

Approfondimento 1:

Reforming: Processo petrolchimico mediante il quale si possono modificare le caratteristiche possedute da una frazione petrolifera mutandone la composizione. Inizialmente messo a punto per trasformare frazioni idrocarburiche a basso numero di ottano in benzine pregiate, il reforming è stato successivamente adottato per la sintesi o formulazione di idrocarburi aromatici. Il reforming si attua attraverso una serie di reazioni quali la deidrogenazione delle cicloparaffine (si produce così una notevole quantità di idrogeno che rappresenta una delle principali fonti di questo gas per l'industria chimica e petrolchimica), l'isomerizzazione delle paraffine, la ciclizzazione. Il reforming può essere termico (che sfrutta solo l'effetto della temperatura) o catalitico. La carica di alimentazione, costituita da oli leggeri, detti anche nafte (frazioni con punto di ebollizione tra 95 e 195°C), viene inviata in un reattore che contiene un catalizzatore di platino a circa 500°C. I prodotti di reazione vengono condensati e, dopo averne eliminato l'idrogeno e gli idrocarburi leggeri, vengono sottoposti a estrazione con solvente. La frazione aromatica (con rese del 70%) viene suddivisa mediante distillazione frazionata in benzene, toluene, xilene, mentre i componenti non aromatici vengono inviati al cracking termico in presenza di vapore. L'idrogeno ottenuto durante il reforming dalle cicloparaffine viene anche utilizzato per trasformare i composti contenenti zolfo, presenti nel greggio, in H₂S (acido solfidrico o idrogeno solforato) che poi viene facilmente separato.

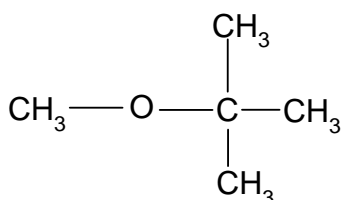
Approfondimento 2:

Benzina super (non più usata): conteneva $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (piombo tetraetile) che alla combustione dava per piroschissione radicali $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, che facilitavano la combustione, $+\text{Pb} + \text{PbO}$ (come particolato misto), molto pericoloso per la salute. Questa benzina è stata messa fuori produzione (normativa vigente) tranne piccole percentuali riservate alle Auto d'epoca. L'alternativa all'uso degli additivi al piombo per innalzare il numero di ottano della benzina, è quella di miscelare nella benzina quantità significative di sostanze organiche ad elevato numero di ottano, come gli alcoli o l'MtBE.

Nella Tabella viene riportato un elenco dei comuni additivi per benzina. Attualmente, la maggior parte della benzina in commercio negli Stati Uniti contiene quantità significative di BTX o di etanolo allo scopo di accrescerne il numero di ottano.

COMPOSTO	NUMERO DI OTTANO
Benzene	106
Toluene	118
<i>p</i> -Xilene	116
Metanolo	116
Etanolo	112
BTEX	116

Attualmente in Italia si usa la benzina verde, priva di piombo, che viene formulata mediante il processo di reforming catalitico e contiene circa il 33% di BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xileni, con < 1% benzene, brevetto AGIP) e gli additivi MtBE (Metil-terButilEtere), EtBE (Etil-terButilEtere):



MtBE è simile all'isooottano e dà a caldo radicali terbutile. E' entrato in produzione (ENI) nel 1973.

Per le vetture recenti diventa indispensabile l'uso della marmitta catalitica per abbattere i residui della combustione degli aromatici. In particolare, il benzene è un'inquinante pericoloso dato che, a

livelli elevati, è stato associato ad una aumentata incidenza della leucemia. Quindi i processi di reforming catalitici sono stati indirizzati a ridurre il tenore di benzene.

Uno svantaggio delle miscele al metanolo è rappresentato dal fatto che questo alcol è solubile solo per il 15% nella benzina, quantità superiori di metanolo formano un secondo strato invece di dissolversi. La presenza dell'acqua, come contaminante, determina questa indesiderata separazione di fase, anche in presenza di quantità inferiori di metanolo. La benzina è invece moderatamente solubile nel metanolo tanto che sono state collaudate miscele di combustibili all'85%. Miglior comportamento, anche per quel che riguarda gli inquinanti volatili prodotti, è presentato dall'uso dell'etanolo. Uno degli aspetti positivi offerti dai combustibili ossigenati, come gli alcol, è quello di causare un'emissione di inquinanti inferiore a quella legata all'uso della benzina pura o del carburante per motori diesel (gasolio), anche se verrebbe contrastata dall'aumento di CO e di aldeidi e di vapori di alcol immessi nell'aria. Comunque, esistono prove che l'uso dell'etanolo come additivo della benzina ha determinato un aumento degli inquinati organici volatili nell'aria delle città. L'etanolo, d'altro canto, risulta molto meno tossico rispetto al metanolo e alla benzina.

Un altro svantaggio degli alcoli è che essi producono meno energia della benzina (25% in meno) e quindi per percorrere la stessa distanza i serbatoi dei veicoli devono essere più voluminosi). Inoltre il metanolo non può essere impiegato per i comuni motori degli autoveicoli perché reagisce con alcune componenti del motore stesso e del serbatoio, causandone la corrosione. Gli alcol presentano anche alcuni vantaggi: come quello di non provocare un incendio esplosivo in caso di incidente.

I vantaggi derivanti dall'uso dell'MtBE, al posto dell'etanolo, per raggiungere i livelli richiesti di ossigeno nella benzina, sono legati al maggior numero di ottano dell'MtBE e al fatto che questo non evapora altrettanto rapidamente

Alcune benzine americane contengono oltre il 15% di MTBE, ma in Italia ed Europa si è al 5-6%.

Inoltre l'MtBE ha un odore sgradevole e produce maggiori inquinanti (aldeidi) della benzina.

TABELLA 1. IMPIEGHI ENERGETICI DEI PRINCIPALI DISTILLATI DEL GREGGIO

distillato	Impiego principale
GPL, benzine e gasolio Kerosene Gasolio, kerosene Oli combustibili	Energia meccanica per l'autotrazione Energia meccanica per gli aerei Riscaldamento domestico Energia per i motori navali produzione di energia elettrica nelle centrali termoelettriche

I principali derivati della distillazione del greggio sono, dai più leggeri ai più pesanti, il gas petrolifero liquefatto (GPL), le benzine, il kerosene, il gasolio, gli oli combustibili e i catrami, in gran parte impiegati come combustibili per produrre energia. Dai residui per distillazione sotto vuoto si possono ottenere altre frazioni di oli lubrificanti e olii combustibili (nafte pesanti) nonché paraffine e cere solide e infine bitumi per asfalti e uncoke (PET) da petrolio

Approfondimento 3

Nella tabella 2 sono riassunti i parametri di combustione dei principali combustibili liquidi derivati dal petrolio.

TABELLA 2. CARATTERISTICHE DEI PRINCIPALI COMBUSTIBILI DERIVATI DAL PETROLIO

	benzina	gasolio	Olio combustibile
Potere calorifero in kJ/kg (kcal/kg)	4,5 *10 ⁴ (10800)	4,5 *10 ⁴ (10700)	4,1 *10 ⁴ (9700)
Gas di combustione prodotto In m ³ /kg	12,22	12,20	11,28
CO ₂ + SO ₂ nei gas in %	13,1	13,6	14,3

Se consideriamo l'olio combustibile, possiamo osservare che il suo potere calorifico è abbastanza simile a quello dei carboni fossili (antracite e litantrace): la differenza si avvicina a un 10% a vantaggio dell'olio combustibile. Ciò significa che, a parità d'energia prodotta, useremo il 10% in meno di combustibile, vale a dire che la stessa quantità di energia potrà essere prodotta bruciando 1 kg di antracite oppure 0,9 kg di olio combustibile.

Nella tabella 3 sono elencati per paragone i principali combustibili solidi, carboni e legno da ardere e alcuni importanti parametri relativi a ognuno di essi.

TABELLA 3. CARATTERISTICHE DEI PRINCIPALI COMBUSTIBILI SOLIDI

	antracite	litantrace	lignite	torba	legno
Potere calorifico medio in kJ/kg (kcal/kg)	3,4 * 10 ⁴ (8200)	3,6 * 10 ⁴ (8500)	2,1*10 ⁴ (5000)	1,5 * 10 ⁴ (3650)	1,5 * 10 ⁴ (3600)
Anidride carbonica %	18,1	17,5	17,5	17	17,1
Ossido di zolfo e azoto%	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
Gas di combustione in m ³ /kg	8,0	7,0	6,0	4,8	4,6

I differenti carboni fossili si differenziano per la percentuale o tenore di carbonio, dovuto prevalentemente all'anzianità del fossile e conseguenti processi di grafitizzazione e mineralizzazione. Il carbone coke, propriamente detto è ottenuto per distillazione secca dei carboni fossili, da cui si ottengono anche sostanze aromatiche (naftaline, antracene, fenantrene e bitumi). Il coke da questi processi ha elevate proprietà meccaniche ed è usato negli altoforno per la preparazione della ghisa e acciaio.

Approfondimento 4:

Evoluzione dei motori a scoppio e abbattimento degli inquinanti.

L'iniezione, nei motori a combustione interna, è un sistema di alimentazione che prevede l'uso di iniettori per polverizzare e immettere il carburante nella camera di combustione dei cilindri. Tipica dei motori Diesel, ha trovato sempre maggior diffusione anche nei motori a benzina, a scapito dell'alimentazione a carburatore: l'iniezione assicura in qualsiasi condizione un'esatta dosatura del carburante e una sua distribuzione uniforme nei cilindri, con la conseguenza di ottimizzare il rendimento del motore e di ottenere potenze specifiche elevate, diminuendo nel contempo i consumi e le emissioni inquinanti.

L'iniezione nei motori a benzina. L'iniezione elettronica si avvale di elettroiniettori la cui apertura viene comandata da un generatore d'impulsi elettrici azionato dallo spinterogeno; la durata dell'apertura è regolata dalla pressione dell'aria nel collettore d'aspirazione e dalla velocità angolare del motore, valori trasformati in impulsi elettrici da idonei trasduttori collegati a una centralina elettronica che li elabora in tempo reale in funzione del regime d'esercizio del motore. Nei sistemi più semplici vi è un solo elettroiniettore posto nella parte superiore del collettore (*single - point*); i motori più sofisticati invece hanno un elettroiniettore affacciato a ogni singolo cilindro (*multi - point*). Al microcomputer della centralina giungono anche i segnali relativi al numero di giri, all'angolo di apertura della farfalla, alla portata d'aria, alla temperatura, pressione, potenza del motore; i dati vengono elaborati e tradotti in comandi per gli elettroiniettori che consentono di ottimizzare la resa del carburante. L'utilizzo di un turbo compressore dell'aria, spinto dai gas di scarico aumenta la potenza del motore e quindi l'efficienza della spinta di propulsione.

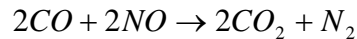
Approfondimento 5:

Catalizzatori.

Per abbattere gli inquinanti tutte le automobili con motore a benzina utilizzano dei sistemi catalitici per finire di bruciare residui di idrocarburi o loro prodotti di pirolisi insaturi (olefine) o parzialmente ossidati (aldeidi, monossido di carbonio CO) e ridurre la concentrazione degli ossidi di azoto NO_x (miscela al 90-95% di monossido NO e al 5-10% di biossido NO₂ con tracce di N₂O₃ e altri ossidi), che si formano dall'eccesso di aria ad alta temperatura.

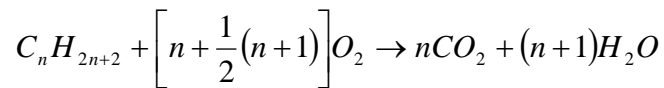
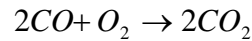
Il sistema catalitico è definito a "3 vie" perché deve abbattere contemporaneamente 3 classi di inquinanti con reattività e proprietà differenti: idrocarburi, CO, NO_x. Esso era costituito inizialmente da metalli pesanti Rodio (Rh), Platino (Pt) e Palladio (Pd) dispersi in una matrice di

Al₂O₃ supportato da un blocco di ceramica a “nido d’ape” per consentire il passaggio dei gas e dei fumi. L’Rh catalizza la reazione di riduzione degli NO_x:

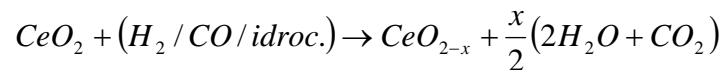


parallelamente vi è una reazione di parziale riduzione di NO a N₂O.

Pt e Pd catalizzano la reazione di ossidazione:



analoghe reazioni riguardano gli idrocarburi aromatici residui e quelli insaturi (olefine) formati per scissione a caldo con liberazione di idrogeno. Ciò è favorito da una stechiometria difettosa tra aria e combustibile. L’H₂ non bruciato nel motore e quello che si può formare nei gas caldi in uscita, per reazioni di CO e idrocarburi con il vapor d’acqua, deve essere eliminato con un ulteriore processo in cui ha una funzione attiva il biossido di Cerio (CeO₂) sia come catalizzatore che come reagente:



Il CeO₂ si rigenera quando la combustione funziona bene e riprende l’ossigeno a spese della CO₂ e H₂O. Il CeO₂ stabilizza anche la dispersione dei metalli pesanti nella matrice di Al₂O₃. Nelle macchine di modello più recente, oltre al sensore di O₂ (sonda lambda) che segnala alla centralina di controllo se la miscela aria/combustibile ha un giusto dosaggio, vi è un secondo sensore di O₂ in uscita che monitora l’efficienza del convertitore catalitico.

Il catalizzatore deve essere scaldato ad una certa temperatura perché raggiunga il massimo di efficienza. Quindi a freddo una parte degli idrocarburi incombusti o parzialmente ossidati o piroscissi vengono immessi nell’atmosfera. Non così gli ossidi di azoto che si producono in misura molto ridotta. Un buon catalizzatore ha una vita media ~ otto anni, garantito quattro.

Per evitare il cattivo funzionamento a freddo della marmitta catalitica, oggi la si posiziona molto vicino alla scocca: così i tempi di preriscaldamento passano da 2-3 min a pochi secondi per raggiungere la temperatura ottimale di funzionamento. Inoltre il CeO₂ è stato portato da 1-3% fino al 30-40% rispetto all’ Al₂O₃ o è stato sostituito da una lega con l’ossido di zirconio (CeO₂-ZrO₂). Infine si usano dei rapporti Aria/combustibile superiori a 15 (in moli di O₂ e di idrocarburi) che è l’optimum stechiometrico (miscela “magre”, tecnologia “Lean burning” o “Lean De NO_x”). In questo caso occorrono catalizzatori più efficienti per eliminare gli NO_x che si formano in percentuali molto più basse (ossidi di Ti, V, W.)