

Capitolo Ottavo

COMBUSTIBILI GASSOSI

I combustibili gassosi presentano rispetto ai combustibili liquidi, e soprattutto rispetto ai solidi, una serie di vantaggi che li rendono particolarmente pregiati. Per tale ragione accanto ai combustibili gassosi naturali si fa largo uso di prodotti artificiali, ottenuti attraverso la trasformazione in gas di combustibili solidi e liquidi.

Fra i principali vantaggi ricordiamo i seguenti. I combustibili gassosi bruciano con facilità e completamente con il quantitativo di aria teorica, o al massimo con un piccolissimo eccesso, mentre per ottenere lo stesso risultato con i liquidi, e peggio con i solidi, occorre impiegare un notevole eccesso di aria. I combustibili gassosi bruciano in modo completo senza lasciare ceneri e incombusti. Le operazioni di trasporto e distribuzione sono molto più facili e i dispositivi di combustione sono assai più semplici. Nel caso di combustibili gassosi è sempre possibile preriscaldare l'aria e, ove non siano presenti composti decomponibili, anche il combustibile stesso.

Gas naturale.

Prendono questo nome le miscele gassose combustibili reperibili in natura per emanazione spontanea o per trivellazione. La composizione chimica è assai variabile, passando da miscele costituite prevalentemente da prodotti inerti (anidride carbonica) ad altre formate quasi esclusivamente da gas combustibili, in genere idrocarburi leggeri. Secondo una definizione più ristretta il termine gas naturale andrebbe limitato alle miscele costituite prevalentemente da metano ed etano.

In tabella 8.1 è riportata a titolo indicativo la composizione media di alcuni gas naturali provenienti da giacimenti italiani e stranieri. Il potere calorifico varia con la composizione. Per i gas poveri di inerti è assai elevato e prossimo a quello del metano.

Tabella 8.1 - Composizione media di gas naturali di diversa origine (percentuali in volume).

Giacimento	Metano	Etano	Propano	Butani	Idrocarburi superiori	Anidride carbonica	Idrogeno solforato	Azoto	Elio
Ravenna	99,5	0,1	—	—	—	tracce	—	0,4	—
Cortemaggiore	93,3	4,1	1,3	0,6	0,4	tracce	—	0,3	—
Ferrandina	88,2	3,1	0,8	0,2	0,1	4,1	1,3	2,2	—
Lacq (Francia)	70,0	3,0	1,4	0,6	—	10,0	15,0	—	—
Groninga (Olanda)	81,3	2,9	0,4	0,1	0,1	0,8	—	14,4	—
Cliffside (Texas)	65,8	3,8	1,7	0,8	0,5	—	—	25,6	1,8
Baku (URSS)	94,0	3,3	—	—	—	2,2	—	0,5	—

I trattamenti che deve subire il gas naturale prima di essere immesso al consumo sono variabili a seconda della composizione. Nel caso di un gas costituito prevalentemente da metano con poche unità per cento di inerti è sufficiente una decompressione a bocca di pozzo per passarlo ai metanodotti. In altri casi si procede all'allontanamento del *vapor d'acqua*, dell'*anidride carbonica*, del *solfo di idrogeno* e degli *idrocarburi superiori liquidi o facilmente liquefacibili*.

L'eliminazione del vapor d'acqua è necessaria perché con il raffreddamento o la compressione il vapore potrebbe condensare in acqua liquida o solida o dare origine ad idrati solidi degli idrocarburi. La presenza di acqua liquida accelera i fenomeni di corrosione, mentre i prodotti solidi possono otturare o ridurre la sezione delle tubazioni e ostacolare il funzionamento delle valvole. Per ragioni analoghe, possibile formazione di fasi liquide nelle zone più fredde delle tubazioni, vanno eliminati gli idrocarburi condensabili (*degasolinaggio*), senza contare che essi costituiscono anche un prodotto di notevole valore economico. Il solfo di idrogeno deve essere allontanato per le solite ragioni comuni a tutti i combustibili, l'anidride carbonica perché costituisce un diluente e può facilitare i fenomeni di corrosione delle tubazioni.

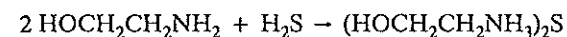
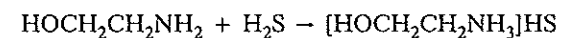
Delle operazioni di purificazione la più importante è quella che porta all'allontanamento del solfo di idrogeno ed è la sola su cui ci intratterremo, perché rappresenta un'esigenza comune a molti altri gas combustibili, anche ottenuti artificialmente.

Per la desolfurazione sono stati proposti ed attuati diversi processi e si potrà scegliere l'uno o l'altro a seconda della quantità di gas da trattare, della concentrazione originale del solfo di idrogeno, del grado di purificazione che si vuole raggiungere.

Quando i volumi di gas da depurare sono molto ingenti e la concentrazione dell' H_2S piuttosto elevata il metodo migliore è probabilmente quello dell'assorbimento con soluzioni acquose (10-20%) di *monoetanol* e *dietanolamina*: $HOCH_2 \cdot CH_2NH_2$ e $(HOCH_2CH_2)_2NH$.

Più comunemente si adopera la monoetanolamina che ha il vantaggio di essere più basica e quindi di reagire più facilmente con il solfo di idrogeno e di presentare un minor peso equivalente, quindi di assorbire a parità di peso maggiori quantità di H_2S ; il suo inconveniente principale è costituito dalla tensione di vapore relativamente elevata che è causa di perdite per evaporazione e dal fatto che può reagire con il solfo di carbonile COS eventualmente presente nel gas da depurare dando origine a composti stabili, dai quali non la si può più rigenerare.

Con il solfo di idrogeno la monoetanolamina reagisce formando composti di tipo salino



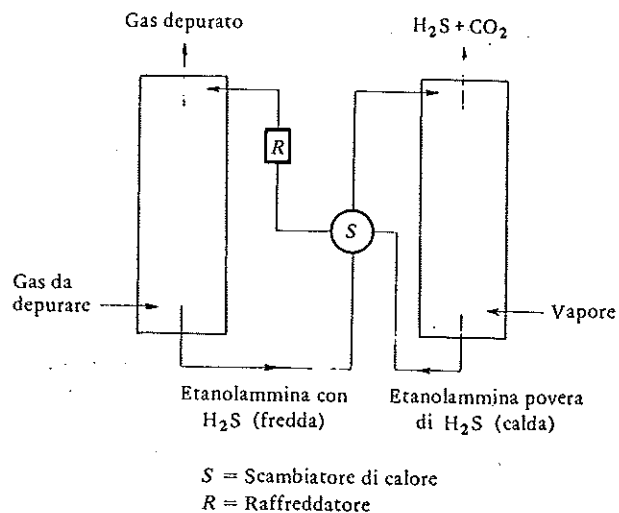


Fig. 8.1 - Schema di impianto di desolforazione del gas naturale con etanolamina.

Gli equilibri sono fortemente spostati a destra a temperatura bassa, a sinistra a temperatura elevata, così quando il gas da depurare viene in contatto a freddo con soluzioni di etanolamina il solfuro di idrogeno è assorbito totalmente, riscaldando poi la soluzione verso i 100 °C l'H₂S viene espulso e si rigenera l'ammina.

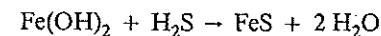
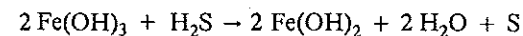
Il processo è schematizzato in fig. 8.1. Si hanno due torri di assorbimento: nella prima il gas da depurare che sale dal basso incontra la soluzione fredda ed esce dall'alto della torre privo di H₂S; la soluzione di etanolamina ricca di solfuro di idrogeno viene fatta passare attraverso una serie di scambiatori di calore e fatta piovere dall'alto della seconda torre dove viene investita da un getto di vapore surriscaldato. Il solfuro di idrogeno messo in libertà può essere ricuperato e utilizzato come fonte di zolfo. Ricordiamo che negli ultimi anni la Francia utilizzando l'H₂S ricuperato dai suoi giacimenti di gas naturale è divenuta uno dei maggiori produttori europei di zolfo.

Poiché l'anidride carbonica ha anch'essa proprietà acide gli impianti a etanolamine del tipo sopra descritto eliminano, contemporaneamente all' H₂S, anche questa seconda impurezza.

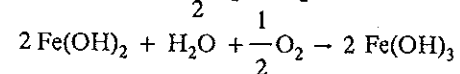
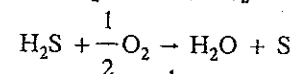
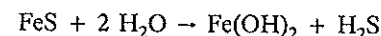
Se la percentuale di solfuro di idrogeno nel gas da purificare non è molto grande e si vuole ottenere una depurazione molto spinta e se d'altra parte il volume di gas da trattare non è eccessivamente elevato (è questo più il caso degli impianti che producono gas di città per distillazione del litantrace o per gassifi-

cazione di derivati petroliferi) si può ricorrere anche a processi di assorbimento a secco, utilizzando le cosiddette *masse Laming*, costituite da idrossido ferrico di fresco precipitato, mantenuto umido e mescolato con segatura. Il materiale assorbente è disposto su graticci in grosse camere nelle quali si fa passare il gas da depurare.

Il solfuro di idrogeno possiede contemporaneamente proprietà riducenti e proprietà acide, a contatto con l'idrossido ferrico può dare di conseguenza le seguenti reazioni



Le masse Laming esaurite si rigenerano mettendole a contatto con aria umida. Avvengono le reazioni inverse di idrolisi e di ossidazione



Si ripristina così l'idrossido ferrico di partenza, mentre lo zolfo rimane bloccato allo stato elementare.

In taluni casi la rigenerazione viene provocata mescolando piccole quantità di aria (in proporzioni ovviamente di gran lunga inferiori a quelle necessarie per raggiungere i limiti di infiammabilità) con il gas prima di portarlo a contatto con le masse Laming; in questo modo le reazioni di fissazione dello zolfo e di ripristino dell'idrossido ferrico hanno luogo contemporaneamente.

La massa depurante può trattenere sino al 40% del proprio peso di zolfo. Questo può poi essere estratto con un solvente; oppure si può procedere ad un arrostitimento per produrre anidride solforosa.

...ano questo nome i combustibili gassosi artificiali ottenuti dalla gassificazione di combustibili solidi, di regola del coke. Essi sono rappresentati fondamentalmente da un miscuglio d'aria, dal gas d'acqua e dal gas di città.

I processi di gassificazione dei combustibili solidi, che avevano perso una parte della loro importanza a causa della disponibilità, almeno in alcuni paesi, di gas naturale e dell'impiego di gas di città, hanno visto nella gassificazione dei derivati petroliferi un nuovo campo di applicazione. Negli ultimi anni un...

olare sviluppo hanno assunto le ricerche aventi per obiettivo l'ottenimento di gas ad alto contenuto di metano, e quindi a elevato potere calorifico, da utilizzare come sostituti del gas naturale. In questo campo però si è ancora fermato allo stadio sperimentale o degli impianti pilota.

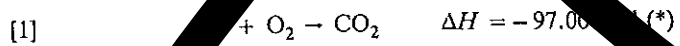
Gas d'aria

Il gas d'aria viene ottenuto inviando una corrente di aria sul carbone coke mantenuto a temperatura elevata, in modo da ottenere una combustione parziale con formazione finale di ossido di carbonio. Gli apparecchi nei quali avviene la gassificazione prendono il nome di *gasogeni*.

Un gasogeno per la produzione di gas d'aria (fig. 8.2) è costituito da una camera cilindrica di lamiera di acciaio, rivestita internamente di refrattario (siliceo o silicoalluminoso), dell'altezza di 3-5 metri e di diametro di un paio di metri. Nella parte inferiore è montata una griglia conica la cui asse è leggermente eccentrico rispetto a quello del gasogeno e che è mantenuta in lenta rotazione (2-3 giri all'ora). Sopra la griglia è disposto uno strato di coke dell'altezza di 1,5-2 metri, la pezzatura è di 2-5 cm. Il coke viene caricato dall'alto mediante una tramoggia a doppio cono che rende possibile l'introduzione del combustibile senza che vi sia entrata o fuoriuscita d'aria.

Alcuni gasogeni sono a *camera d'acqua*, cioè la zona centrale è priva di rivestimento refrattario ed è costituita da una specie di caldaia anulare nella quale si fa circolare acqua che raffredda la parete metallica trasformandosi in vapore.

Sotto la griglia viene insufflata aria a una sovrappressione di 0,2-0,4 metri di acqua. L'innesco della reazione di combustione viene ottenuto bruciando uno stoppaccio imbevuto di petrolio. Nei primi 20 o 30 cm sopra la griglia avviene fundamentalmente la reazione di combustione completa del carbonio da parte dell'ossigeno dell'aria



A causa dell'esotermicità della reazione in questa zona si è raggiunta la temperatura massima che si aggira sui 1200-1250 °C.

(*) Il ΔH di questa reazione varia, ma di poco, al variare della temperatura ed è influenzato notevolmente in base allo stato fisico del carbonio. Valori precisi possono essere stabiliti solo se la forma cristallina è esattamente definita, così per la combustione del carbonio grafite a 25 °C il ΔH è pari a -94.000 calorie. Per il carbonio semiamorfo, quale quello contenuto nei coke, si adotta il valore approssimato di -97.000 calorie riportato sopra. Resta inteso che per tutte le reazioni che partecipano al coke, di cui si tratta in questo capitolo, i valori del ΔH saranno sempre riferiti al carbonio semiamorfo.

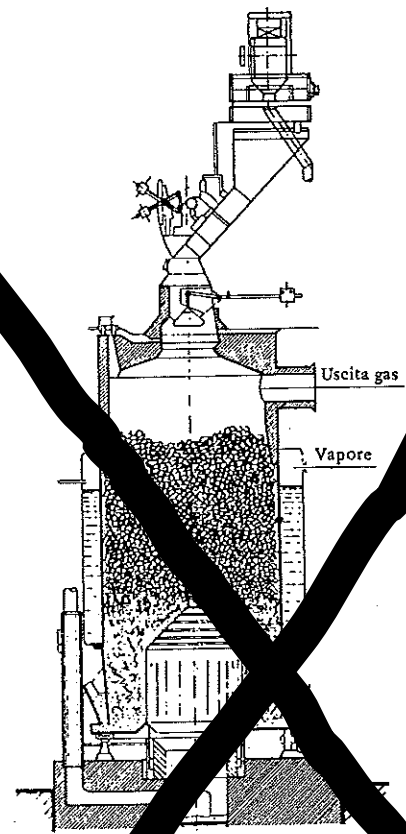
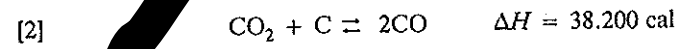


Fig. 8.2 - Gasogeno a camera d'acqua per la produzione di gas d'aria.

L'anidride carbonica formata si passa poi attraverso lo strato di coke rovente soprastante e reagisce a sua volta con il carbonio secondo il cosiddetto equilibrio di Boudouard



Si tratta di un equilibrio eterogeneo poiché abbiamo la presenza di due fasi diverse, una solida, il carbonio, e l'altra gassosa, la miscela di CO e CO₂. I componenti chimici indipendenti sono due: carbonio ed ossigeno; i fattori fisici

influenzano la posizione dell'equilibrio pure due: temperatura e pressione. Il grado di varianza, calcolato applicando la regola delle fasi (*) $V = n + 2 - \phi$, risulta $V = 2 + 2 - 2 = 2$. Questo significa che delle tre variabili, temperatura, pressione, composizione della fase gassosa, due possono essere fissate a piacere, sia pure entro certi limiti, ma fatto questo, la terza rimane univocamente definita. In altre parole ad una certa temperatura e a una certa pressione corrisponde un valore ben definito della composizione della fase gassosa di equilibrio, come visibile nel grafico di fig. 8.3.

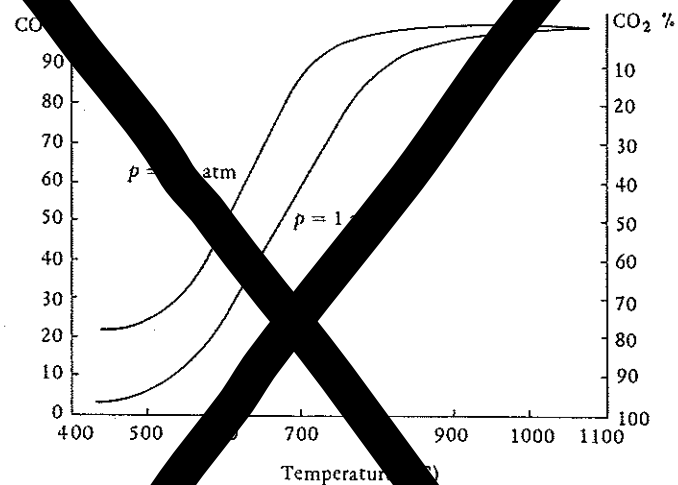
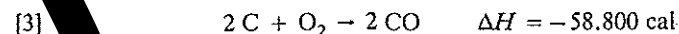


Fig. 8.3 - Composizione della fase gassosa in equilibrio con carbonio solido secondo la reazione $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$.

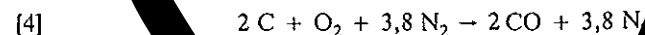
Nel gasogeno la pressione totale è molto vicina ad 1 atmosfera; quella che conta dal punto di vista dell'equilibrio di Boudouard è però la somma delle pressioni parziali di CO e CO₂, il cui valore, a causa della presenza di forti quantità di vapore che funge da diluente, non supera le 0,3-0,4 atmosfere. In queste condizioni è sufficiente una temperatura di circa 900 °C perché l'equilibrio di Boudouard sia spostato in modo praticamente completo verso destra, e tale temperatura è ampiamente raggiunta nella quasi totalità della massa del coke. Possiamo dunque ammettere, almeno in prima approssimazione, che le due

(*) Per alcuni richiami sulla regola delle fasi, già studiata nel corso di Chimica, si veda il capitolo sui diagrammi di stato.

reazioni [1] e [2] avvengano successivamente e in modo completo e scrivere, in bilancio complessivo dei fenomeni chimici che hanno luogo in un gasogeno alimentato con aria, la reazione somma



Tenendo presente questa reazione è facile calcolare la composizione che teoricamente dovrebbe assumere il gas d'aria. Essendo stata insufficiente l'aria invece di ossigeno puro, per ogni molecola di O₂ saranno presenti 3,8 molecole di N₂. La reazione può essere riscritta



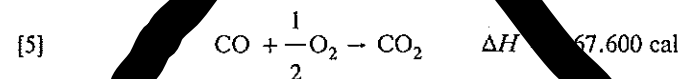
e la composizione del gas sarà data da

$$\frac{2}{5,8} = 34,1\% \text{ di CO} ; \quad \frac{3,8}{5,8} = 65,9\% \text{ di N}_2$$

In pratica a causa dell'elevata velocità di passaggio del gas attraverso lo strato di coke le condizioni di equilibrio non vengono mai perfettamente raggiunte e nel gas d'aria sono sempre ancora presenti 2-3 unità per cento di anidride carbonica.

Il gas d'aria e il gas misto di cui parleremo in seguito, possono essere prodotti anche utilizzando tecniche di letto fluido, simili a quella di cui si è parlato a proposito del cracking catalitico. Nei gasogeni non esistono griglie, ma il carbone da gassificare viene introdotto sotto forma di particelle di 1-8 mm di diametro che sono mantenute in sospensione dai gas. Con i processi a letto fluido vi è molto maggior libertà nella scelta del tipo di carbone da gassificare, potendosi usare anche carboni fini o che abbiano tendenza a rigonfiare e ad agglomerarsi sotto l'effetto del riscaldamento.

Per calcolare il potere calorifico del gas d'aria si tenga presente la reazione di combustione dell'ossido di carbonio.



Il potere calorifico, in un caso come questo non c'è distinzione fra superiore ed inferiore, dell'ossido di carbonio puro vale $67.600 : 22,4 = 3020 \text{ kcal/Nm}^3$; quello del gas d'aria che contiene meno di un terzo di CO, vale un potenza di 1000 kcal/Nm³, valore assai basso sia in confronto con il gas naturale sia di altri combustibili gassosi artificiali.

Vediamo ora qual è il rendimento termico della gassificazione a gas d'aria.

rendimento termico di un processo di gassificazione si intende il rapporto tra la quantità di calore ottenibile bruciando il gas e quella che si sarebbe ottenuta bruciando direttamente il combustibile solido che gli ha dato origine.

Per il caso del gas d'aria il calcolo è facilmente effettuabile considerando la reazione e il bilancio teorico complessivo del processo. Dalla si vede che da ogni grammo di carbonio si origina una mole di CO. Il rendimento termico sarà dunque uguale al rapporto dei ΔH (cambiati di segno) delle reazioni [5] ed [1].

$$\frac{67.600}{100.000} = 0,676$$

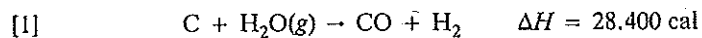
$$= 0,676$$

Solo dunque il 70% del calore ottenibile bruciando direttamente il coke viene recuperato bruciando il gas d'aria. In pratica anche un po' meno a causa della presenza della piccola percentuale di cenere residua. In realtà non tutto il rimanente calore è da considerare perduto; il gas d'aria esce dal gasogeno a 850-900 °C e di conseguenza ne trattiene una parte sotto forma di calore sensibile di preriscaldamento, pienamente recuperabile se esso è inviato subito alla combustione. È sempre però ciò è possibile in quanto il gas trascina con sé quantità notevoli di polvere di carbone e per talune utilizzazioni è necessario sottoporlo a trattamenti di abbattimento delle polveri, che comportano sempre necessariamente una diminuzione della temperatura.

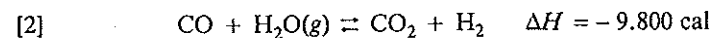
Gas d'acqua.

Il gas d'acqua viene ottenuto insufflando, in gasogeni simili a quello in precedenza descritto per il gas d'aria, vapor d'acqua su carbone rovente.

La reazione fondamentale è la seguente



Si può considerare quella sopra scritta come l'unica reazione che avvenga direttamente fra carbonio e vapor d'acqua. Ossido di carbonio ed acqua vapore possono viceversa reagire fra loro secondo la reazione di equilibrio

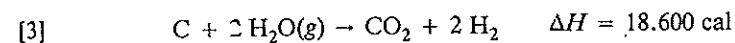


L'equilibrio non è influenzato dalla pressione; trattandosi però di una reazione esotermica esso sarà tanto più spostato verso destra quanto minore è la temperatura (vedi i valori della costante di equilibrio riportati in tabella 8.2). Se

Tabella 8.2 - Costanti di equilibrio della reazione $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$.

Temperatura °C	$K_c = K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$
400	12,15
500	5,09
600	2,65
700	1,60
800	1,07
900	0,78
1000	0,60

questa è sufficientemente bassa le due reazioni hanno luogo consecutivamente ed è come se avvenisse la reazione somma delle due



È dunque sotto questo punto di vista giustificata l'affermazione che a temperature elevate (> 900 °C) il carbonio reagisce con il vapor d'acqua secondo la reazione [1], a temperature più basse (< 800 °C) secondo la reazione [3].

Delle due reazioni è più conveniente avvenga la prima poiché in questo caso tutto il gas prodotto è combustibile, mentre nell'altro lo è solo per due terzi. Per di più idrogeno e ossido di carbonio hanno praticamente lo stesso potere calorifico superiore (3050 e 3020 kcal/Nm³, rispettivamente), ma dal punto di vista del potere calorifico inferiore, che è quello che più interessa in pratica, l'ossido di carbonio è decisamente preferibile (3020 kcal/Nm³ contro 2570 per l'idrogeno).

Le reazioni [1] e [3] sono entrambe endotermiche, nei processi di preparazione del gas d'acqua bisogna dunque fornire in qualche modo calore al gasogeno. Poiché non è praticamente attuabile una trasmissione di calore attraverso le pareti rivestite di refrattario si ricorre a un procedimento discontinuo, alternando fasi in cui nel gasogeno viene insufflato vapore ad altre in cui si insuffla aria, con combustione più o meno completa del carbonio e conseguente sviluppo di calore.

Un impianto tipico di produzione del gas d'acqua è schematizzato in figura 8.4. Esso è costituito fondamentalmente da un gasogeno di tipo analogo a quello già descritto per il gas d'aria; di un recuperatore di calore, cioè di una o più camere riempite di mattoni refrattari disposti in modo tale che i gas siano co-

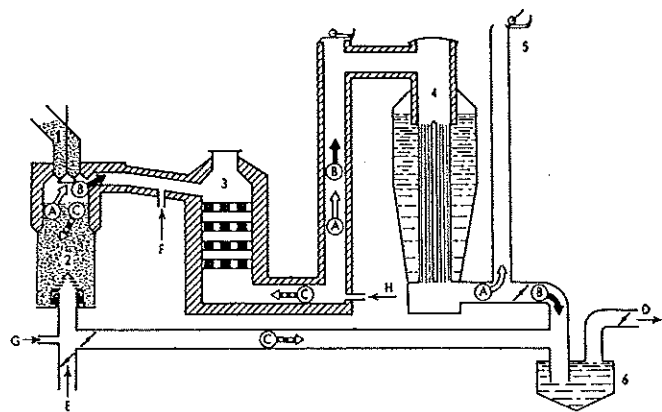


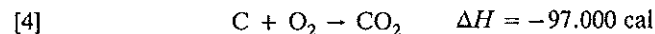
Fig. 8.4 - Schema di impianto per la produzione di gas d'acqua.

1. Tramoggia di carico; 2. Gasogeno; 3. Ricuperatore di calore; 4. Caldaia; 5. Camino; 6. Guardia idraulica; A. Percorso dei gas nella fase 1; B. Percorso dei gas nella fase 2; C. Percorso dei gas nella fase 3; D. Uscita gas prodotto; E. Entrata aria nella fase 1; F. Entrata aria secondaria; G. Entrata vapore nella fase 2; H. Entrata vapore nella fase 3.

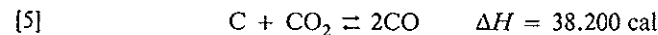
stretti a circolare nei loro interstizi cedendo o assorbendo da essi calore; di una caldaia tubolare per la produzione di vapore.

Il processo consiste di quattro fasi successive: 1) Soffiaggio di aria; 2) Soffiaggio di vapore in corrente ascendente; 3) Soffiaggio di vapore in corrente discendente; 4) Fase di lavaggio.

Immaginiamo di trovarci al termine della fase 4. La temperatura del gasogeno e della massa di coke in esso contenuta è a questo punto relativamente bassa e incompatibile con l'ottenimento di un gas d'acqua ad elevato potere calorifico. Bisogna dunque fornire calore; ciò che si ottiene iniziando le operazioni della fase 1. Si insuffla aria fredda sotto la griglia, questa attraversando lo strato di coke dà luogo alla reazione



fortemente esotermica, che provoca un innalzamento della temperatura di tutta la massa. È impossibile però evitare che una parte dell'anidride carbonica formatasi in un primo tempo reagisca con il carbonio soprastante per dare ossido di carbonio secondo l'equilibrio di Boudouard



Dal gasogeno uscirà un gas che si trova a una temperatura di 850-950 °C e che contiene un 10-20% di CO, cioè con un potere calorifico di 300-600 kcal/Nm³ (percentuale di ossido di carbonio e temperatura vanno aumentando con il tempo trascorso dall'inizio della fase di soffiaggio). Mediante aggiunta di aria secondaria questo gas viene fatto bruciare nel recuperatore in cui cede una parte del calore sviluppato all'impilaggio di refrattario. I prodotti di combustione caldi sono fatti passare nella caldaia dove cedono una buona parte del loro calore sensibile producendo vapore e sono infine inviati al camino, cui giungono con una temperatura di 250-300 °C.

Si inizia a questo punto la fase 2. Sotto la griglia si insuffla vapor d'acqua. Questo attraversa la massa di coke molto calda e dà luogo fondamentalmente alla reazione [1], con produzione di gas d'acqua ad elevato potere calorifico. Il gas prodotto (non c'è ora più ovviamente afflusso di aria secondaria) passa attraverso il recuperatore di calore e attraverso la caldaia, con produzione di altro vapore, e viene poi raccolto, previa eventuale depolverizzazione, in un gasometro. Poiché le reazioni fra vapore e coke sono endotermiche la temperatura nel gasogeno diminuisce, in particolare nella zona subito sopra la griglia.

Si dà ora inizio alla fase 3. Si continua a insufflare vapore, ma esso viene immesso alla base del recuperatore di calore, entra così nel gasogeno dall'alto già preriscaldato a temperatura molto elevata e viene inizialmente a contatto con gli strati di coke superiori ancora caldi. Per un certo tempo ha ancora luogo la reazione [1], cui dopo un poco si sovrappone la reazione [3].

A questo punto la temperatura del gasogeno è scesa a valori troppo bassi e bisogna iniziare nuovamente il soffiaggio di aria. Occorre però prima procedere alla fase 4 di lavaggio o, come anche si dice, di purga, che consiste nell'insufflare di nuovo per qualche istante vapore al di sotto della griglia per liberare le zone basse del gasogeno da idrogeno e ossido di carbonio, i quali non possono essere posti a contatto a caldo con l'aria a causa del pericolo di esplosioni.

Negli impianti moderni l'intero ciclo dura 2,5-3 minuti, dei quali 30-40% per il soffiaggio dell'aria, 30-35% per l'insufflaggio di vapore dal basso, 25-30% per l'insufflaggio di vapore dall'alto e 4-5% per il lavaggio.

Il gas prodotto ha la composizione seguente: H₂ = 48-50%; CO = 38-42%; CO₂ = 5-7%; N₂ = 4-5%; CH₄ = 0,5-1%. Il potere calorifico superiore è di circa 2700 kcal/Nm³, l'inferiore è di circa 2450 kcal/Nm³.

Notiamo come per avere in un gasogeno a gas d'acqua il massimo rendimento possibile si dovrebbe realizzare durante il soffiaggio dell'aria l'ossidazione completa del carbonio ad anidride carbonica e durante l'insufflaggio del vapore la formazione solamente di ossido di carbonio e di idrogeno. Ciò non è in pratica possibile perché i due obiettivi sono incompatibili. Per realizzare la combustione più completa possibile si dovrebbe infatti avere uno strato di car-

La composizione del gas misto varia anche a seconda che si gassifichi coke o, come anche talvolta accade, antracite. Mediamente essa si aggira sui seguenti valori: CO = 25-28%; H₂ = 12-20%; CO₂ = 4-6%; CH₄ = 1-2%; N₂ = 45-55%. Potere calorifico superiore 1200-1650 kcal/Nm³; potere calorifico inferiore 1150-1550 kcal/Nm³.

Risultati migliori si ottengono conducendo la gassificazione con miscele ossigeno-vapore, invece che con aria-vapore. Si possono distinguere due tipi di processi, a seconda che la temperatura raggiunta nel gasogeno sia o no sufficiente a provocare la fusione almeno parziale (scorificazione) delle ceneri del carbone.

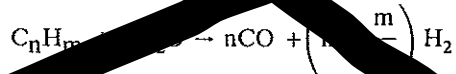
La composizione del gas ottenibile mediante gassificazione di coke con ossigeno e vapore è variabile, risultando di solito compresa entro i seguenti valori: CO = 35-55%; H₂ = 30-40%; CO₂ = 10-20%; CH₄ = 0,5-1,5%; N₂ = 1-3%; potere calorifico superiore 2400-2700 kcal/Nm³. La presenza dell'azoto è dovuta al fatto che si fa uso di ossigeno tecnico che contiene ancora qualche unità per cento di N₂. Operando in condizioni scorificanti, quindi a temperature più elevate, aumenta nel gas prodotto la percentuale di ossido di carbonio, che può arrivare sino al 70%, e diminuisce quella di anidride carbonica, che si riduce a poche unità per cento.

Le operazioni di gassificazione con ossigeno e vapore possono essere condotte anche sotto pressione di qualche decina di atmosfere, il che fa aumentare la percentuale di metano nel gas prodotto, con conseguente incremento del potere calorifico.

Gassificazione dei derivati petroliferi.

... ai combustibili solidi vengono oggi gassificate quantità notevoli di combustibili liquidi, principalmente allo scopo di ottenere un gas a potere calorifico relativamente elevato ($Q_s \approx 4.000 \text{ kcal/Nm}^3$), che possa essere distribuito come gas di città in sostituzione di quello ottenuto un tempo per distillazione dei litantraci grasse a lunga fiamma. Sono stati messi a punto vari procedimenti che permettono di utilizzare tutte le varie frazioni dei petroli, dagli oli residui sino ai distillati leggeri costituiti da idrocarburi a 4-10 atomi di carbonio, inutilizzabili come benzine a causa del loro basso numero ottano.

La gassificazione viene ottenuta facendo venire a contatto un derivato petrolifero con vapor d'acqua in presenza di un catalizzatore. Avvengono reazioni del tipo



accompagnate da un parziale cracking del combustibile liquido adoperato.

Le reazioni del tipo sopra scritto sono fortemente endotermiche, donde necessità di ricorrere a processi discontinui, e necessitano di un catalizzatore, che di solito è rappresentato da nichel metallico finemente suddiviso su un supporto refrattario, generalmente allumina. Una possibile disposizione dell'impianto è schematizzata in fig. 8.5.

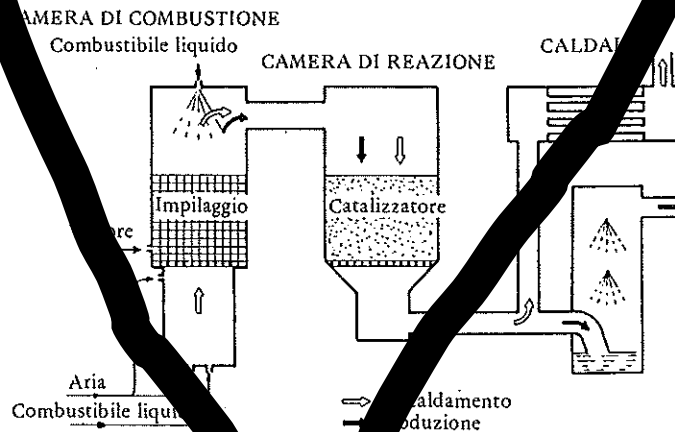


Fig. 8.5 - Schema di impianto per la gassificazione di combustibili liquidi.

Abbiamo due fasi fondamentali: una di riscaldamento dell'impianto e rigenerazione del catalizzatore e l'altra di produzione del gas, alternate da opportune fasi di lavaggio.

Nella prima fase si manda un forte eccesso di aria mescolata ad un po' di combustibile nella parte inferiore della camera di combustione. I prodotti di reazione passano attraverso l'impilaggio di refrattario cui cedono una parte del loro calore ed entrano nella camera di reazione, dove l'ossigeno in eccesso brucia i residui carboniosi e gli eventuali composti solforati depositatisi sul catalizzatore nelle fasi di produzione precedenti, innalzando così la temperatura della massa catalitica. Il gas combusti passa poi per la caldaia a bollire cui cedono gran parte del loro calore sensibile con produzione di vapore che vengono infine scaricati al camino.

A questo punto si fa un brevissimo spurgo con vapore per liberare dall'aria la zona inferiore e verrà insufflato il combustibile e si passa poi alla fase di produzione, durante la quale si introduce vapore attraverso l'impilaggio refrattario e il combustibile liquido polverizzato nel cunicolo di collegamento fra la camera di combustione e quella di reazione. Le due sostanze passano a contatto del catalizzatore dove avvengono le reazioni fra gli idrocarburi e il vapor d'acqua ed il

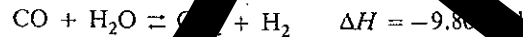
parziale cracking con deposito di carbonio sul catalizzatore, che viene così lavato. I prodotti di reazione vengono lavati in una torre a pioggia (scrubber) e poi raccolti in un gasometro. Segue poi una seconda fase di lavaggio con solo vapore che ha lo scopo di allontanare dall'impianto i gas combustibili in vista della successiva entrata dell'aria.

La composizione del gas ottenuto è variabile in funzione del tipo di combustibile liquido utilizzato e delle condizioni di operazione. Mediamente hanno le percentuali seguenti: H₂ 48-52%; CO 18-25%; CH₄ ed omologhi 12-15%; olefine 2-4%; C₂H₆ 4-6%; N₂ 4-6%. Potere calorifico superiore circa 3800 kcal/Nm³; potere calorifico inferiore circa 3400 kcal/Nm³.

Dovendo essere utilizzato come gas di città esso presenta l'inconveniente di contenere una percentuale elevata di ossido di carbonio che lo rende estremamente tossico e pericoloso.

L'ideale sarebbe togliere l'ossido di carbonio presente prima di immettere il gas alla distribuzione. Poiché ciò non è tecnicamente ed economicamente possibile ci si accontenta di portare la sua percentuale a valori molto bassi, dell'ordine di poche unità per cento, riducendo così al minimo la pericolosità.

Questo viene di solito ottenuto sottoponendo il gas a un trattamento di conversione dell'ossido di carbonio, che consiste nel farlo venire a contatto con vapor d'acqua alla temperatura di circa 200°C in presenza di un catalizzatore costituito da ossidi di ferro e di cromo. A questa temperatura la reazione di equilibrio del gas d'acqua



è spostata fortemente verso sinistra e gran parte dell'ossido di carbonio viene trasformato in anidride carbonica con contemporanea formazione di idrogeno.

All'uscita dall'impianto di conversione la percentuale di CO nel gas è dell'ordine del 3-4%. L'operazione comporta una diminuzione del potere calorifico, perché ogni molecola di CO è sostituita da una molecola di idrogeno che bruciando sviluppa una quantità di calore alquanto minore e per di più il calore complessivo del gas viene aumentato dalla presenza dell'anidride carbonica. In qualche caso perciò dopo la conversione è previsto un impianto di assorbimento del CO₂. In Italia si preferisce di solito aumentare il potere calorifico mediante l'aggiunta di una certa quantità di gas naturale, operazione che presenta anche il vantaggio di diminuire ulteriormente la percentuale di ossido di carbonio, che viene portata a valori inferiori al 3%, livello tale da offrire sufficienti garanzie di sicurezza.

Capitolo Nono

LUBRIFICANTI

I lubrificanti sono sostanze che vengono interposte tra superfici in movimento relativo per rendere minimo il contatto effettivo, riducendo il più possibile gli inconvenienti dovuti ai fenomeni di frizione e di attrito; in particolare essi sostituiscono all'attrito totale del sistema il proprio attrito interno o viscosità. Si possono avere lubrificanti liquidi, solidi, semisolidi ed anche gassosi. Noi ci occuperemo esclusivamente dei lubrificanti liquidi derivati dal petrolio, che sono i più importanti e largamente usati.

I due requisiti fondamentali dei lubrificanti sono rappresentati dalla *viscosità* e dalla *aderenza*, cioè dalla capacità di aderire alle superfici, generalmente metalliche, da lubrificare, formando su di esse un velo protettore. Questa proprietà è collegata alla presenza di gruppi a carattere polare, i quali, possedendo una notevole tendenza a legarsi coi metalli, trattengono le molecole del lubrificante sulla superficie. Nei lubrificanti derivati dal petrolio, che sono costituiti sostanzialmente da idrocarburi, questi gruppi polari mancano e qualora interessi avere una forte aderenza bisogna ricorrere all'aggiunta di speciali additivi.

La viscosità è definita dal coefficiente η che appare nella cosiddetta formula di Newton

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{\Delta x}$$

dove F è la forza di trascinamento (o di ritardo) che si esercita fra due superfici di area S , che si muovono con una velocità relativa Δv e si trovano ad una distanza Δx (*). Nel sistema CGS (ancora largamente usato in questo campo) l'unità di misura della viscosità è il *poise* (P), che corrisponde alla viscosità di

(*) I fluidi per i quali non vi è proporzionalità diretta tra forza e velocità vengono detti *non newtoniani*.