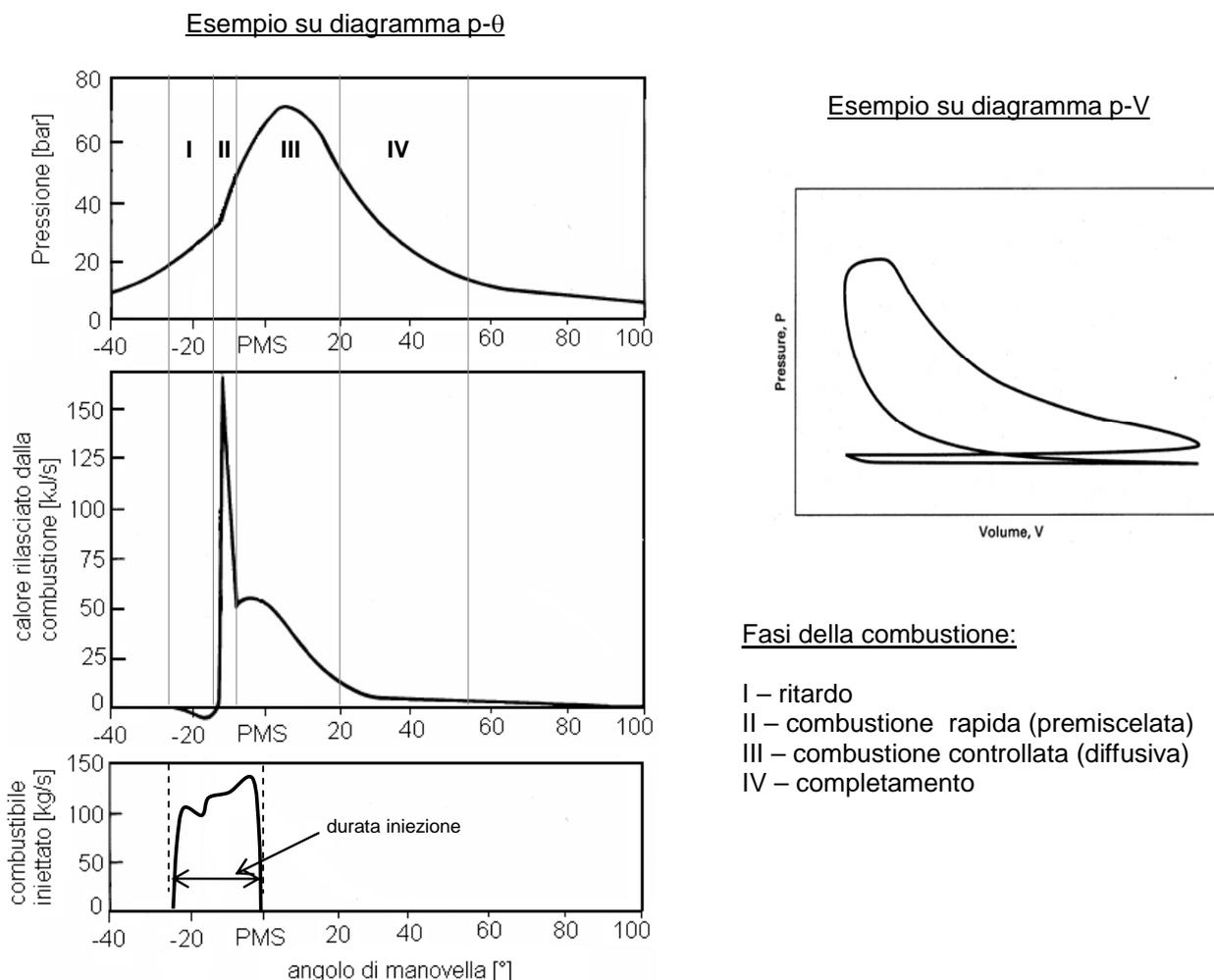


Figura 19. Analisi del processo di combustione in un motore ad accensione per compressione.

Si è già evidenziata la necessità di ridurre l'angolo di ritardo. Per far questo è necessario analizzare i parametri da cui dipende il ritardo. Le principali cause del ritardo sono:

- *Finezza di polverizzazione.* L'aumento di temperatura nell'unità di tempo è inversamente proporzionale al diametro della goccia, essendo proporzionale al rapporto tra calore ricevuto ( $\propto D^2$ ) e massa ( $\propto D^3$ ). All'aumentare della finezza di polverizzazione aumenta il  $\Delta T$  nell'unità di tempo e dunque diminuisce il tempo necessario per il preriscaldamento fino alla temperatura di saturazione.
- *Turbolenza e temperatura dell'aria.* Per avere un valore di ritardo più basso possibile, è necessario avere temperatura iniziale più alta (corrispondente ad un elevato rapporto di compressione) e turbolenza che favorisce la trasmissione del calore ed il miscelamento aria-combustibile.
- *Natura del combustibile.* Il ritardo è più breve in presenza di combustibili caratterizzati da una più bassa temperatura di accensione. La tendenza di un combustibile ad autoaccendersi è misurata dal suo numero di cetano.
- *Pressione dell'aria aspirata.* Al crescere della pressione diminuisce la temperatura di accensione.

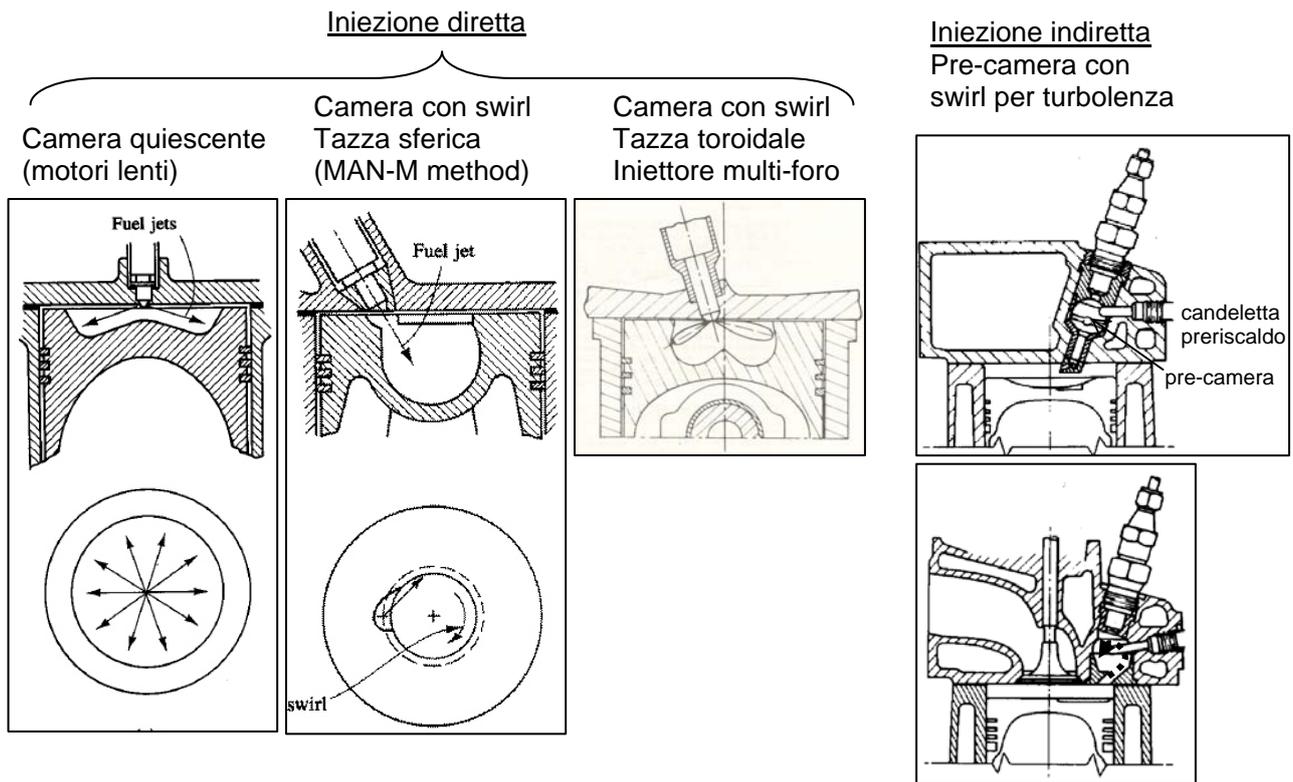


Figura 20. Esempi di camere di combustione per motori ad accensione per compressione.

## 4.2. Effetti del combustibile: Numero di cetano

Prima di analizzare gli effetti della natura chimica del combustibile sulla combustione in un motore ad accensione per compressione, va sottolineato che tali influenze sono circoscritte alla sola fase di ritardo (con ripercussione sull'intensità della fase di combustione premiscelata), mentre la successiva fase di combustione diffusiva (controllata dal miscelamento) evolve in maniera indipendente dalle caratteristiche del combustibile.

Si è detto come il ritardo sia composto da effetti di natura chimica e fisica. Per quanto riguarda il combustibile, di esso ha maggior influenza la sua natura chimica, mentre le sue proprietà fisiche sono meno influenti in questa fase.

Nei gasoli interessa valutare le loro proprietà di accendibilità: più è rapido ad accendersi il combustibile (minore il ritardo) e minore saranno quindi le sollecitazioni "isocore".

Rispetto alle benzine, i gasoli contengono idrocarburi con un numero di carboni circa doppio. Questo li rende particolarmente lenti a vaporizzare oltre che ad autoaccendersi.

La qualità di un gasolio è definibile mediante il suo *numero di cetano* NC (di cui più avanti si daranno dettagli sulla sua determinazione). Le proprietà di accendibilità di un idrocarburo sono legate alla struttura molecolare nei seguenti modi.

- Le *paraffine* a catena lineare non ramificata (normal-alcani) hanno le migliori caratteristiche di accendibilità; tale caratteristica aumenta all'aumentare della lunghezza della catena.

- I composti *aromatici* i *ciclo-alcani* e gli *alcoli* hanno scarsa accendibilità, quindi sono da evitare nei gasoli.

- La ramificazione delle catene negli *iso-alcani* degrada l'accendibilità di tali composti.

- La presenza di catene lunghe e non ramificate, attaccate lateralmente alle precedenti strutture, può aumentare l'accendibilità della molecola.

In generale si evince chiaramente che il numero di cetano di un combustibile è inversamente proporzionale al suo numero di ottano, in quanto le proprietà che essi esprimono sono una l'opposto dell'altra.

Il numero di cetano dei gasoli commerciali è in genere compreso nell'intervallo 40 – 60. A differenza del numero di ottano per le benzine, il numero di cetano per i gasoli riveste una importanza minore, in quanto i motori diesel non soffrono comunque di limitazioni drammaticamente severe nel caso di una bassa accendibilità del combustibile.

Per integrare tutti gli effetti chimico-fisici di un combustibile sulla sua risposta in termini motoristici, si è definito, come detto, il *numero di cetano NC*. Questo è determinabile secondo uno specifico metodo di prova, molto simile a quello utilizzato per determinare il numero di ottano di una benzina. Il numero di cetano è definito sulla scala della miscela di due composti limite, uno estremamente poco accendibile (un  $C_{16}H_{34}$  ramificato, esattamente il 2,2,4,4,6,8,8-eptametilnonano) cui si assegna  $NC=15$  ed uno altamente accendibile (il normal-esadecano  $n-C_{16}H_{34}$ , detto cetano) cui si assegna  $NC=100$ . Tenendo conto che al limite inferiore non è assegnato  $NC$  nullo, il numero di cetano di un combustibile è definito nel seguente modo

$$NC = \text{Cetano [\%]} + 0,15 \cdot \text{Eptametilnonano [\%]}$$

quando tale miscela ha la stessa accendibilità del combustibile in prova. Il motore utilizzato nelle prove di  $NC$  è lo stesso motore CFR, già visto per il numero di ottano delle benzine, con alcuni accorgimenti necessari al suo impiego come motore ad accensione per compressione. Lo standard di prova è definito dalla norma ASTM D613.

Il punto di lavoro scelto prevede che il motore sia a 900 rpm, la temperatura del refrigerante sia a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'aria aspirata sia a  $65,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $150\text{ }^{\circ}\text{F}$ ), l'inizio iniezione sia posto a  $-13^{\circ}$  dal pms, la pressione di iniezione sia a 103 bar ( $1500\text{ lb/in}^2$ ). Con il motore in queste condizioni si varia il rapporto di compressione  $r$  fino a che l'accensione avvenga esattamente al pms (cioè con un ritardo di  $13^{\circ} = 2,4\text{ ms}$  a 900 rpm). Si testando poi due miscele con i composti di riferimento, che diano luogo a valori di  $r$  appena superiore ed inferiore al valore di  $r$  rilevato col combustibile in prova. Da tali confronti, per interpolazione lineare si risalire valore di  $NC$  del combustibile testato.

## 5. COMBUSTIONE NELLE TURBINE A GAS

### 5.1. Processo di combustione

Le camere di combustione per turbine a gas hanno esigenze e caratteristiche alquanto diverse da quelle dei motori a combustione interna. Nell'ambito dei turbogas inoltre sono richieste prestazioni sensibilmente diverse a seconda dell'applicazione: aeronautica o per impianti di potenza terrestri. Le prime sono senz'altro più critiche e di queste si elencano le specifiche che devono soddisfare i combustori:

- alta densità di potenza specifica (elevata potenza termica in un piccolo spazio – lunghezza e diametro)
- minima perdita di pressione (minori del 6% in condizioni di crociera)
- operatività stabile e efficiente a tutti i carichi (ampi range di A/F, rpm, livelli di potenza)
- affidabilità superiore a quella del resto dei componenti motore
- buona uniformità di distribuzione di temperatura all'ingresso della prima schiera di pale statoriche di turbina
- basse emissioni ed elevata efficienza di combustione.

Lo schema tipico di una camera di combustione per applicazione aeronautica è mostrata nella seguente Figura 21. La Figura 22 invece mostra un esempio realistico di c.c. per turbogas. Prima dell'ingresso in c.c. vi è una zona detta *diffusore*, che ha il compito di rallentare notevolmente la velocità del flusso proveniente dal compressore, trasformando in maniera più isentropica possibile l'energia cinetica della corrente in energia di pressione. Questo è molto importante perché poi le perdite di carico in c.c. sono tanto più basse quanto più bassa è la velocità con cui la si attraversa (le perdite di pressione vanno col quadrato della velocità).

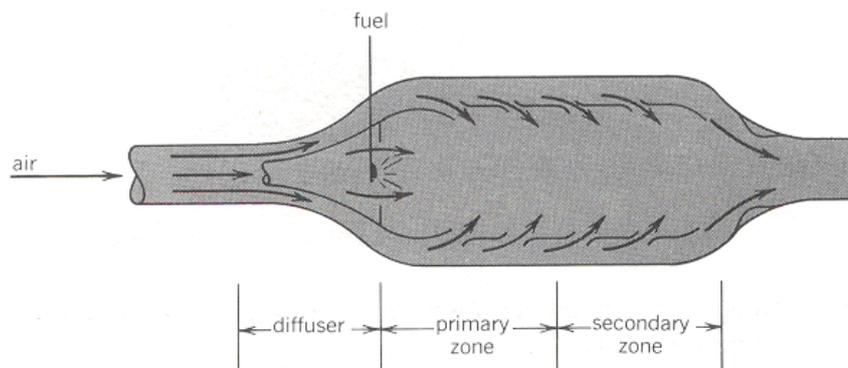


Figura 21. Schema funzionale di una convenzionale camera di combustione per turbina a gas.

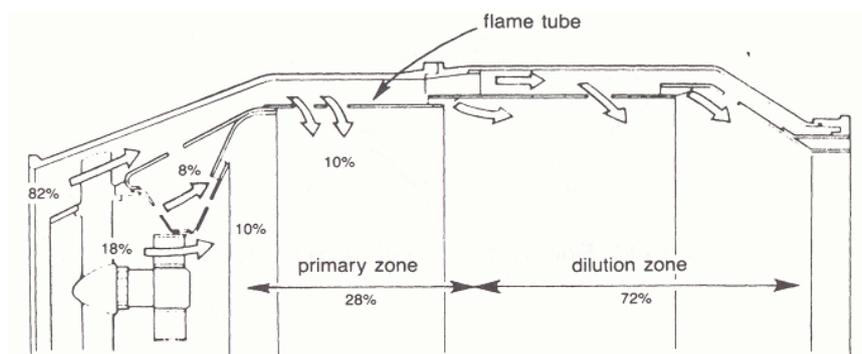


Figura 22. Esempio di camera di combustione per turbina a gas.

Le turbine a gas lavorano con elevati valori del rapporto A/F (da circa 60 a pieno carico a valori molto più alti in parzializzato). Per questo motivo l'aria non può essere immessa tutta insieme nello stesso punto della camera di combustione, perché altrimenti si supererebbe il limite inferiore di infiammabilità.

La camera di combustione vera a propria si divide dunque in due o tre zone dette *primaria*, *intermedia* (può anche non esistere) e *di diluizione*.

Costruttivamente il "liner" (ossia la parete della camera direttamente esposta alla fiamma) è protetto da un flusso di aria secondaria che mantiene le temperature del metallo molto al di sotto dei valori esistenti nella zona di fiamma.

### Zona primaria

Nella zona primaria viene inviato tutto il combustibile ed un quantitativo d'aria circa stechiometrico, con temperature di fiamma che raggiungono i 1800-2000 °C. Per aumentare il tempo di residenza, cioè il tempo che combustibile ed aria hanno per mescolarsi e reagire, si devono creare dei vortici tramite l'imposizione di un certo angolo di swirl. Questo si realizza mettendo all'ingresso della zona primaria delle palette non parallele all'asse che creano una zona interna di ricircolazione ed una esterna di flusso principale. L'ampiezza della zona di ricircolazione aumenta con l'angolo di swirl, il numero e la curvatura delle palette, e al diminuire del rapporto altezza/corda (maggiore è la corda e più il flusso è guidato). Il sistema di iniezione del combustibile deve essere in grado di operare dai bassi carichi alla massima potenza in modo stabile. La velocità del flusso deve essere tale da non strappare la fiamma portandola al di fuori della c.c.

La zona primaria può essere:

- *stechiometrica*. In questo caso si ha la maggiore temperatura di fiamma e dunque il tubo di fiamma deve essere ben raffreddato in questa parte. Si hanno inoltre elevate emissioni di NO<sub>x</sub> ed è necessaria una zona intermedia per ridurre la temperatura prima della diluizione, altrimenti esisterebbe un  $\Delta T$  troppo elevato tra gas ed aria di diluizione.
- *leggermente ricca*. La fiamma si accende bene anche ai bassi regimi. Si ha un minore carico termico, minori emissioni di NO<sub>x</sub> e maggiori di CO. Anche in questo caso è necessaria la zona intermedia nella quale deve arrivare un afflusso d'aria tale da completare la reazione di combustione e non raffreddare troppo.
- *leggermente povera*. La temperatura di fiamma è circa uguale a quella del caso precedente; il combustibile però brucia tutto nella zona primaria per cui non è necessaria la zona intermedia. Conseguentemente la camera di combustione è più corta e la distribuzione di temperatura all'uscita più uniforme.

### Zona intermedia

E' presente solo nei casi di zona primaria stechiometrica o leggermente ricca. Nel primo (zona primaria stechiometrica) caso la zona intermedia serve per ridurre la temperatura prima dell'ingresso nella zona di diluizione, mentre nel secondo (zona primaria ricca) è necessaria per terminare la reazione e per questo deve avere una temperatura sufficientemente alta (1800 K); in questo secondo caso la zona intermedia è il luogo ove viene immessa aria secondaria per assicurare il completamento della combustione.

### Zona di diluizione (o zona secondaria)

Lo scopo della zona di diluizione è quello di introdurre la rimanente aria necessaria a ridurre la temperatura dai valori di fiamma ai valori desiderati all'ingresso della pale di turbina. Altro scopo fondamentale è quello di evita "hot spots" (punti caldi) per non perfetta uniformazione termica del flusso. Ciò potrebbe portare a criticità anche solo per alcune pale ma compromettere in toto l'affidabilità del motore. Nella zona di diluizione viene immessa aria per un quantità pari al 30-70% del totale (a seconda delle tipologie di camere e dal carico desiderato). La zona di diluizione serve come detto per abbassare la temperatura media fino a portarla a valori accettabili in ingresso alla

turbina e per uniformare la temperatura di uscita dalla camera (coincidente approssimativamente con la temperatura di ingresso in turbina).

Per valutare l'uniformità di tale distribuzione si utilizza un parametro detto *Pattern factor* definito come  $(T_{\max} - T_3) / (T_3 - T_2)$ , dove  $T_3$  e  $T_{\max}$  sono rispettivamente la temperatura media e massima della distribuzione presente nella sezione di uscita della camera, mentre la differenza  $(T_3 - T_2)$  rappresenta l'incremento di temperatura tra uscita ed ingresso alla camera di combustione. (chiaramente  $T_3$  coincide con la temperatura di ingresso in turbina, mentre  $T_2$  è la temperatura di ingresso dell'aria in c.c.). Per come è definito, il *pattern factor* deve essere il più possibile vicino a zero.

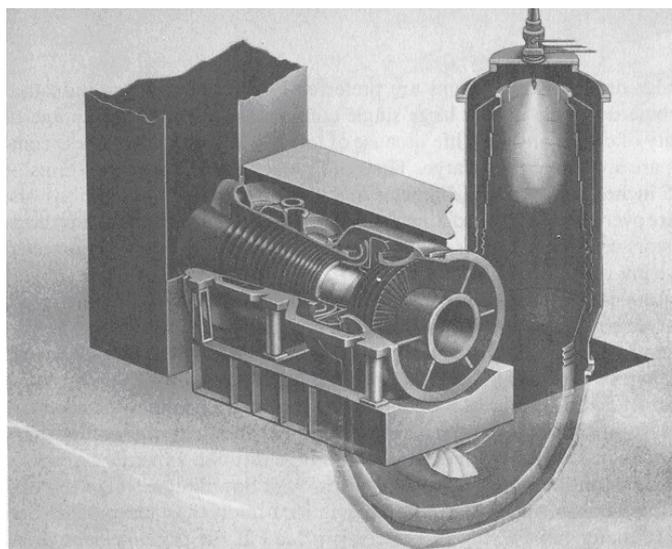
## 5.2. Tipologie di combustori

Costruttivamente le camere di combustione per turbine a gas (aeronautiche o industriali) possono essere di tre quattro tipi:

- *can-type* (a tubo): sono spesso utilizzate nelle piccole turbine a gas con compressore centrifugo. Il loro problema è lo spazio che occupano, in quanto la sezione frontale del motore risulta stremante aumentata. Sono quindi poco adatte per impiego aeronautico. Inoltre il *pattern factor* può essere un aspetto critico per questa soluzione.

- *annular* (anulari): queste camere consistono di due pareti coassiali che delimitano la c.c.. Gli iniettori sono disposti su una schiera ad anello all'imbocco della camera. Ne risulta una geometria puramente anulare. Lo spazio viene sfruttato in maniera molto efficiente: l'ingombro frontale del motore non è per nulla alterato. Inoltre il *pattern factor* risulta essere molto buono. Gli svantaggi sono che i "liner" non sono smontabili senza disassemblare completamente il motore e strutturalmente sono poco rigide.

- *can-annular*: questa soluzione combina i vantaggi delle due precedenti. Si tratta di più c.c. di tipo "can" disposte longitudinalmente e ad anello e quindi con minimo impatto sulla sezione frontale del motore. In genere tra un can e l'altro vi sono tubi di fiamma che collegano i singoli can, ciò al fine di uniformare termicamente il più possibile le singole camere. La struttura della fiamma è inoltre più facilmente controllabile in ciascun can, molto meglio che nella geometria di tipo annular, ove vi è una unica fiamma anulare. Strutturalmente è più resistente della soluzione annular e le operazioni di smontaggio dei liner dei singoli can non richiedono lo smontaggio di tutto il motore. Esempi costruttivi di queste soluzioni sono riportati nelle seguenti Figure 23 e 24.



Single can combustor. (Courtesy Brown Boveri Turbomachinery, Inc.)

Figura 23. Camera di combustione del tipo a singolo tubo (single *can type*).

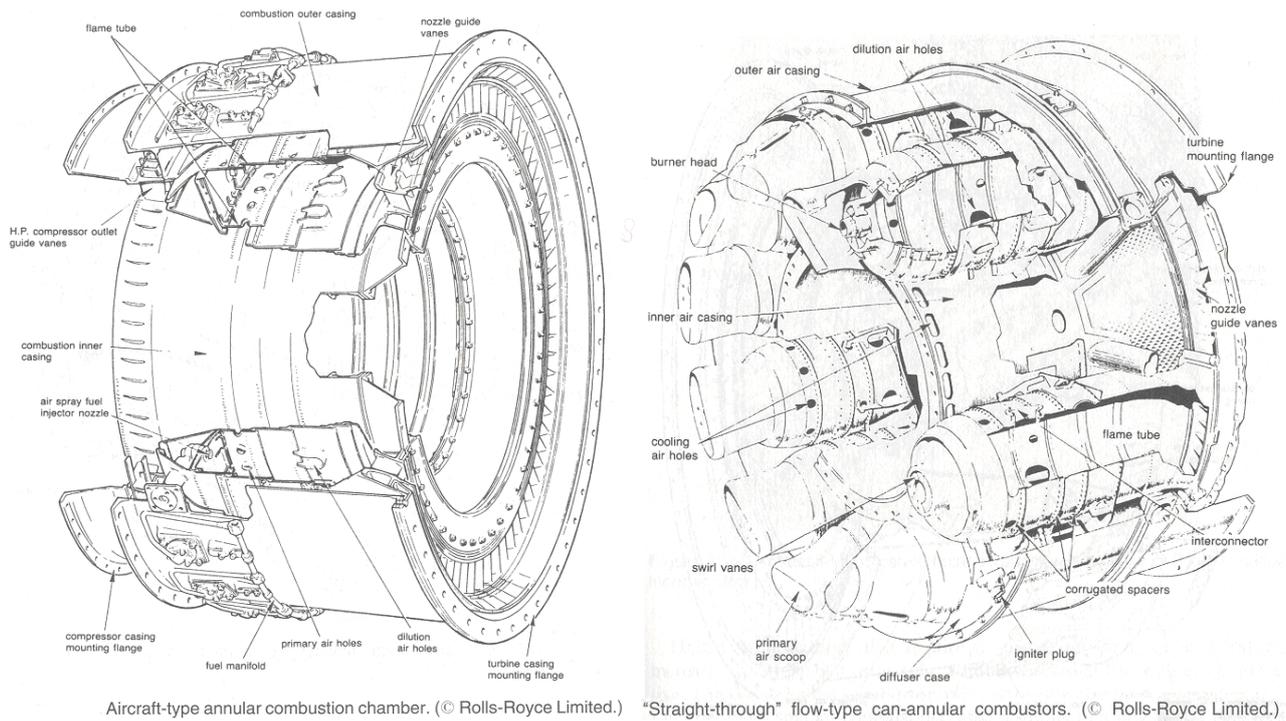


Figura 24. Camere di combustione per turbine a gas di tipo anulare (*annular*) e mista (*can-annular*).

## 6. EMISSIONI INQUINANTI

### 6.1. Cenni ai meccanismi di formazione del CO e degli NO<sub>x</sub> e del PM.

In questa sezione si analizzano in via molto semplificata, i processi di formazione degli inquinanti considerando in particolare CO, NO<sub>x</sub> e particolato.

Le principali tipologie di sistemi di combustione di interesse macchinistico sono le camere per motori a combustione interna e le camere per turbogas (a queste ultime sono poi assimilabili i bruciatori industriali per caldaie o generatori di vapore). Le due famiglie sono ben distinte: nei m.c.i il processo è estremamente veloce e discontinuo (il tutto deve risolversi in pochi millisecondi o frazioni) e molti fenomeni di cinetica chimica e di metastabilità sono determinanti; nei turbogas la combustione è di tipo stazionaria e i parametri più importanti sono la dosatura e la pressione di esercizio, mentre la variabile “tempo” è meno importante.

Prendendo ad esempio il caso dei motori a combustione interna, sperimentalmente allo scarico si rilevano andamenti di CO, HC e NO<sub>x</sub> del tipo mostrato in Figura 25.

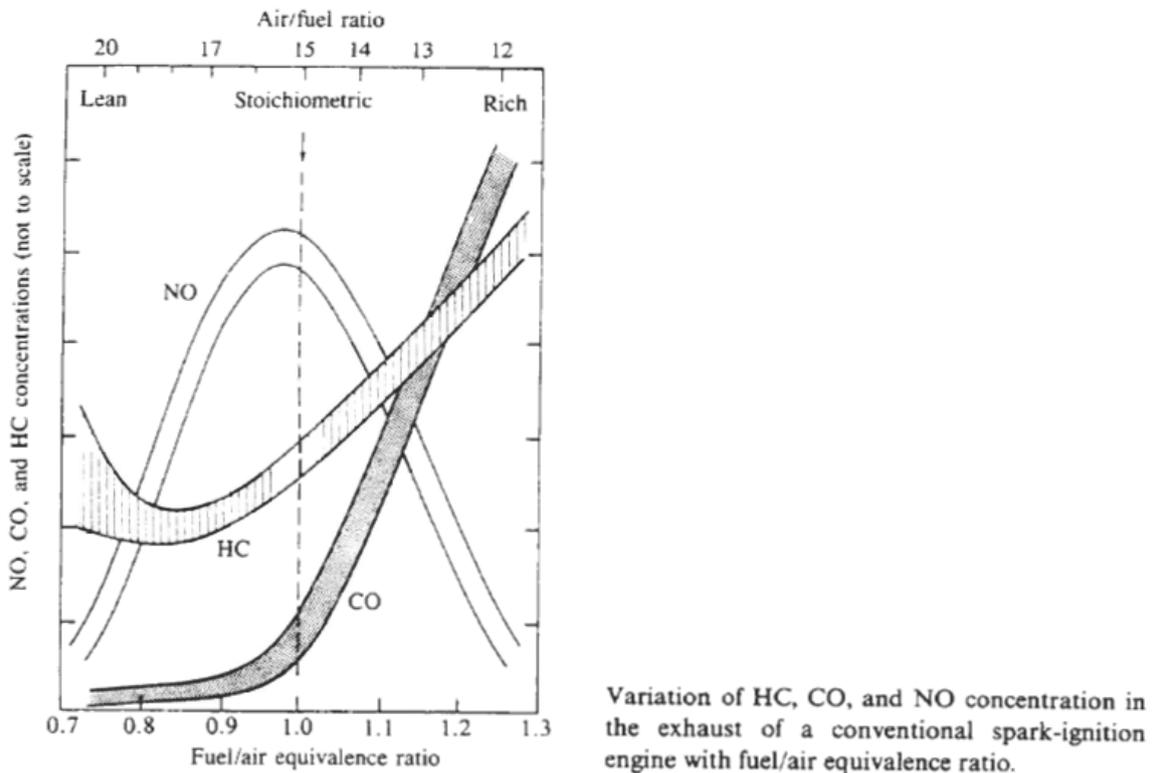
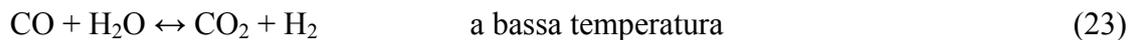
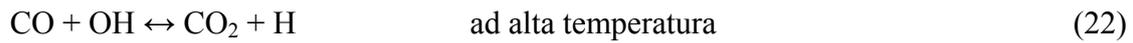


Figura 25. Concentrazione di prodotti inquinanti allo scarico di m.c.i..

#### Formazione CO

Il CO si forma per combustione incompleta o per dissociazione della CO<sub>2</sub>. In generale in presenza di miscele povere ( $\phi < 0.8$ ) la produzione di CO è regolata dalla cinetica chimica (combustione incompleta: la reazione non ha avuto il tempo, una sufficiente temperatura o pressione per completarsi), mentre con  $\phi > 0.8$  e  $T > 1800$  K è controllata dai fenomeni di dissociazione quali:



In cui la presenza di OH è effetto di:



La quantità di CO che si forma per dissociazione della  $\text{CO}_2$  è comunque trascurabile rispetto alla quota che si forma per combustione incompleta.

#### Cause di formazione del CO

- Velocità di reazione bassa in relazione al tempo di residenza che deve essere il più alto possibile per favorire il completamento della combustione.
- Raffreddamento dei prodotti della combustione sulle pareti della camera di combustione.
- Rapporto aria/combustibile: si forma CO con miscela troppo ricca (manca ossigeno), ma anche con miscela stechiometrica o leggermente povera (caso più frequente nelle applicazioni tecniche). In quest'ultimo caso si ha bassa temperatura e, se non si ha un tempo di residenza sufficientemente lungo, la reazione non si completa anche in eccesso di ossigeno.
- Altre cause che portano al non completamento della reazione sono:
  - o scarso miscelamento tra aria e combustibile (ad esempio per un non corretto funzionamento dell'iniettore);
  - o Bassa temperatura di ingresso nel combustore ( $T_{ic}$ ). Un aumento di  $T_{ic}$ , nel caso più frequente di  $\phi < 0.8$ , favorisce il completamento della reazione, mentre per  $\phi$  alti la formazione del CO.
  - o Bassa pressione di esercizio. Alte pressioni infatti spostano l'equilibrio  $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  verso la formazione di  $\text{CO}_2$ . L'effetto si riduce per alti valori di  $\phi$  miscela ricca).

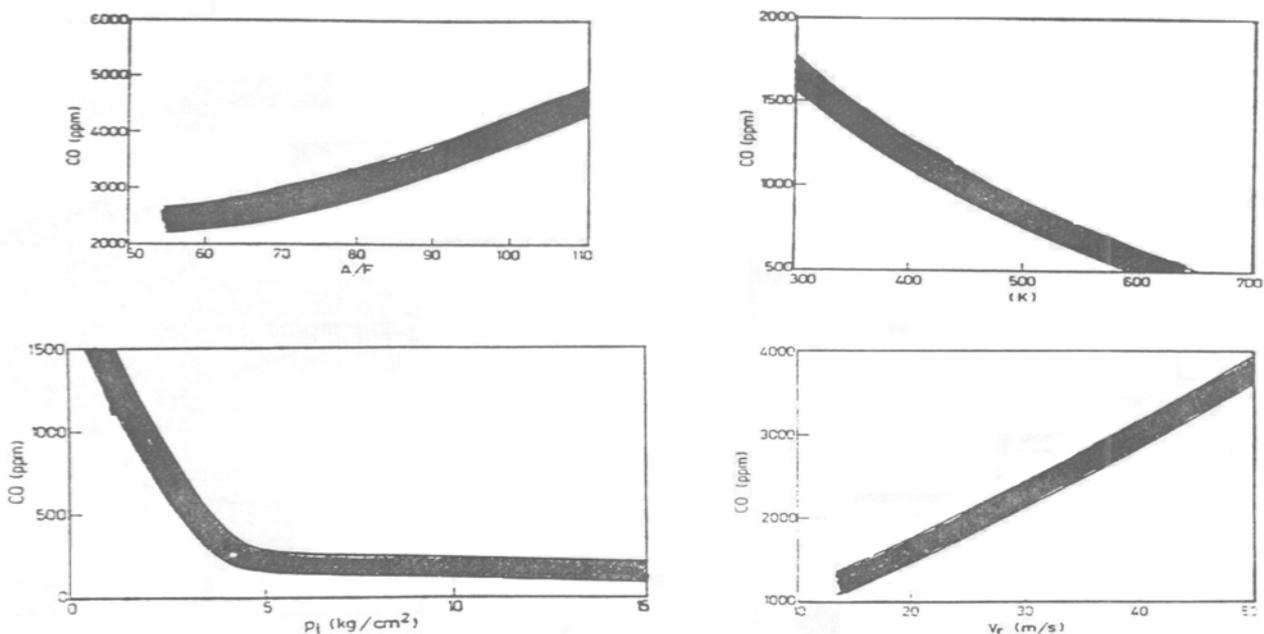


Figura 26-a. Andamenti delle emissioni di CO al variare alcuni parametri di combustione (dosatura miscela, temperatura aria in ingresso, pressione di iniezione – combustibile liquido –, velocità fiamma). Esempi tratto dal caso di combustori per turbine a gas.

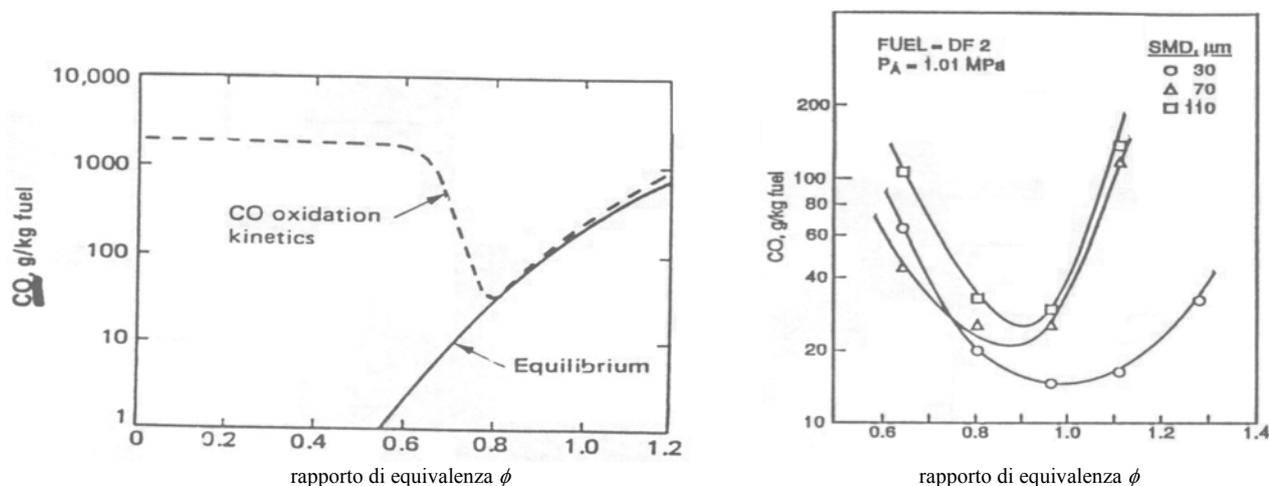


Figura 26-b. Andamenti delle emissioni di CO al variare altri parametri di combustione (dosatura miscela, diametro medio goccioline spray – combustibile liquido –).

Come si può osservare sia dalle precedenti Figure 25 e 26, la variabile che maggiormente influenza la formazione di CO è proprio la dosatura  $\phi$ . In generale per miscele ricche il CO cresce quasi linearmente con  $\phi$ , mentre per miscele magre, purché a temperature non troppo basse, la sua concentrazione si riduce di diversi ordini di grandezza.

L'ultimo grafico della serie mostrata in Figura 26, evidenzia la dipendenza della formazione di CO dal diametro delle goccioline di combustibile (nel caso di iniezione di combustibile liquido). Minore è il diametro, meno rilevante è la presenza di CO nei fumi.

### Formazione $NO_x$

Gli ossidi di azoto presenti in quantità maggiore sono NO e  $NO_2$ , irritanti per le vie respiratorie, che possono inoltre dare luogo reagendo con acque a sostanze acide. Di questi l'NO in genere può costituire sino al 98% del totale ed è quindi il composto principale.

Gli ossidi di azoto presenti nei gas di combustione sono classificati in *thermal*, *prompt* e *fuel*, a seconda della loro origine e processo di formazione. La Figura 27 mostra i singoli contributi al totale di  $NO_x$  prodotti da una generica combustione.

- *Thermal  $NO_x$* . I *thermal  $NO_x$*  sono i più significativi e si formano per riscaldamento di azoto ed ossigeno sia in fiamma che per riscaldamento esterno. Fino a temperature di 1200-1300°C la produzione dei thermal  $NO_x$  è confrontabile con quella dei prompt e dei fuel  $NO_x$ , mentre aumenta considerevolmente a temperature maggiori diventando la più significativa (vedi figura seguente). La formazione dei thermal  $NO_x$  può essere dunque ridotta diminuendo la temperatura di combustione.

- *Prompt  $NO_x$* . I *prompt  $NO_x$*  si formano con velocità molto elevata dalla reazione che avviene sul fronte di fiamma tra azoto, ossigeno ed i radicali carboniosi (prodotti intermedi della combustione) che si producono dal combustibile in fiamma. La presenza di questi ultimi è necessaria in quanto non si osservano prompt  $NO_x$  nei gas di combustione di combustibili che non contengono carbonio (ad esempio idrogeno), mentre non si osserva alcuna dipendenza dalla temperatura di fiamma.

- *Fuel NO<sub>x</sub>*. I *fuel NO<sub>x</sub>*, infine, si generano dalla conversione dell'azoto contenuto nella molecola del combustibile (combustibili liquidi). La velocità di formazione è circa pari a quella dei prompt NO<sub>x</sub> e, come questi, i *fuel NO<sub>x</sub>* non dipendono dalla temperatura di combustione.

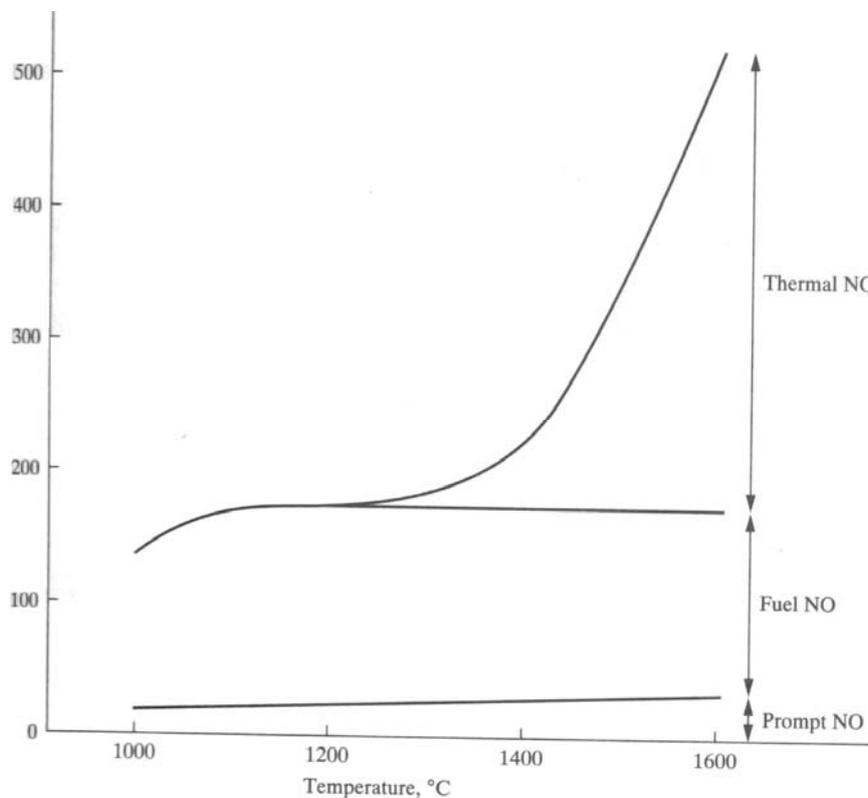


Figura 27. Tipico contributo delle tre specie alla formazione totale degli NO<sub>x</sub>.

Thermal NO<sub>x</sub> - Modello cinetico di Zeldovich. Le reazioni di equilibrio  $N_2+O_2\leftrightarrow 2NO$  e  $NO+0.5O_2\leftrightarrow NO_2$  avvengono in realtà attraverso passaggi intermedi che coinvolgono radicali liberi (O, N, OH, H) che si formano dagli equilibri:  $O_2\leftrightarrow 2O$ ,  $N_2+M\leftrightarrow 2N+M$  (dove M è la molecola di un qualunque altro gas la cui concentrazione non influenza l'equilibrio ma solo la velocità di reazione). In particolare Zeldovich assume che il radicale O reagisca con la molecola N<sub>2</sub> ed il radicale N con la molecola O<sub>2</sub> e con il radicale OH formare NO, secondo le reazioni:



I thermal NO<sub>x</sub> hanno un massimo di emissioni per un rapporto di equivalenza della miscela leggermente inferiore ad 1 (per il quale si hanno emissioni di CO minime) quindi in condizioni molto vicine a quelle stechiometriche (sia per combustibili liquidi che gassosi). Per questo in caso di fiamme diffuse non è possibile abbattere le emissioni di NO<sub>x</sub> oltre un certo limite, anche riducendo la temperatura, in quanto la fiamma diffusiva opera sul fronte di fiamma dove avviene la reazione in condizioni circa stechiometriche. Migliori risultati sono invece ottenibili utilizzando fiamme premiscelate e combustibili gassosi. I combustibili liquidi sono infatti peggiori in quanto le gocce iniettate tendono a reagire, anche in presenza di rapporti di equivalenza complessivamente bassi, nelle condizioni che più favoriscono la combustione e dunque vicine a quelle stechiometriche

causando picchi locali di temperatura. I limiti legislativi sono infatti superiori nel caso di utilizzo di combustibili liquidi.

Come mostrato in Figura 28, anche un aumento di pressione, come di temperatura, provoca un aumento di thermal  $\text{NO}_x$  in quanto la reazione essendo lenta è favorita dall'aumento di pressione.

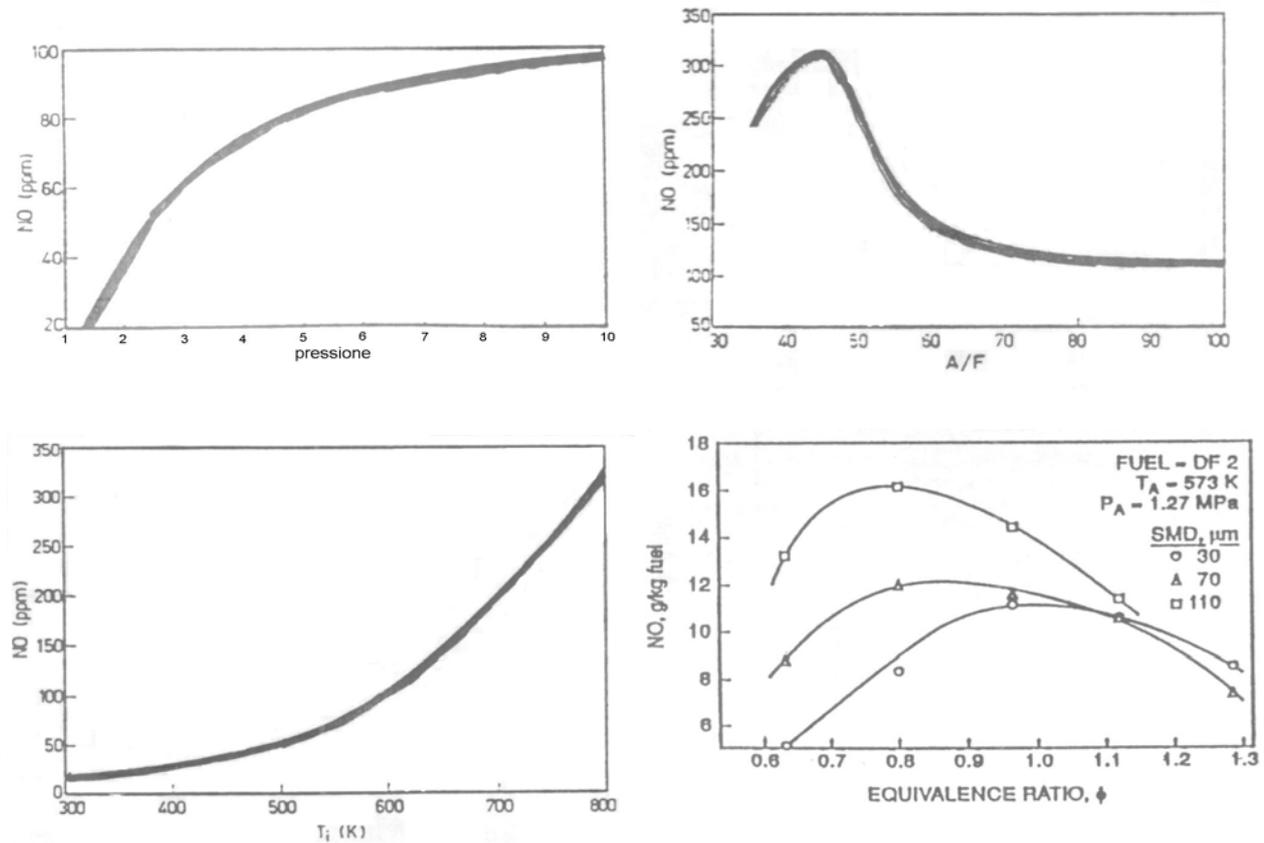


Figura 28. Thermal  $\text{NO}_x$  al variare dei principali parametri di combustione (valori tratti dal caso di combustori di turbine a gas).

Prompt  $\text{NO}_x$ . Durante la prima parte della combustione i radicali contenenti carbonio generatisi dal combustibile, reagiscono con l'azoto secondo la reazione:



L'azoto prodotto reagisce poi con l'ossigeno secondo eq. (27) ad incrementare la produzione di  $\text{NO}$ , mentre  $\text{HCN}$  reagisce in parte con  $\text{O}_2$  producendo  $\text{NO}$  ed il rimanente con  $\text{NO}$  dando  $\text{N}_2$ .

Fuel  $\text{NO}_x$ . Molti combustibili sia liquidi che gassosi contengono azoto in piccolissima quantità (solo alcuni carboni ed idrocarburi hanno un contenuto superiore al 2%) che contribuisce in minima parte alla presenza di  $\text{NO}_x$  nei gas di combustione. L'azoto presente genera in fiamma  $\text{HCN}$  che poi si converte in  $\text{NH}$  o  $\text{NH}_2$ . Questi reagiscono o con l'ossigeno producendo  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  o con  $\text{NO}$  generando  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  dipendentemente dal rapporto  $\text{NO}/\text{O}_2$  presente nella zona di fiamma. Tipicamente comunque il 20-50% dell'azoto presente nel combustibile si ritrova come  $\text{NO}_x$  nei gas di combustione.

In generale riassumendo, i fattori principali per la riduzione degli  $\text{NO}_x$  sono:

- il controllo della temperatura di combustione;
- l'eliminazione dei punti caldi all'interno della camera di combustione;
- la diminuzione del tempo di residenza.

Il controllo della temperatura in camera di combustione può avvenire tramite:

- l'utilizzo di miscele povere o ricche (provocano una riduzione della temperatura di fiamma);
- la diluizione della miscela aria-combustibile tramite iniezione di acqua o ricircolazione dei gas di scarico. Nel caso di iniezione di acqua si può avere in mancanza di sufficiente miscelazione con aria e combustibile, la comparsa di punti freddi dando luogo localmente ad elevate concentrazioni di CO. L'acqua iniettata deve essere trattata, per evitare fenomeni di corrosione, ed in misura pari al 2-3% della portata di combustibile. Si ottiene così la riduzione dei soli thermal NO<sub>x</sub> e quindi il metodo risulta più efficace se applicato a combustioni che avvengono ad elevate temperature e pressioni.

Per effettuare la ricircolazione dei gas di scarico è necessario il preventivo raffreddamento dei fumi prima dell'immissione in camera di combustione. Occorre un intercooler e devono essere usati combustibili puliti.

### Particolato

Il particolato (o fumo nero) è costituito da particelle di sostanza solida ad alto contenuto di carbonio (composizione: 97% C, 3% O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) e si forma nelle zone più ricche della fiamma nella combustione di combustibili liquidi e solidi (nel caso di combustibili gassosi si ha formazione quasi nulla). Queste sostanze scaricate nell'aria vengono inalate e trattenute dai polmoni, provocando danni fisiologici diretti e costituendo il veicolo di molte sostanze nocive il cui effetto non è ancora del tutto conosciuto.

La formazione di particolato è dovuta a cattivo miscelamento, all'esistenza di zone molto ricche di combustibile e ad alti valori della pressione di esercizio. All'aumentare della pressione aumenta la velocità di reazione e la combustione inizia quando lo spray non si è ancora sufficientemente diffuso. La presenza di particolato nei gas di combustione dipende inoltre da determinate proprietà del combustibile quali volatilità, viscosità (indispensabili per una buona iniezione in quanto agiscono sul diametro medio delle goccioline), struttura molecolare e contenuto di H<sub>2</sub> (al suo aumentare aumenta all'interno del combustibile il numero dei legami C-H che non danno origine alle molecole organiche caratteristiche del particolato).

## **7. BIBLIOGRAFIA**

1. J. B. Heywood, "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill, 1988.
2. G. Ferrari, "Motori a Combustione Interna", Il Capitello, 2001.
3. C. Caputo, "Gli Impianti Convertitori d'Energia", vol. I, Masson, 1997.
4. G. Bidini, S. Stecco, "Motori a Combustione Interna", Pitagora 1993.
5. M. P. Boyce, "Gas Turbine Engineering Handbook", Gulf Professional Publishing, 2001.
6. G. Cornetti, "Unità di Macchine", Il Capitello, 2005.
7. W. W. Bathie, "Fundamentals of Gas Turbines", John Wiley & Sons, 1996.