

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica

“Giulio Natta”



COKING DI RESIDUI PETROLIFERI E MODELLAZIONE DI MASSIMA DI UN REATTORE A LETTO FLUIDIZZATO

Relatore: Prof.sa. Ing. Giulia Luisa BOZZANO

Co-relatore: Chiar.mo Prof. Ing. Mario DENTE

Tesi di Laurea di:

Gianluca MACCARINI

Jacopo CEDRATI

Matr. n. 735364

Matr. n. 734597

Anno Accademico 2009-2010

SOMMARIO

Pag.

INTRODUZIONE

4

PARTE PRIMA

La raffineria

6

Il coking

9

PARTE SECONDA

Caratterizzazione della carica

14

Definizione degli pseudocomponenti

21

Definizione dello schema cinetico

28

PARTE TERZA

Il reattore (flexicoking)

45

Il modello

50

PARTE QUARTA

Conclusioni

63

Bibliografia

68

Riconoscimenti

INTRODUZIONE

In questa tesi viene ampliata ed approfondita la metodologia per la predizione delle reazioni coinvolte nella cinetica di pirolisi di residui petroliferi pesanti, ponendo particolare attenzione all'evoluzione delle specie aromatiche, che costituiscono la frazione di prodotto di maggiore interesse commerciale: le benzine.

I processi di pirolisi messi in opera nelle raffinerie coinvolgono un elevato numero di specie chimiche e da qui l'enorme livello di complessità nella modellazione di questi sistemi, che richiedono pertanto l'utilizzo di particolari procedure dette di "lumping" e "delumping" (**lump** v ~ to put or consider people or things together – OXFORD Advanced Learner's Dictionary 5th Edition, OXFORD UNIVERSITY PRESS).

Attraverso tali metodologie risulta possibile effettuare una trattazione semplificata di cinetiche chimiche complesse, senza perdere aderenza dalla fisica del problema.

Partendo dall'esperienza maturata nella creazione di VISPO[®] e di DECO[®], strumenti di calcolo messi a punto per la simulazione dei processi di "Visbreaking" e di "Delayed Coking" rispettivamente, è stato possibile modificare sia la distribuzione dei componenti sia lo schema cinetico per ottenere una migliore descrizione della decomposizione della frazione aromatica includente ora, oltre ai componenti aromatici, anche le olefine aromatiche.

A valle della messa a punto dello schema cinetico si è scelto di proporre una modellazione di massima dei reattori a letto fluidizzato in quanto unica alternativa commercialmente valida al processo di Delayed Coking, essendo quest'ultima la tecnologia da maggior tempo affermata.

Partendo dai tempi caratteristici del processo di Delayed Coking si è proceduto, attraverso l'utilizzo di una macrocinetica, alla modellazione dei fenomeni che avvengono attorno al granulo termovettore (indipendentemente dal materiale di cui esso sia costituito: sabbia o coke), al fine di ottenere l'evoluzione temporale del parametro operativo più significativo: la temperatura.

L'utilizzo di una macrocinetica, se da un lato determina una perdita di aderenza dal problema, dall'altro consente, di fatto, di separare il bilancio materiale dal bilancio termico, permettendo l'ottenimento di una soluzione analitica di quest'ultimo.

PARTE PRIMA

1.1 La raffineria

1.1.1 Un po' di storia

1.1.2 I processi termici

1.2 Il coking

1.2.1 Il Delayed Coking

1.2.2 Fluidized Bed Coking e Flexicoking

1.1 La raffineria

Stabilimento industriale in cui si concentrano le operazioni tecnologiche di natura fisica o chimica che consentono la trasformazione del petrolio nei suoi prodotti, nelle quantità e qualità desiderate.

1.1.1 Un po' di storia

Il primo sfruttamento commerciale del petrolio ebbe luogo, intorno al 1850, in Russia, Romania e Stati Uniti. Qui, nel 1859, con la prima perforazione, si diede inizio alla moderna industria del petrolio.

Le prime operazioni di distillazione venivano condotte in apparecchiature batch soventemente accoppiate a processi di cracking termico per incrementare le rese di distillato. In questo tipo di distillazione, la componente più pesante del petrolio veniva riscaldata fino ad ottenere come unico residuo, il coke.

Fino ai primi anni del novecento il prodotto di maggiore interesse era il kerosene utilizzato come combustibile per l'illuminazione (lamp oil): i prodotti più leggeri e più pesanti del kerosene, fatta eccezione per le piccole produzioni di oli combustibili e lubrificanti, erano destinate ad essere bruciate. Con il XX secolo si osservò un cambiamento radicale nella domanda di prodotti di raffineria dovuto allo sviluppo della motorizzazione e della produzione di energia elettrica, che comportò una forte riduzione del consumo di lamp oil e un forte incremento della domanda di benzine.

L'incremento della domanda di benzine determinò lo sviluppo dei processi di cracking termico. Con l'avvento della prima guerra mondiale in cui la richiesta di combustibili subì un notevole aumento, i processi di cracking videro continui miglioramenti fino ad avere aumenti di rese in benzine anche del 50%. Negli anni '30 l'avvento del processo Houdry di cracking catalitico determinò la progressiva sostituzione dei processi termici con i più efficienti processi catalitici.

Con l'incremento continuo della domanda di benzine caratteristico della seconda metà del secolo, si sono andati riscoprendo i processi termici per poter sfruttare quei reagenti talmente pesanti che non possono essere alimentati a processi catalitici se non a fronte di enormi spese per la rigenerazione del catalizzatore.

1.1.2 I processi termici

Scopo principale dei processi termici consiste nell'aumentare la produttività in benzine di una raffineria. Questi processi, tutti caratterizzati da cinetica di tipo radicalico, si distinguono l'uno dall'altro praticamente solo per le condizioni di temperatura e pressione con cui operano ovvero per la loro severità. I processi più importanti, di seguito elencati per severità crescente, sono :

- Visbreaking
- Cracking termico
- Coking

Il visbreaking è un processo di decomposizione termica, applicato a temperature comprese tra circa 430 e 485 °C e conversione limitata, dei residui viscosi provenienti dalla distillazione diretta a pressione atmosferica o sotto vuoto. Il termine deriva da una contrazione delle parole viscosity breaking (riduzione della viscosità), in quanto uno degli obiettivi originali primari del processo era di ridurre la viscosità dei residui decomponendo o sottoponendo a cracking le molecole più grandi per trasformarle in molecole più piccole. Oggi, il visbreaking permette alla raffineria di ridurre la quantità di olio combustibile prodotto, in quanto, oltre a ridurre la viscosità, si ottiene anche una parziale conversione a prodotti più leggeri. Sono prodotti del processo: tar (residuo), gasoli, naphtha e gas.

Schemi tipici sono quelli riportati in Figura 1.1-1(Furnace Cracking) e 1.1-2.(Soaker Craking).

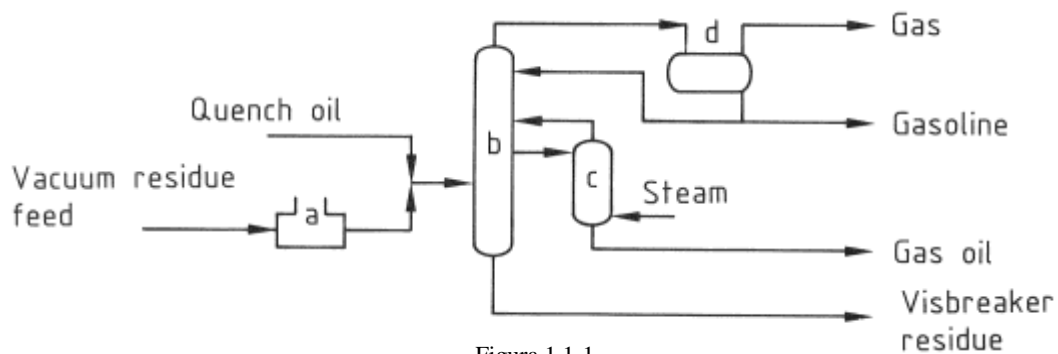


Figura 1.1-1

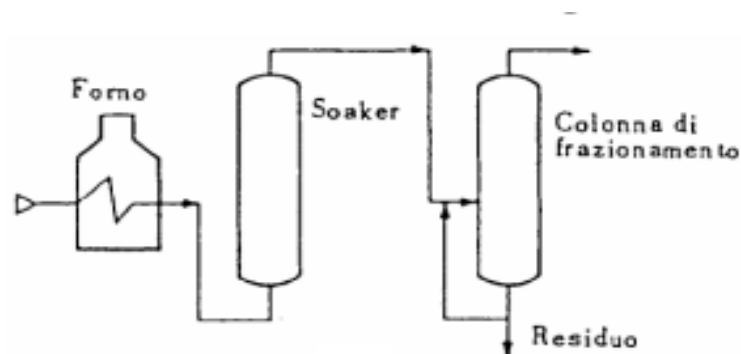


Figura 1.1-2

Il Cracking termico è stato oggi soppiantato per la produzione di benzine dai processi di cracking catalitico più performanti e viene utilizzato quasi esclusivamente per la produzione di etilene (Steamcracking – in Figura 1.1-3 un impianto di produzione dell’etilene comprendente tutte le apparecchiature per la separazione dei prodotti). Il campo di temperature coperto va da 485°C a 540°C circa.

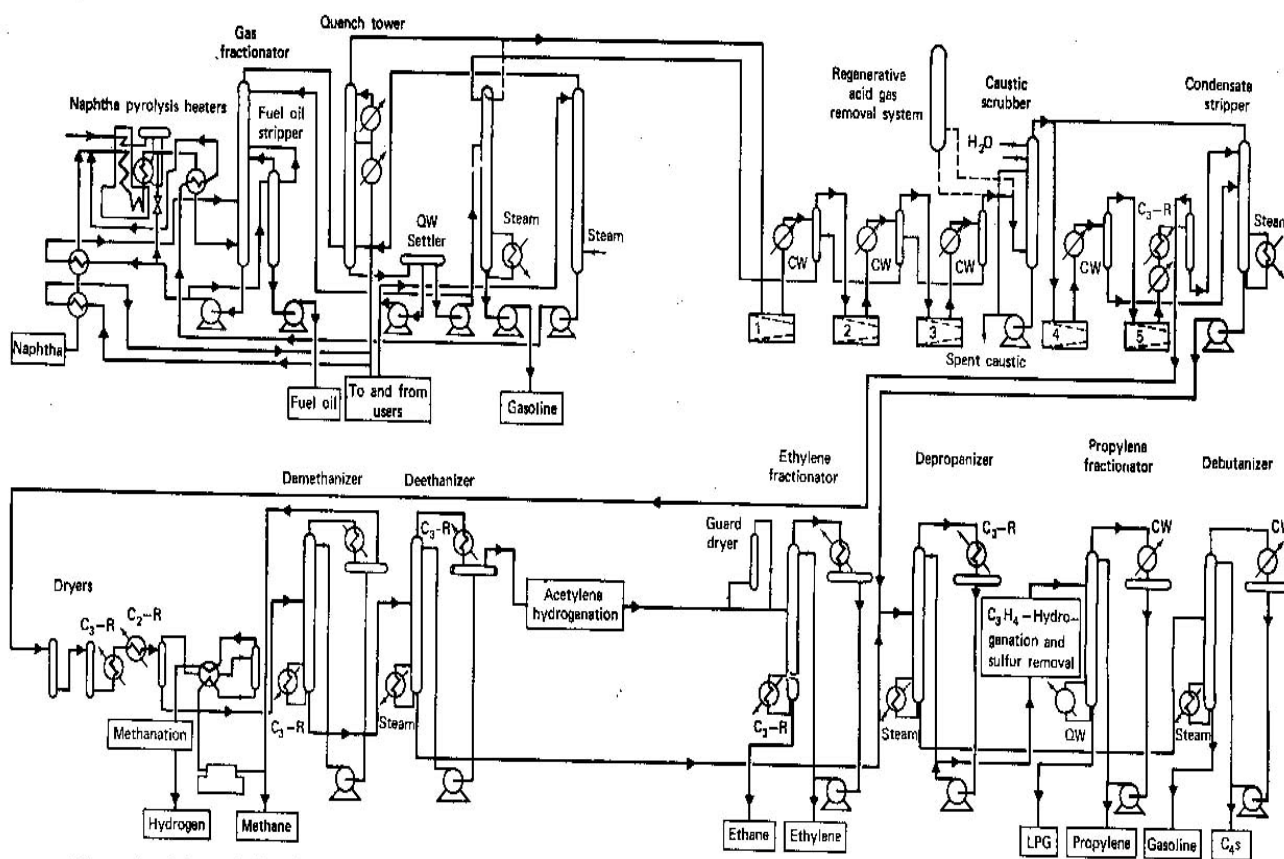


Figure 3. Schematic flow diagram of an ethylene plant using naphtha feedstock. CW = cold water; QW = quench water; LPG = liquid petroleum gas.

Figura 1.1-3

Il coking, a differenza del Thermal Cracking, è sopravvissuto all’avvento dei processi catalitici, in quanto tratta i residui più pesanti dei processi di raffinazione in modo da poter recuperare la maggior quantità possibile di idrocarburi a più alto valore commerciale dal fondo del barile. Il coking verrà di seguito analizzato in dettaglio.

1.2 Il coking

Il range di temperatura coperto dai vari processi di coking parte dai 550°C e arriva fino a circa 650°C. Risulta pertanto essere il più severo dei trattamenti termici.

Insieme al Visbreaking, il coking e le sue varianti (delayed coking, fluid coking e Flexicoking) sono stati migliorati e studiati per molte decadi.

I primi lavori sulla modellazione del coking a letto fluido e del flexicoking sono ad opera della compagnia petrolifera Exxon. Per via dei costi di investimento e di esercizio relativamente bassi di questi processi, le compagnie petrolifere investono nel loro sviluppo. Gli obiettivi principali consistono nella minimizzazione e nel miglioramento della qualità del coke prodotto attraverso:

- Ottimizzazione dei pretrattamenti dell'alimentazione
- Minimizzazione dei ricicli
- Ottimizzazione delle condizioni operative

1.2.1 il Delayed Coking

Il residuo atmosferico è inviato ad un frazionatore il quale ha la funzione di condensare parte dei vapori prodotti.

Il fondo della colonna di distillazione viene prelevato e riscaldato fino alla temperatura di cracking in un forno di pirolisi. Il passaggio attraverso i serpentini del forno avviene con elevata velocità spaziale, al fine di limitare il fouling dei serpentini.

Oltrepassato il forno la miscela reagente è inviata ad una camera detta Coke Drum il cui comportamento può considerarsi adiabatico. All'ingresso della coke drum una minima parte dell'alimentazione vaporizza ed esce in testa mentre all'interno della fase liquida avvengono le reazioni di pirolisi. Ciò determina la formazione di una mesofase all'interno della fase liquida che per successive deidrogenazioni, andrà a depositarsi come coke e una corrente di gas e vapori prodotti che provocano la formazione di una schiuma prima di unirsi alla corrente uscente in testa.

La conversione a coke viene garantita dalla fornitura di un adeguato tempo di residenza nella Coke Drum. Generalmente, nel giro di 24h la coke drum è stata riempita completamente, il suo contenuto viene strappato dei leggeri e quindi ha inizio la fase di svuotamento per mezzo di un martello idraulico. Il processo è chiaramente discontinuo ma

viene reso continuo attraverso l'installazione di una (o più) coke drums che lavorino alternativamente (o sfalsate).

Uno schema tipico di funzionamento del Delayed Coking è rappresentato in Figura 1.2-1

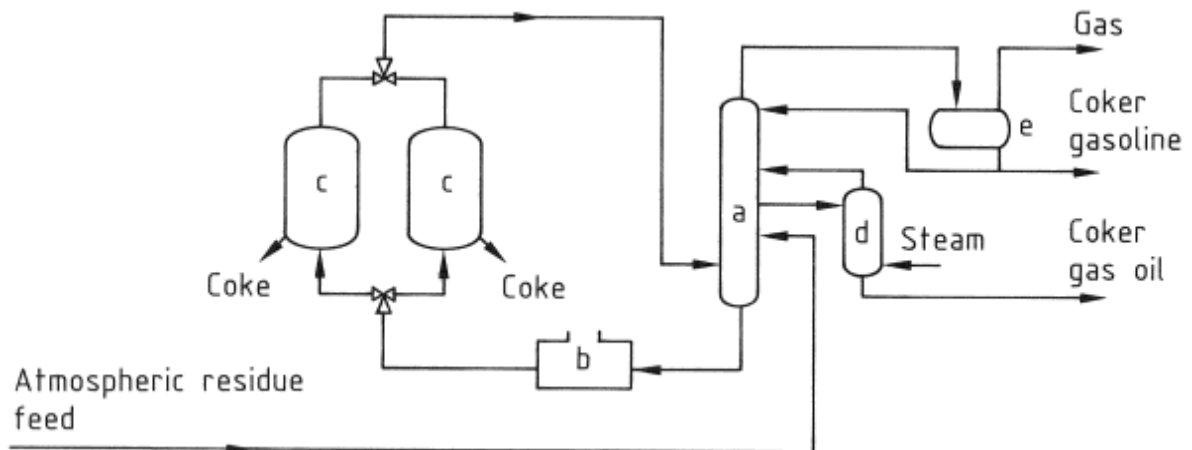


Figura 1.2-1

Uno schema che descriva le fasi di lavorazione per un impianto con 4 coke drums in parallelo può essere osservato in Figura 1.2-2

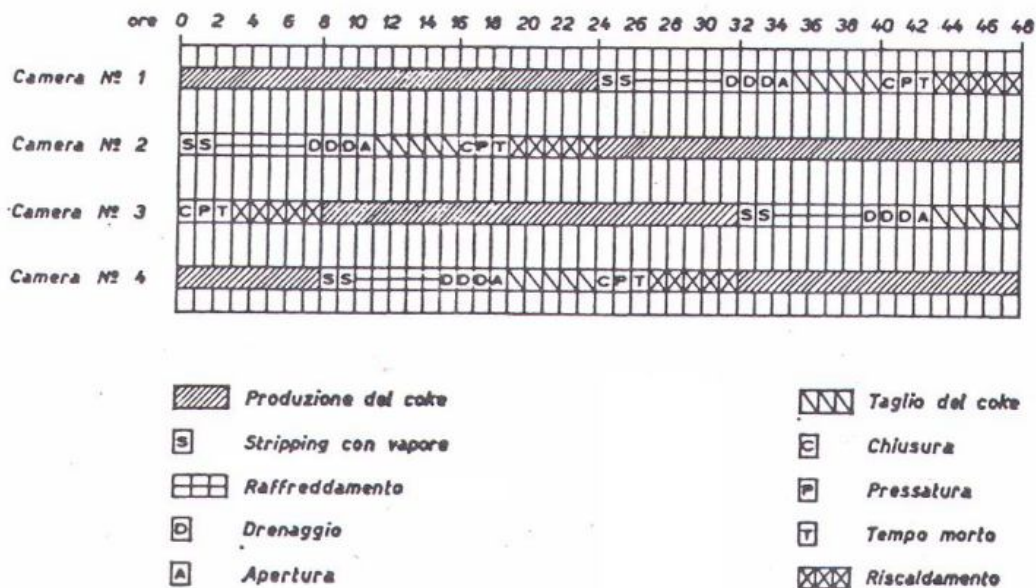


Figura 1.2-2

1.2.2 Fluidized Bed Coking e Flexicoking

L'introduzione dei processi a letto fluido consente, a fronte oltretutto di minori costi di investimento, in quanto non richiede un forno di pirolisi, di rendere continuo il processo.

Come è possibile osservare in Figura 1.2-3, il residuo di vuoto viene alimentato ad una

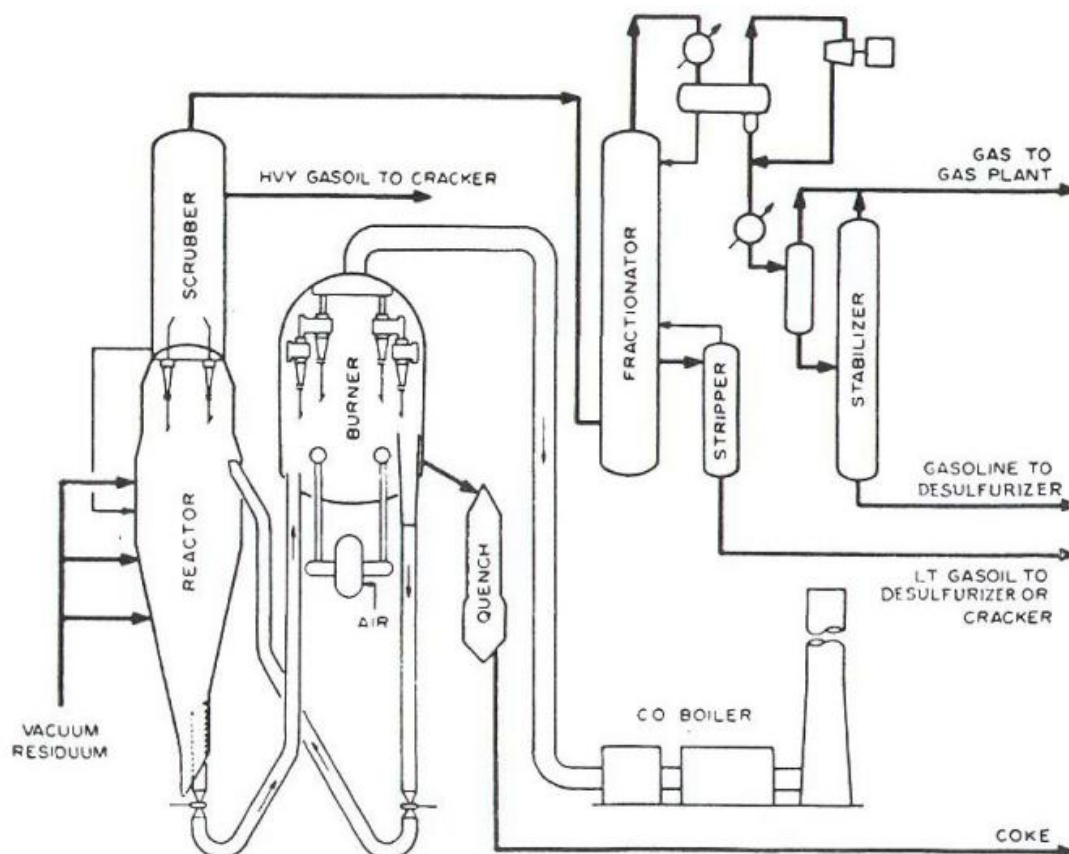


Figura 1.2-3

camera di reazione, attraverso degli ugelli. La fase idrocarburica entra quindi in contatto con una fase solida fluidizzata, costituita da particelle di coke, che agisce da vettore termico. Data la dimensione caratteristica delle particelle la temperatura di reazione è mediamente più alta rispetto al processo precedente. I prodotti di reazione vengono asportati in testa alla camera di reazione attraverso cicloni, per limitare l'entrainment di particelle, e sono destinati al frazionamento.

Le particelle, accresciutesi per la deposizione di coke, vengono invece inviate ad una camera di combustione con aria dove solo una minima parte del coke prodotto viene bruciato per ripristinare il calore necessario alla reazione. La gran parte del coke viene asportato raffreddato e inviato a stoccaggio, le particelle riscaldate vengono invece riciclate alla camera di reazione.

Generalmente la fluidizzazione è ottenuta attraverso l'immissione di una corrente di vapore che allo stesso tempo agisce da fluido di guardia per separare la camera di reazione da quella di combustione.

In Figura 1.2-4 è riportata una tabella comparativa riportante le rese tipiche di un delayed coking e un coking a letto fluido.

Product	Delayed coking, wt% %	Fluid coking, wt% %
Gases (C ₄ and lighter)	7.5	6.5
Coker gasoline	17	10
Coker gas oil	53.5	72
Coke, total	22	11.5

Figura 1.2-4

Generalmente il processo ritardato è preferito non solo per la maggiore resa in benzine, ma anche per una maggiore qualità del coke prodotto.

Una variante del Coking a letto fluido è il Flexicoking, licenziato da Exxon Mobil. Esso integra il processo di coking a letto fluido con un processo di gassificazione del carbone con l'obiettivo di ridurre ulteriormente la quantità di coke prodotto nel reattore. Il gassificatore è altresì usato per riscaldare il coke in circolazione e per fornire il calore richiesto per la reazione di coking. Ne consegue che una notevole quantità di coke è globalmente consumata (fino al 90-97%).

Il processo produce una notevole quantità di gas a basso potere calorifico. Tale gas viene usualmente raffreddato e trattato per rimuovere le particelle di coke e l'idrogeno solforato. Esso può essere usato in bruciatori progettati per funzionare con gas a basso potere calorifico (ca. 3,5-4,8 MJ/m³).

In Figura 1.2-5 viene riportato uno schema di funzionamento del flexicoking.

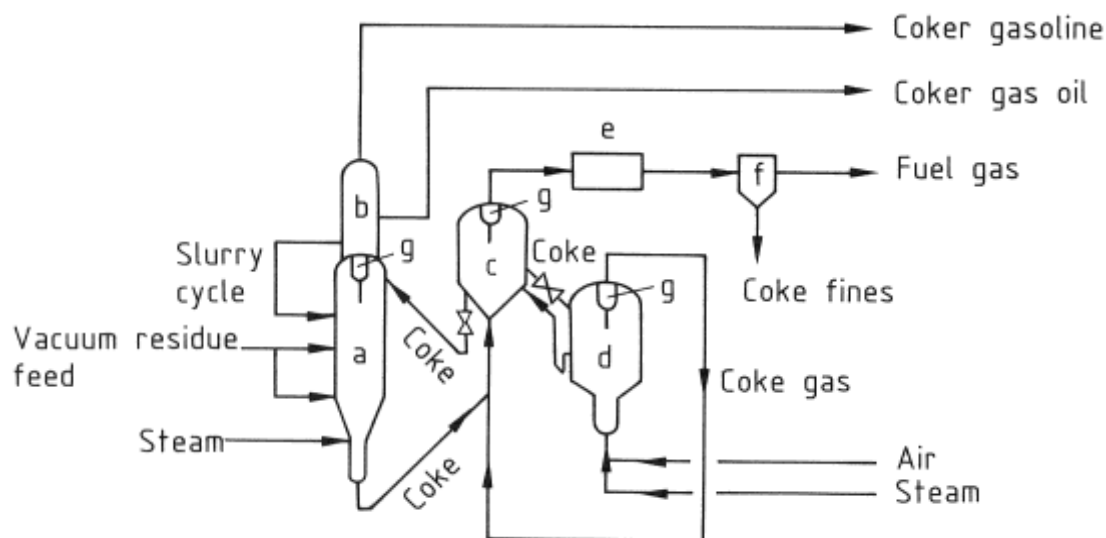


Figura 1.2-5

a) Reattore; b) Frazionatore; c) Riscaldatore; d) Gassificatore; e) Recupero termico; f) Rimozione particolato fine; g) Cicloni

PARTE SECONDA

2.1 Caratterizzazione della carica

2.1.1 parametri fondamentali

2.2 Definizione degli pseudocomponenti

2.2.1 Le classi di componenti e la loro geometria

2.2.2 paraffine

2.2.3 olefine e diolefine

2.2.4 i composti aromatici

2.2.5 i composti naftenici

2.3 Definizione dello schema cinetico

2.3.1 Reazioni elementari

2.3.2 decomposizione delle paraffine

2.3.3 decomposizione degli aromatici

- **fato dei radicali “RARO”**
- **fato degli “AROLEQ”**

2.1 Caratterizzazione della carica

La principale difficoltà che si incontra nella modellazione di processi a elevato numero di componenti consiste nella stima delle proprietà chimico fisiche delle miscele reagenti.

Un approccio analitico è del tutto impossibile. Infatti, in particolare quando si trattano tagli petroliferi, il numero di componenti chimici contenuti è estremamente elevato e così anche il numero di reazioni in cui questi sono coinvolti.

Si rende necessario valutare le proprietà chimico fisiche della carica facendo riferimento soltanto a un numero finito di componenti, scelti in modo tale da essere rappresentativi delle reali specie chimiche contenute. In particolare nel corso di questa analisi sono stati adottati complessivamente 466 componenti di cui 44 inizialmente reagenti. Il numero complessivo di reazioni costituenti lo schema cinetico è pari a 748. In tal modo risulta possibile alleggerire la trattazione matematica del problema senza discostarsi troppo dal suo significato fisico.

Un secondo problema nasce dalla scarsità di informazioni associabili alle proprietà del taglio petrolifero in esame. In particolare per i residui atmosferici o di vuoto queste informazioni sono contenute in grandezze macroscopiche.

Le grandezze dalle quali non si può prescindere sono:

- $SG_{HC,S}$: “Specific Gravity” della carica contenente zolfo pari a $\left(SG = \frac{\rho_{HC,S,15^{\circ}C}}{\rho_{H_2O,4^{\circ}C}} \right)$
- v : viscosità cinematica della carica in [cSt]
- IBP: temperatura di inizio ebollizione
- S % w/w: contenuto percentuale di zolfo in peso
- CCR % w/w: Conradson Carbon Residue (parametro che esprime la tendenza della carica a formare residui carboniosi una volta pirolizzata)

Il modello adottato per caratterizzare la carica da alimentare al “Fluidized Bed Coking”, prende spunto dalle precedenti esperienze di modellazione di pirolisi di idrocarburi nel processo di Visbreaking (VISPO[®]) e dagli studi compiuti sulla caratterizzazione del processo di pirolisi, in condizioni drastiche, di residui nel processo di Delayed Coking (DECO[®]).

La composizione della carica sarà descritta riferendosi alle seguenti classi principali di componenti:

- Composti paraffinici
- Composti aromatici
- Composti naftenici

All’interno di queste classi verrà individuato un numero limitato di “pseudocomponenti” che consentirà la descrizione del modello con un numero finito di reazioni.

2.1.1 Parametri fondamentali

Avendo a disposizione solamente un numero limitato di informazioni, per lo più macroscopiche (IBP, viscosità, densità, etc...), si rende necessario determinare, a partire da queste, la composizione della carica idrocarburica.

Il primo ed essenziale parametro determinabile è il numero minimo di atomi di carbonio tipico di ciascuna delle classi, in precedenza citate, contenuti nella carica idrocarburica. Questa informazione risulta nota dato il punto di inizio ebollizione (IBP).

A parità di atomi di carbonio, infatti, le temperature di ebollizione risulteranno crescere con il seguente ordine, in funzione della classe di appartenenza:

$$\text{PARAFFINE} < \text{NAFTENI} < \text{AROMATICI}$$

Conseguentemente a parità di temperature di ebollizione risulteranno avere un numero maggiore di atomi di carbonio i composti paraffinici, seguiti da naftenici e da aromatici.

L'analisi del problema ha permesso di definire le seguenti correlazioni per la determinazione del numero di atomi di carbonio minimo di primo tentativo in funzione della temperatura iniziale di ebollizione (IBP):

$$n_{c \text{ min,par}} = 20.2 \cdot \left(\frac{IBP}{620}\right)^2 \quad [2.1,1]$$

$$n_{c \text{ min,naf}} = 19.2 \cdot \left(\frac{IBP}{620}\right)^2 \quad [2.1,2]$$

$$n_{c \text{ min,aro}} = 18.5 \cdot \left(\frac{IBP}{620}\right)^2 \quad [2.1,3]$$

Dove

$n_{c \text{ min,par}}$: numero minimo di atomi di carbonio delle paraffine

$n_{c \text{ min,naf}}$: numero minimo di atomi di carbonio dei nafteni

$n_{c \text{ min,aro}}$: numero minimo di atomi di carbonio degli aromatici

IBP: temperatura di inizio ebollizione [K]

Queste correlazioni sono valide al di sotto dei 260°C. Al di sopra di questo limite è consigliabile invece utilizzare la correlazione di Boduzsynski e Altgelt:

$$MW = 140 + 3.4 \times 10^{-7} \cdot \frac{AEBP^3}{SG^{2,5}} \quad T > 260^\circ C \quad [2.1,4]$$

in cui AEBP rappresenta il punto di ebollizione atmosferico equivalente (Atmospheric Equivalent Boiling Point). Le equazioni [2.1,1], [2.1,2], [2.1,3] e [2.1,4] trovano un buon riscontro quando confrontate con dati sperimentali nel loro campo di utilizzo.

Per ovviare al problema della validità delle equazioni [2.1,1], [2.1,2], [2.1,3], nel campo di temperature d'interesse è possibile utilizzare la [2.1,4] per ottenere le stesse informazioni attraverso una procedura iterativa che verrà di seguito descritta.

Prendendo come esempio esemplificativo la procedura relativa alla classe aromatica ed utilizzando il numero di carboni di primo tentativo stimato con la [2.1,3], viene calcolato il numero di carboni in catena laterale, il numero di anelli aromatici ed il numero di idrogeni. Successivamente con la [2.1,4] avendo dedotto la densità a partire dal numero di carboni in catena laterale, nonché dal numero di idrogeni, si ricalcola il numero di carboni minimo. Ricavato tale nuovo valore del numero di carboni minimo per la classe considerata lo si confronta con il valore inizialmente ipotizzato o comunque ottenuto durante l'iterazione precedente. La procedura termina quando il valore di numero di carboni minimo ad un'iterazione differisce dal valore ottenuto all'iterazione precedente per un errore inferiore a 10^{-5} .

A questo punto la procedura viene ripetuta anche per le altre classi di pseudocomponenti, giungendo così a determinare, oltre a $n_{c, \text{min,aro}}$, anche $n_{c, \text{min,par}}$ e $n_{c, \text{min,naf}}$ che corrispondono rispettivamente al numero minimo di atomi di carbonio della classe aromatica, paraffinica e naftenica.

Occorre ora determinare il numero di carboni medio di una data classe. Quest'ultimo valore è fondamentale per poter stimare la composizione in termini di frazioni molari di ciascuna classe.

Per ogni classe di pseudocomponenti, quindi, noto il valore di peso molecolare medio della miscela di idrocarburi (calcolabile secondo quanto stabilito dalla normativa API, dalla densità e dalla viscosità) è possibile risalire, per mezzo della procedura iterativa descritta in seguito, al numero di atomi di carbonio medio proprio della classe considerata.

Prima di illustrare tale procedura è opportuno osservare le basi con cui verranno valutate le frazioni molari delle tre macroclassi.

Dallo studio dei dati disponibili in letteratura ed una volta ipotizzati valori di primo tentativo per le frazioni molari delle tre macroclassi costituenti la carica (aromatica, paraffinica o naftenica), si può procedere al calcolo della quantità relativa di ogni pseudocomponente presente all'interno di ogni singola classe. Assumendo che n_c sia il numero di atomi di carbonio relativo ad uno pseudocomponente si può utilizzare la seguente espressione matematica al fine di rappresentarne la distribuzione statistica del componente identificato da n_c all'interno della classe:

$$df = k \exp\left(-k(n_c - n_{c,\text{min}})\right) dn_c \quad [2.1,5]$$

dove $n_{c,\text{min}}$ dipende dal punto di ebollizione iniziale (TBPI) della carica.

Il numero di atomi di carbonio medio $n_{c,med}$ per la frazione considerata è dato da:

$$n_{c,med} = \frac{\int_{n_{c,min}}^{\infty} n_c df}{\int_{n_{c,min}}^{\infty} df} \quad [2.1,6]$$

Essendo poi l'integrale su tutta la frazione unitario, si ottiene:

$$n_{c,med} = \int_{n_{c,min}}^{\infty} n_c df = \frac{1}{k} + n_{c,min} \quad [2.1,7]$$

Da cui si ricava la costante di distribuzione k relativa alla particolare frazione definita come:

$$k = \frac{1}{n_{c,med} - n_{c,min}} \quad [2.1,8]$$

Essa dipende sia dal residuo sia dalle molecole considerate (aromatiche, paraffiniche o nafteniche).

Si ha quindi:

$$k_A = \frac{1}{n_{C,A med} - n_{C,A min}} \quad [2.1,9]$$

$$k_P = \frac{1}{n_{C,P med} - n_{C,P min}} \quad [2.1,10]$$

$$k_N = \frac{1}{n_{C,N med} - n_{C,N min}} \quad [2.1,11]$$

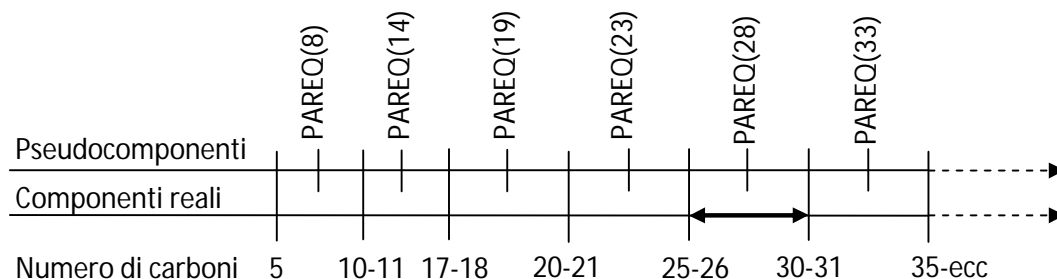
Dove $n_{C,A med}$, $n_{C,N med}$ e $n_{C,P med}$ rappresentano il numero di atomi di carbonio medio rispettivamente delle frazioni aromatiche, nafteniche e paraffiniche. I numeri di carbonio medio della carica $n_{c,med}$, viene calcolato, a partire dalla percentuale di presenza delle singole classi idrocarburiche e dal numero di carboni medio delle stesse classi:

$$n_{c,med} = x_A n_{C,A med} + x_P n_{C,P med} + x_N n_{C,N med} \quad [2.1,12]$$

Le tre macroclassi vengono quindi suddivise negli pseudocomponenti caratterizzati da un n_c di carbonio ed intervallati gli uni dagli altri in maniera regolare, coprendo così tutto il campo delle specie presenti nella classe considerata.

Si consideri il caso delle paraffine per comprendere meglio i criteri di suddivisione. Innanzitutto, tolti i componenti puri, che vengono considerati a sé stanti (in quanto la variabilità degli isomeri possibili è molto limitata) e definite con criteri indipendenti le pseudomolecole pesanti, che per loro

natura non riescono a dare più reazioni successive, è stata stabilita una classificazione di pseudocomponenti come riportato parzialmente nel seguente schema (la nomenclatura adottata verrà chiarita in seguito):



E' possibile notare che, con l'esclusione di alcuni casi particolari, ogni singolo pseudocomponente copre un intervallo di 5 atomi di carbonio. Invece a partire dallo pseudocomponente con 58 atomi di carbonio, sino al componente con 98 atomi di carbonio, l'ampiezza dell'intervallo è di 10. Questo è dovuto al fatto che al crescere del numero di atomi di carbonio l'accuratezza necessaria è decrescente, fino a rappresentare il residuo rimanente con un unico pseudo componente con 200 atomi di carbonio. In maniera del tutto analoga si procede per le altre classi di componenti.

Gli pseudocomponenti, così definiti, sono presenti nella carica in quantità relative stimabili in base alle costanti di distribuzione appena descritte. Poiché ad ogni pseudocomponente compete un intervallo noto di ampiezza Δ , che nel caso descritto nel seguente esempio è stato supposto pari a 5, le frazioni molari sono così calcolate:

$$x = \int_{n_{c1}}^{n_{c2}} df \quad \text{con } n_{c2} - n_{c1} = 5 \quad [2.1,13]$$

$$f(n_{C,min} \leq n_C \leq n_{C,min} + 5) = 1 - e^{-5k} \quad [2.1,14]$$

Quanto appena scritto è il contributo alla frazione molare della specie di n_c atomi di carbonio rappresentante l'intervallo considerato.

Ritornando ora al problema della determinazione del numero di atomi di carbonio medio di ogni macroclasse, essenziale per la ripartizione degli pseudocomponenti al suo interno, si inizia ipotizzando un numero di carbonio medio massivo per la classe aromatica prossimo al numero di carbonio minimo aromatico determinato con la relazione [2.1,3] o [2.1,4] a seconda della temperatura assegnata (la media massiva è necessaria per costruire un peso molecolare medio

massivo da confrontarsi con quello fornito dalla formula API). La classe aromatica verrà presa come riferimento per il calcolo delle costanti di distribuzione degli altri due pseudocomponenti k_P e k_N , è perciò necessario definire alcuni rapporti fra quantità di componenti paraffinici e naftenici.

Successivamente per ogni singola classe, si può calcolare il numero di carboni e di idrogeni medi molari e medi massivi.

Come si vedrà in seguito (vedi Capitolo 2.2) è possibile determinare, assegnata la geometria delle molecole ed il numero di carboni medi molari per le classi di interesse, il numero di carboni medio delle catene laterali delle diverse classi oltre che la loro densità e peso molecolare.

A questo punto, è necessario condensare l'informazione relativa alla densità per le tre classi in due sole grandezze (in particolare ancora due valori di densità) riferite rispettivamente al contenuto puramente aromatico e a quello non aromatico della carica. Nel raggruppamento definito come non aromatico compaiono solamente paraffine e nafteni secondo un particolare rapporto ($R_{par.naf}$) definito all'inizio del calcolo e dedotto dall'analisi di dati sperimentali.

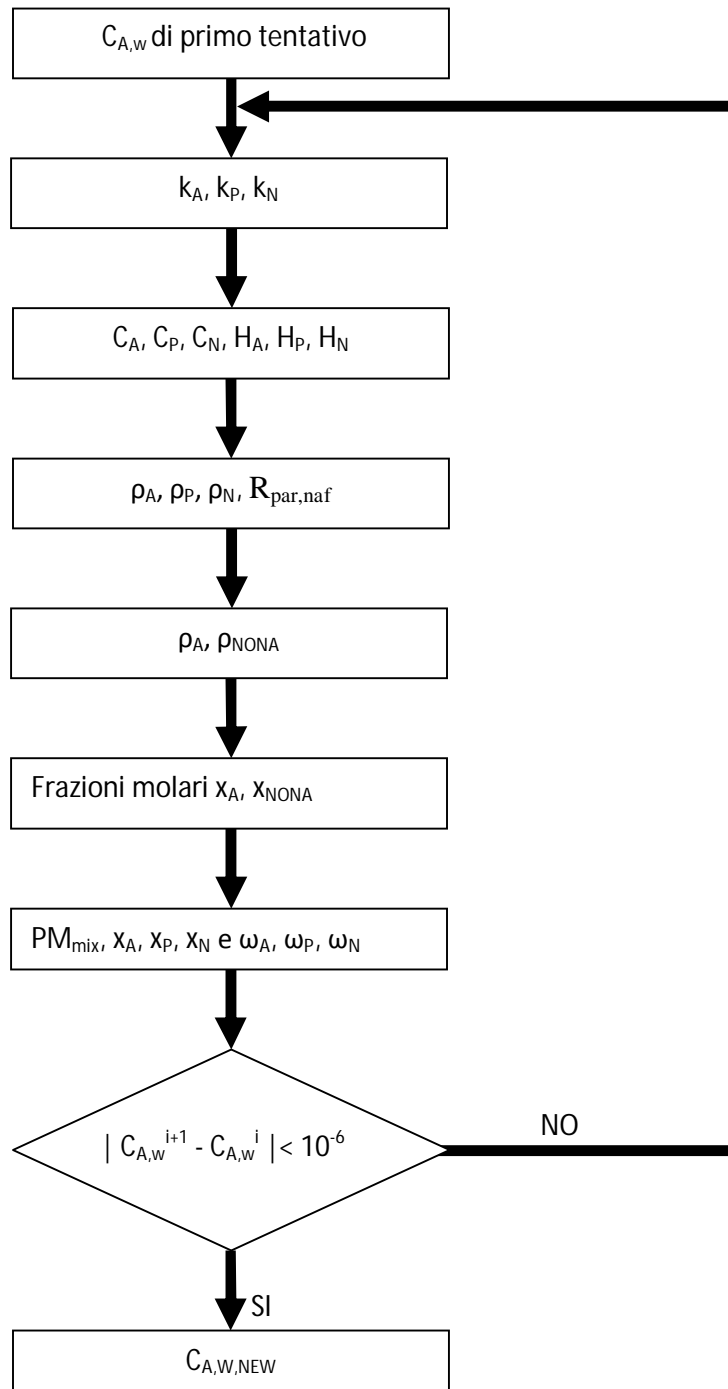
La necessità è data dal fatto che i dati sperimentali a disposizione sono ristretti al peso molecolare ed alla densità della miscela e quindi si può risolvere un problema di due equazioni in due incognite.

Per stimare, poi, la frazione molare dei due raggruppamenti, si utilizza il valore sperimentale di densità della miscela ed il valore della componente non aromatica derivato dalla risoluzione del sistema.

Infine viene rideterminato il nuovo valore del peso molecolare medio della miscela e le frazioni molari e massive delle singole classi originarie non raggruppate. A questo punto si ricalcola il numero di atomi di carbonio medio per la classe aromatica, utilizzando le frazioni massive appena determinate e la relazione che lega il peso molecolare API a carboni ed idrogeni medi, e lo si confronta con il valore inizialmente ipotizzato.

La procedura viene iterata sino a convergenza considerando come accettabile un errore tra due iterazioni successive dei valori di numero di atomi di carbonio medio aromatico inferiore a 10^{-6} .

Di seguito viene riportato uno schema a blocchi riassuntivo della procedura sopra riportata.



2.2 Definizione degli pseudocomponenti

Il metodo degli pseudo componenti è stato sviluppato nel corso degli anni '70 e '80 per far fronte alla modellazione di sistemi che per l'elevato numero di componenti non sono rappresentabili compiutamente.

Ipotesi fondamentale del metodo consiste nell'assumere che componenti appartenenti alla stessa classe e con numero di atomi simile presentino simili proprietà chimico fisiche. Conseguentemente è possibile determinare un componente rappresentativo di un insieme di composti avente un numero di atomi di carbonio medio e una struttura molecolare mediata rispetto a quella dei componenti di partenza.

Nota la distribuzione di atomi di carbonio delle singole frazioni in cui è divisibile la carica idrocarburica di partenza è possibile determinare per ciascuna frazione un set di "pseudo molecole" rappresentative di quella frazione. Risulta evidente che più è fitta la disposizione di componenti, meglio sarà descritta la miscela, tuttavia all'aumentare del numero di pseudocomponenti risulterà maggiore il numero di reazioni in cui questi sono coinvolti, aumentando l'onerosità del calcolo.

È necessario giungere quindi a un compromesso tra quanto accuratamente si vuole descrivere il sistema e quanto tempo occorre per risolvere numericamente le equazioni del modello.

Ogni composto presente risulterà essere o originario della miscela di partenza o proveniente da una reazione di decomposizione e verrà ripartito tra i due pseudocomponenti ad esso più vicini secondo la regola della leva.

2.2.1 Le classi di componenti e la loro geometria

Vengono qui esaminate le tre macro classi PARAFFINE, AROMATICI, NAFTENI definendo le regole di costruzione delle molecole.

2.2.2 paraffine

Si ritiene che tutte le paraffine aventi pari numero di atomi di carbonio n_c , quantunque ramificate, siano rappresentabili da una molecola lineare avente n_c atomi di carbonio totale e grado di metilazione mediamente pari a $p=0.2$. Tale informazione è deducibile dall'analisi di dati di letteratura che danno la struttura poli-isoprenoide come maggiormente frequente nelle strutture paraffiniche. Vengono inclusi così tutti i possibili isomeri strutturali delle molecola aventi pari n_c .

Una generica paraffina di 20 atomi di carbonio si presenterà come in Figura 2.2-1

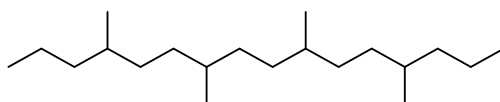


Figura 2.2-1

La probabilità di metilazione assunta porta ad avere una metilazione ogni quattro atomi di carbonio del “back bone”.

Le paraffine vengono quindi divise in due sottocategorie:

- PAR(n_c), metano, PAR(1), etano PAR(2), propano PAR(3) e butani PAR(4)
- PAREQ(n_c), comprendente tutti gli isomeri strutturali di molecole di $n_c \geq 5$ carboni.

2.2.3 i composti aromatici

I composti aromatici sono tra i principali costituenti della caria di partenza e vengono divisi ed analizzati secondo le seguenti categorie:

- Aromatici di partenza e aromatici equivalenti
- Olefine aromatiche
- Precursori del coke

I composti aromatici presenti in partenza nella carica vengono indicati con la terminologia ARO0(n_c) per distinguerli dai componenti aromatici che compaiono tra i prodotti di reazione e definiti come aromatici equivalenti o AROEQ(n_c, n_{lat}). Tra i prodotti di reazione, sempre appartenenti alla classe degli aromatici, compariranno anche DIARO($n_c, n_{lat,1}, n_{lat,2}$), TRIARO($n_c, n_{lat,1}, n_{lat,2}, n_{lat,3}$) e TETRARO($n_c, n_{lat,1}, n_{lat,2}, n_{lat,3}, n_{lat,4}$) Queste classi di componenti si differenziano dagli AROEQ per il numero di catene laterali attaccate al blocco aromatico (in seguito si analizzeranno in dettaglio). Da notare che anche la presenza di olefine aromatiche (inserite in occasione di questo lavoro di tesi), AROLEQ(n_c, n_{lat}), e di precursori del coke, COKE($n_c, H/C$), può essere trascurata nel greggio di partenza e pertanto le loro caratteristiche verranno esaminate in seguito.

Per quanto riguarda i composti aromatici in senso stretto, analizzando la carica di partenza, è lecito trascurare la presenza di molecole aventi anelli aromatici pericondensati (vedi Figura 2.2-3).

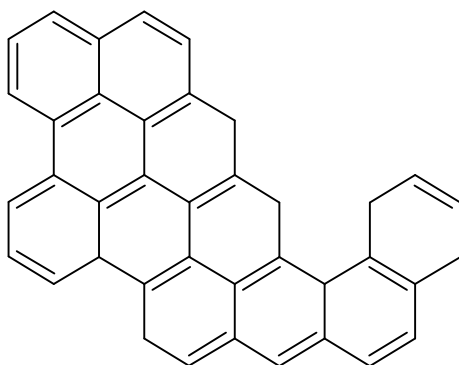


Figura 2.2-3

Tuttavia potranno essere presenti tra i prodotti di reazione e verranno considerati precursori del coke.

Si assume quindi che le molecole aromatiche siano costituite da un blocco aromatico di anelli esclusivamente catacondensati. Gli atomi di frontiera del blocco aromatico possono essere metilati con probabilità $\delta_M = 0.5$. Da ciò consegue che un atomo di frontiera ogni due è metilato come in Figura 2.2-4.

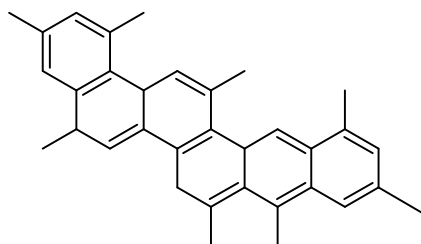


Figura 2.2-4

Si assume inoltre che gli atomi non impegnati nel blocco aromatico costituiscano una singola catena laterale che segua le regole per i composti paraffinici. Così un aromatico con 38 atomi di carbonio totale e 20 atomi in catena laterale apparirà come in Figura 2.2-5

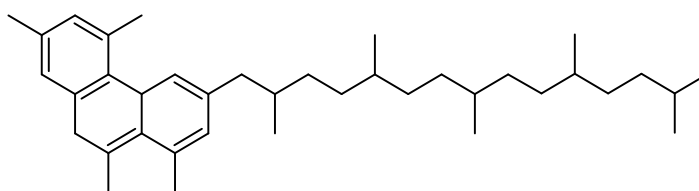


Figura 2.2-5

Attraverso considerazioni geometriche è possibile definire la stechiometria delle molecole appartenenti alla sola classe ARO0, in quanto le quantità che si andranno a calcolare ed in particolare le lunghezze di catena laterali (o in maniera equivalente il numero di anelli) saranno assimilabili ai valori medi di una distribuzione statistica relativa al greggio di partenza. Ciò non è

più vero per i prodotti di cracking (AROEQ) in quanto le loro caratteristiche dipenderanno dalle reazioni coinvolte e dalla severità con cui viene condotto il processo.

Siano:

- n_c : numero totale di atomi di carbonio
- n_A : numero di atomi di carbonio aromatici
- n_{lat} : numero di atomi di carbonio nella catena laterale

Data la struttura ipotizzata, si può dedurre che il numero di anelli aromatici della molecola è dato da:

$$n_R = \frac{n_A - 6}{4} + 1 = \frac{n_A - 2}{4} \quad [2.2,1]$$

Il numero di carboni fusi nel blocco aromatico:

$$n_{fus} = 2 \cdot n_R - 2 = \frac{n_A - 6}{2} \quad [2.2,2]$$

Il numero di atomi di frontiera:

$$n_{fro} = n_A - n_{fus} = \frac{n_A + 6}{2} \quad [2.2,3]$$

Il numero di metilazioni del blocco aromatico:

$$n_{M,A} = \frac{1}{2} n_{fro} - 1 = \frac{n_A + 2}{4} \quad [2.2,4]$$

Il numero di atomi di carbonio in catena laterale:

$$n_{lat} = n_c - n_A - n_{M,A} = n_c - n_A - \frac{n_A + 2}{4} = n_c - \frac{5n_A + 2}{4} \quad [2.2,5]$$

Combinando la [2.2,1] e la [2.2,5] è possibile determinare il numero massimo di anelli benzenici di una molecola a n_c atomi di carbonio, imponendo n_{lat} unitario. Si ottiene:

$$n_{R,MAX} = \frac{n_c - 4}{5} \quad [2.2,6]$$

Dovendo essere $n_{R,MAX}$ un numero intero, dopo essere stato calcolato ne viene preso l'intero inferiore.

In tal modo per $n_c=19$ risulta $n_{R,MAX}=3$ mentre per $n_c=23$ risulta $n_{R,MAX}=3.8$ da cui $INT(n_{R,MAX})=3$.

La descrizione della statistica con cui viene determinato il numero di carboni in catena laterale per le specie aromatiche verrà delineata in seguito nella trattazione relativa allo schema cinetico.

Dalle formule qui riportate risulta possibile caratterizzare gli ARO0 solo attraverso un numero complessivo di carboni n_c , essendo il numero di carboni in catena laterale, esprimibile in funzione del numero di anelli (come verrà meglio spiegato nel seguito). Per caratterizzare gli AROEQ risulterà necessario un parametro aggiuntivo di numero di carboni in catena laterale.

2.2.4 i composti naftenici

I composti naftenici sono divisibili in due classi esattamente come visto per i composti aromatici. In particolare si distinguono i NAFTO0, a cui appartengono le molecole che ancora non hanno subito il processo di cracking e i NAFTEQ comprendenti invece i prodotti di reazione.

Anche per i composti naftenici è possibile determinare in base alla sola geometria delle molecole una stechiometria interna. In analogia a quanto esposto per le specie aromatiche è necessario definire delle ipotesi semplificative. In particolare si assuma che le molecole nafteniche siano composte da una alternanza di anelli a 5 e a 6 atomi di carbonio, esclusivamente catacondensati e presenti in egual misura, come in Figura 2.2-6.

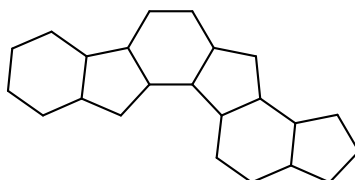


Figura 2.2-6

Come per la classe aromatica si assume che solo n_N degli n_c atomi di carbonio (con $n_N < n_c$) appartengano agli anelli e pertanto si assume l'esistenza di una catena laterale che segue le regole per le paraffine.

Come per la classe aromatica si assume che esista una probabilità di metilazione dell'anello pari a $\delta_M = 0.5$. il generico naftene assume quindi una forma come in Figura 2.2-7.

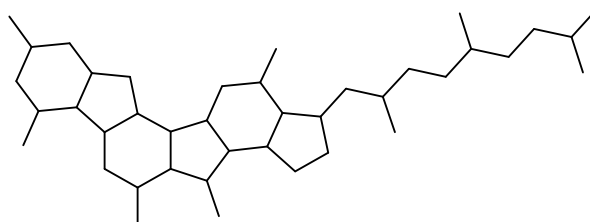


Figura 2.2-7

Detti:

- n_c : numero totale di atomi di carbonio
- n_N : numero di atomi di carbonio del blocco naftenico

si ricavano:

il numero di anelli naftenici

$$n_R = \frac{2 \cdot n_N - 4}{7} \quad [2.2,8]$$

Il numero di atomi di carbonio naftenico fusi negli anelli

$$n_{fus} = 2 \cdot (n_R - 1) = \frac{4 \cdot n_N - 22}{7} \quad [2.2,9]$$

Il numero di carboni di frontiera del blocco naftenico

$$n_{fro} = n_N - n_{fus} = n_N - \frac{4 \cdot n_N - 22}{7} = \frac{3 \cdot n_N + 22}{7} \quad [2.2,10]$$

Il numero medio di metilazioni risulta

$$n_{M,N} = \frac{n_{fro}}{2} = \frac{3 \cdot n_N + 22}{14} \quad [2.2,11]$$

Il numero di atomi di carbonio non appartenenti al blocco naftenico è subito determinabile assegnato il numero di carboni totale:

$$n_{lat} = n_c - n_N - n_{M,N} = n_c - n_N - \left(\frac{3 \cdot n_N + 22}{14} \right) = n_c - \frac{17 \cdot n_N + 22}{14} \quad [2.2,12]$$

Ricavando n_N dalla [2.2-8] e sostituendolo nella [2.2-12] è possibile ricavare per catena laterale unitaria il numero massimo di anelli di una molecola da n_c atomi di carbonio totali, in totale analogia con quanto visto per i composti aromatici.

$$n_{R,MAX} = \frac{28 \cdot n_c - 4}{119} \quad [2.2,13]$$

Ancora una volta, dovendo essere $n_{R,MAX}$ un numero intero, dopo essere stato calcolato ne viene preso l'intero inferiore.

Risultano, inoltre, valide le stesse considerazioni fatte per i composti aromatici. I NAFTOO risulteranno univocamente caratterizzati da un valore di carbonio totale, mentre i NAFTEQ necessiteranno anche di un valore di carboni in catena laterale.

2.2.5 olefine e diolefine

Analogamente alle paraffine vengono introdotte le olefine e le diolefine. Oltre ad essere presenti in piccole quantità nella carica iniziale, a causa dell'alimentazione di ricicli provenienti dal processo di visbreaking, queste risulteranno comparire dalla rottura in β di catene lineari. Anche in questo caso si assume che un olefina (o diolefina) sia caratterizzata da n_c , ed abbia un grado di metilazione pari a $p = 0.2$.

In Figura 2.2-8 si possono osservare due esempi di olefina e diolefina.

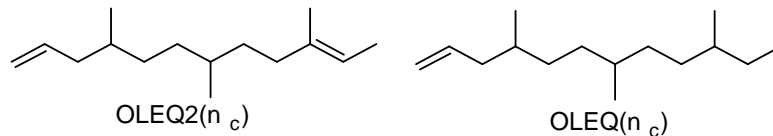


Figura 2.2-8

Analogamente al caso delle paraffine si distinguono le seguenti sottoclassi:

- OL(n_c) comprendente etilene OL(2), propilene OL(3), buteni OL(4).
- OLEQ(n_c) comprendente tutti gli isomeri strutturali delle olefine a $n_c \geq 5$ carboni.
- DIOL(n_c) comprendente butadieni, pentadieni, esadieni ed eptadieni per n_c rispettivamente pari a 4,5,6 e 7.
- OLEQ2(n_c) comprendente tutti gli isomeri strutturali superiori.

2.3 Definizione dello schema cinetico

In questa sezione viene proposto uno schema cinetico per la descrizione del processo di coking. Si ricordano, innanzi tutto, quali sono le reazioni a cui le varie molecole idrocarburiche sono soggette, nell'ipotesi in cui le trasformazioni avvengano unicamente in fase liquida (i tempi di residenza e i livelli di temperatura nel reattore sono tali da non dare apprezzabile conversione in fase vapore).

Le paraffine, dopo la formazione del radicale per rottura del legame idrogeno-carbonio, danno luogo a reazioni di scissione, producendo olefine e paraffine aventi peso molecolare inferiore e radicali come in Figura 2.3-1.

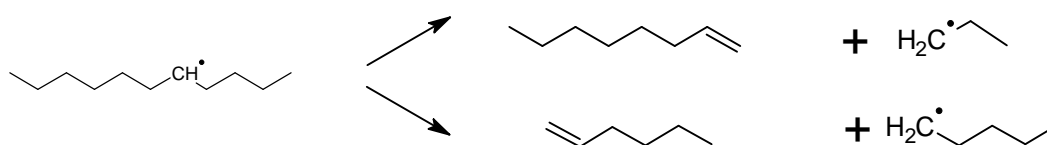


Figura 2.3-1

Anche le olefine sono soggette essenzialmente a reazioni di scissione, a dare altre olefine, diolefine e paraffine a peso molecolare inferiore (Figura 2.3-2).

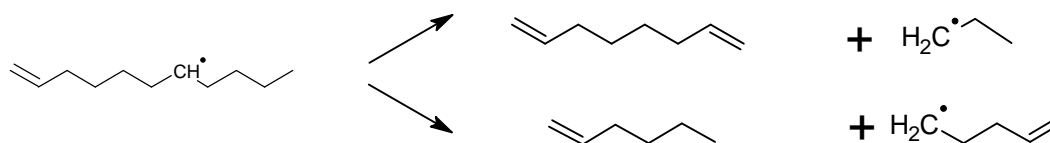


Figura 2.3-2

I composti aromatici sono interessati dalla rottura delle catene laterali con formazione di aromatici con catene laterali più corte, sature o insature, di paraffine di olefine e/o diolefine, a seconda della natura del componente aromatico stesso secondo gli schemi in Figura 2.3-3 e Figura 2.3-4.

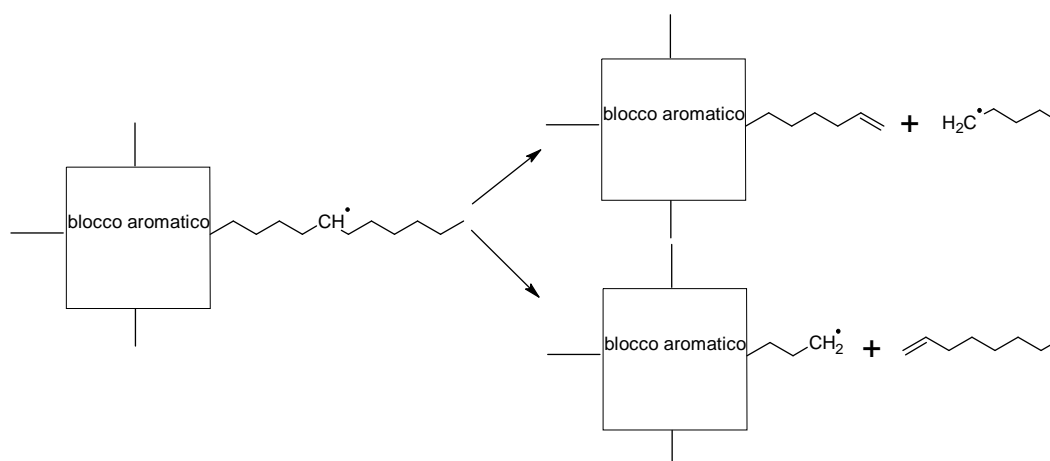


Figura 2.3-3

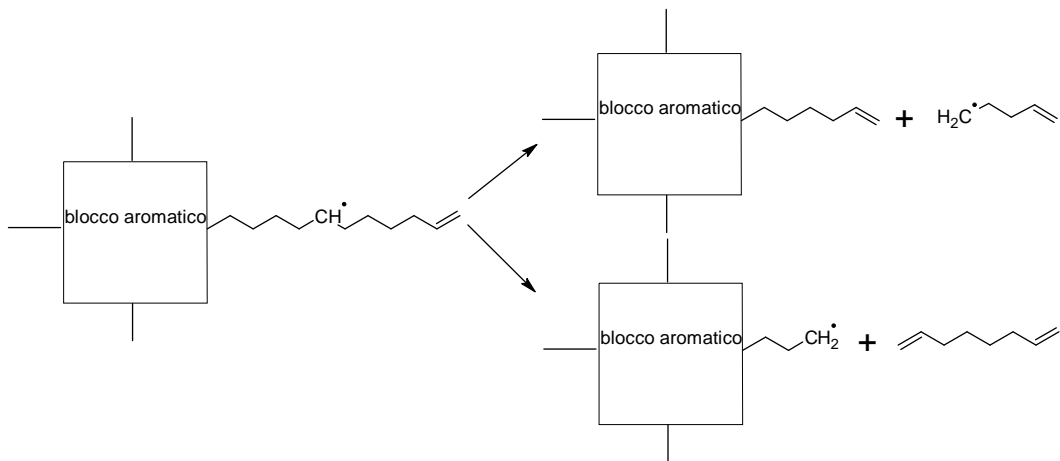


Figura 2.3-4

I composti aromatici possono inoltre subire reazioni di condensazione con formazione di composti a più fogli aromatici oppure reazioni di ciclizzazione delle catene laterali a formare composti con un anello aromatico in più. Entrambe queste categorie di prodotti risulteranno essere precursori del coke (Figura 2.3-5 e Figura 2.3-6)

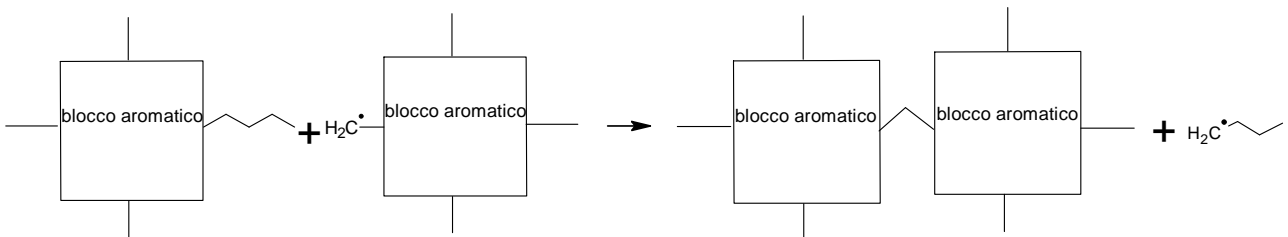


Figura 2.3-5

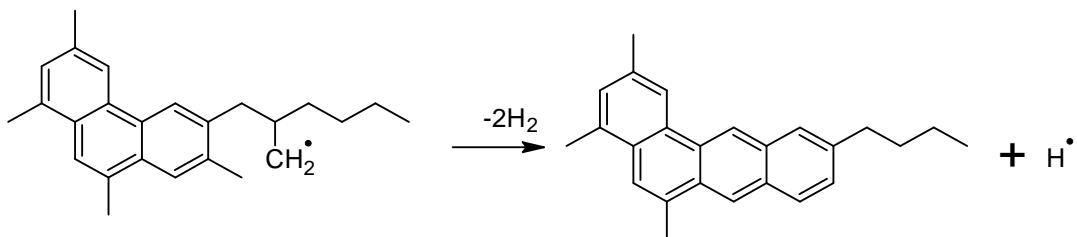
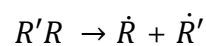


Figura 2.3-6

2.3.1 Reazioni elementari

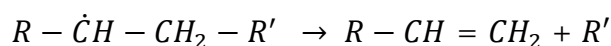
La cinetica caratteristica del processo di coking è di tipo radicalico. Si osservano pertanto le seguenti reazioni elementari:

- Reazioni di iniziazione:

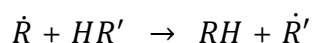


- Reazioni di propagazione:

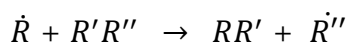
- β -scissione:



- estrazione di idrogeno:

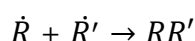


- addizione sostitutiva



Dove tipicamente \dot{R} è un radicale benzilico mentre R'' è il sostituito attaccato al blocco aromatico R'

- Reazioni di terminazione:



Le reazioni di propagazione sono le principali responsabili dell'aumento di peso molecolare di alcune delle molecole coinvolte, in particolare se si tratta di specie poliaromatiche e radicali poliaromatici a risonanza benzilica. Inoltre il loro andamento determina la concentrazione di specie radicaliche in fase di reazione.

Si suppone che le reazioni di isomerizzazione radicalica non avvengano in fase liquida in quanto più favorita l'estrazione di idrogeno da molecole vicinali.

2.3.2 Decomposizione delle paraffine

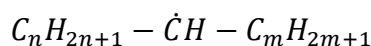
La struttura delle paraffine originarie è tale da poter assumere che la generica paraffina lunga n_c presenti un grado di metilazione p definito come

$$p = \frac{\text{numero di metili}}{\text{numero totale di atomi di carbonio}} \cong 0.2$$

La decomposizione di questa paraffina potrà portare alla formazione di olefine a due o tre atomi di carbonio in funzione della presenza o assenza della metilazione. In particolare si adotterà la notazione OL(2) per indicare una miscela statistica di etilene e propilene. Così una quantità "x" di OL(2) verrà ripartita tra i due costituenti secondo la regola della leva:

$$x \cdot OL(\underline{2}) = p \cdot x \cdot OL(3) + (1 - p) \cdot x \cdot OL(2) \quad [2.3,1]$$

Si valuterà ora la decomposizione del generico radicale :



Rappresentabile come in Figura 2.3-7.

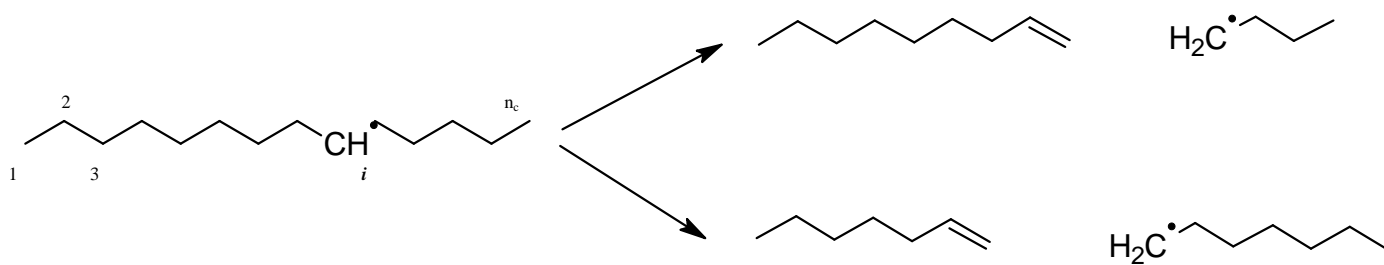


Figura 2.3-7

Detta i la posizione del radicale all'interno della molecola si può descrivere la decomposizione come una competizione fra reazioni di estrazione e β -scissione, pertanto si può scrivere:

$$R[n_c, i] = (1 - \beta_1)PAR(n_c) + \frac{\beta_1}{2} [R(i - 2) + OL(n_c - i + 2) + OL(i + 1) + R(n_c - i - 1)] \quad [2.3,2]$$

In cui

- $\beta_1 = \frac{\text{velocità di decomposizione bilaterale}}{\text{velocità di decomposizione} + \text{velocità di riestrazione di H}}$
- $R()$ rappresenta il nuovo radicale formato
- $\frac{\beta_1}{2}$ rappresenta l'uguale probabilità di formazione di olefine ed espulsione di un radicale a destra o a sinistra della posizione i

Dopo la prima rottura, le decomposizioni successive avvengono tutte con radicali primari, secondo lo schema in Figura 2.3-8.

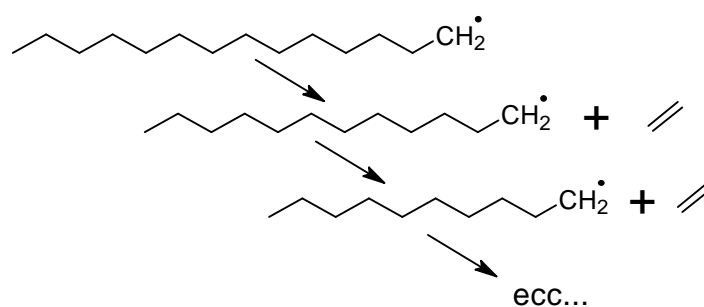


Figura 2.3-8

Da notare che la posizione i risulterà compresa tra $4 \leq i \leq n_c - 3$, in quanto le prime posizioni e per simmetria le ultime risultano essere particolari e necessitano di una trattazione a parte. Le posizioni 2 e 3 infatti sono caratterizzate da decomposizione unilaterale essendo la demetilazione meno favorita della dealchilazione. Si ottiene pertanto:

Dove N rappresenta il numero totale di fati decompositivi:

$$N = \frac{n_c - 5.5}{2} \quad [2.3,6]$$

In cui il numero 5.5 rappresenta il fatto che il numero di atomi di carbonio possa essere pari o dispari e pertanto si assegna un valore medio tra 5 e 6.

Conseguentemente, sostituendo la [2.3,5] nella [2.3,2], il fato del radicale originario, per $4 \leq i \leq n_c - 3$ risulta:

$$R[n_c, i] = (1 - \beta_1)PAR(n_c) + \frac{\beta_1}{2} \left[\left\{ (1 - \beta_2)PAR(i - 2) + \beta_2 \left[\frac{(1 - \beta_2)^{N+1}}{1 - \beta_2} OL(\underline{2}) + PAR\left(i - 2 - \underline{2} \frac{(1 - \beta_2)^{N+1}}{1 - \beta_2}\right) \right] \right\} + OL(n_c - i + 2) + OL(i + 1) + \left\{ (1 - \beta_2)PAR(n_c - i - 1) + \beta_2 \left[\frac{(1 - \beta_2)^{N+1}}{1 - \beta_2} OL(\underline{2}) + PAR\left(n_c - i - 1 - \underline{2} \frac{(1 - \beta_2)^{N+1}}{1 - \beta_2}\right) \right] \right\} \right] \quad [2.3,7]$$

Si effettua quindi una mediazione su tutte le possibili posizioni i del radicale

$$\bar{i} = \frac{\sum_4^{n_c-3} i}{n_c - 6} = \frac{(n_c - 3)(n_c - 2) - 6}{n_c - 6} = \frac{n_c + 1}{2} \quad [2.3,8]$$

Avendo utilizzato la proprietà delle sommatorie $\sum_1^n i = \frac{n(n+1)}{2}$ e sottraendo (1+2+3). A rigore i due radicali che decompongono nella [2.3,7] e che compaiono tra parentesi graffe, presentano valori di N diversi ma dal momento che la lunghezza delle paraffine originarie è almeno maggiore di 20 atomi di carbonio è lecito approssimare con un unico N. In particolare sostituendo a i, il valore di i medio e a N+1, $n_c/4$, si ottiene:

$$R[n_c, i] = (1 - \beta_1)PAR(n_c) + \frac{\beta_1}{2} \left[\left\{ (1 - \beta_2)PAREQ\left(\frac{n_c-3}{2}\right) + \beta_2 \left[\frac{(1 - \beta_2)^{n_c/4}}{1 - \beta_2} OL(\underline{2}) + PAREQ\left(\frac{n_c-3}{2} - \underline{2} \frac{(1 - \beta_2)^{n_c/4}}{1 - \beta_2}\right) \right] \right\} + OLEQ\left(\frac{n_c+3}{2}\right) + OLEQ\left(\frac{n_c+3}{2}\right) + \left\{ (1 - \beta_2)PAREQ\left(\frac{n_c-3}{2}\right) + \beta_2 \left[\frac{(1 - \beta_2)^{N+1}}{1 - \beta_2} OL(\underline{2}) + PAREQ\left(\frac{n_c-3}{2} - \underline{2} \frac{(1 - \beta_2)^{n_c/4}}{1 - \beta_2}\right) \right] \right\} \right] \quad [2.3,9]$$

Che, semplificando diventa:

$$R[n_c, i] = (1 - \beta_1)PAR(n_c) + \beta_1 \left\{ (1 - \beta_2)PAREQ\left(\frac{n_c-3}{2}\right) + \beta_2 \left[\frac{(1-\beta_2)^{n_c/4}}{1-\beta_2} OL(\underline{2}) + PAREQ\left(\frac{n_c-3}{2} - \underline{2}\frac{(1-\beta_2)^{n_c/4}}{1-\beta_2}\right) \right] + OLEQ\left(\frac{n_c+3}{2}\right) \right\} \quad [2.3,10]$$

Considerando ora i radicali con $i=2,3$ e per simmetria $i=k-1, k-2$

$$R[n_c, i] = (1 - \beta_1)PAR(n_c) + \beta_1 \left\{ (1 - \beta_2)PAREQ\left(\frac{n_c-2}{2}\right) + \beta_2 \left[\frac{(1-\beta_2)^{n_c/4}}{1-\beta_2} OL(\underline{2}) + PAREQ\left(\frac{n_c-2}{2} - \underline{2}\frac{(1-\beta_2)^{n_c/4}}{1-\beta_2}\right) \right] + OLEQ\left(\frac{n_c+2}{2}\right) \right\} \quad [2.3,11]$$

In ultimo si considerano le metilazioni laterali che danno luogo a radicali, essendo la probabilità di metilazione pari a solo il 20%, il peso dei metili risulta inferiore rispetto ai carboni in catena e pertanto non occorre determinare con precisione la posizione del metile rispetto al resto della catena.

Si prende in esame, quindi, solo la situazione illustrata in Figura 2.3-10

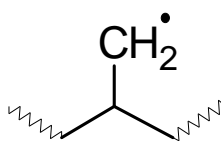


Figura 2.3-10

Il fato decompositivo prevalente risulterà, definito β_3 il rapporto tra la velocità di decomposizione bilaterale rispetto alla somma delle velocità di decomposizione bilaterale e la velocità di estrazione:

$$R[n_c, \bar{i}] = (1 - \beta_3)PAR(n_c) + \beta_3 \left[OLEQ\left(\frac{n_c + 2}{2}\right) + REQ\left(\frac{n_c - 2}{2}\right) \right] \quad [2.3,12]$$

Essendo la posizione delle metilazioni legata da fattori statistici occorrerebbe a rigore tenere in conto di due costanti di demetilazione in relazione ai due casi illustrati in Figura 2.3-11

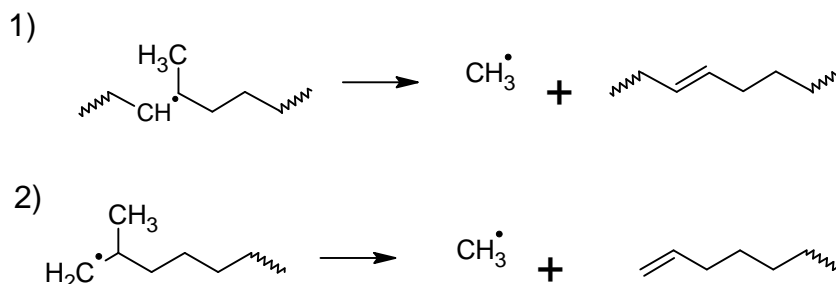


Figura 2.3-11

Definito δ_M come rapporto tra le frequenze di demetilazione e di dealchilazione è possibile raggruppare i vari fati decompositivi nella singola espressione:

$$R[n_c] = PAREQ(n_c) + \frac{\beta_1(1-p\delta_M)}{(1-\beta_1-2\beta_1\frac{\delta_M}{n_c})} \left\{ OLEQ\left(\frac{n_c}{2} + 1\right) + (1-\beta_2)PAREQ\left(\frac{n_c-2}{2}\right) + \beta_2(1-p\delta_M) \left[\frac{(1-\beta_2)^{n_c/4}}{1-\beta_2} OL(\underline{2}) + PAREQ\left(\frac{n_c-2}{2} - 2\frac{(1-\beta_2)^{n_c/4}}{1-\beta_2}\right) \right] \right\} + \frac{\beta_1\beta_2p\delta_M(1-p\delta_M)}{(1-\beta_1-2\beta_1\frac{\delta_M}{n_c})} [PAR(1) + OLEQ\left(\frac{n_c-4}{2}\right)] + \frac{\beta_1\delta_M(p+\frac{2}{n_c})}{(1-\beta_1-2\beta_1\frac{\delta_M}{n_c})} [PAR(1) + OL(n_c - 1)] \quad [2.3,13]$$

2.3.3 Decomposizione degli aromatici

I componenti aromatici sono fra i principali costituenti della carica da alimentare ai processi di coking. Come già sottolineato in precedenza, le strutture aromatiche saranno rappresentate da un foglio poliaromatico metilato con frequenza $q = 0,5$ e avente un'unica catena laterale paraffinica (metilata con probabilità 0.2). In linea di principio quando un radicale attacca il foglio aromatico in posizione metilica il radicale che si forma risulterà stabilizzato dall'anello, pertanto la velocità di attacco in posizione metilata dovrebbe risultare maggiore rispetto alla velocità di attacco sulle altre posizioni, tuttavia in questa sede si è assunto che la velocità di attacco su tutti gli idrogeni disponibili sia la stessa.

Si supponga di considerare una molecola aromatica avente n_{lat} atomi in catena laterale e che abbia subito l'estrazione di un idrogeno sulla posizione i della catena come in Figura 2.3-12

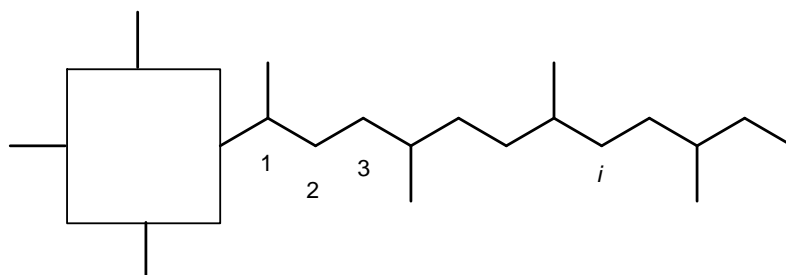


Figura 2.3-12

In precedenza nel considerare tutte le possibili strutture definibili per il generico pseudocomponente di n_c atomi di carbonio totale si assegnava maggiore probabilità di esistenza alle strutture con numero di anelli maggiore. La conseguenza è che la lunghezza di catena laterale media risultava inferiore rispetto a quella ottenibile dando uguale probabilità di esistenza tra numero minimo e numero massimo di anelli.

La legge di ripartizione di ogni singolo pseudocomponente al variare del numero di anelli della molecola risultava infatti essere la seguente:

$$f(n_R) = \frac{(2 + 4n_R)}{(2n_{R,max}^2 + 4n_{R,max})} \quad [2.3,14]$$

Avendo verificato che tale legge comportava una descrizione della carica che sottovalutava la quantità di specie monoaromatiche presenti nella corrente di alimentazione al processo ed a seguito di una valutazione dei prodotti in uscita risultanti dalla decomposizione degli aromatici con questo genere di statistica, ci si è accorti che questi mal rappresentavano l'intero campo di prodotti ottenuti. Si otteneva infatti una quantità inferiore di benzine, GPL e paraffine leggere rispetto a quanto si osservava dai dati sperimentali. La legge di distribuzione interna è quindi stata modificata ed è stato quindi necessario rivedere la struttura degli pseudocomponenti aromatici e costruire la nuova cinetica essendo essi caratterizzati da catene laterali medie più lunghe.

A questo proposito si è scelto di attribuire pari probabilità di esistenza alle molecole all'interno dello stesso pseudocomponente, indipendentemente dal numero di anelli e pertanto la legge di ripartizione è stata assunta pari a:

$$f(n_R) = \frac{1}{n_{R,max}} \quad [2.3,15]$$

A titolo di esempio si consideri il componente ARO0(53). Secondo le equazioni dalla [2.2,1] alla [2.2,6] esso presenta un numero di anelli aromatici massimo pari a:

$$n_{R,max} = \text{int} \left(\frac{53 - 4}{5} \right) = 9$$

con un solo atomo di carbonio in catena laterale. Essendo invece il numero minimo di anelli pari a 1, a cui corrisponde una catena laterale di lunghezza pari a:

$$n_{lat} = 53 - \frac{5(4 \cdot 1 + 2) + 2}{4} = 45$$

Lo pseudocomponente rappresentativo risulta avere una catena laterale pari alla media aritmetica dei due casi estremi (ovvero $n_{lat}=23$), essendo stata attribuita la stessa probabilità di esistenza ai tutti i casi ottenibili al variare di n_{RING} .

È stato, quindi, possibile scrivere le reazioni di decomposizione di ogni singolo pseudocomponente aromatico sia al variare del numero di carboni totale della pseudomolecola, sia al variare del suo

numero di carboni in catena laterale ottenendo, una descrizione più dettagliata dei prodotti di reazione. Pertanto, riprendendo come esempio il caso del ARO0(53), questo risulterà essere descritto dalla somma dei fati decompositivi dei seguenti pseudocomponenti:

$$ARO0(53) \longrightarrow \frac{1}{n_{R,max}} (ARO0(53,1) + ARO0(53,5) + ARO0(53,10) + \dots + ARO0(53,45))$$

Una volta noto il fato decompositivo degli aromatici, che verrà descritto in seguito, si è provveduto a integrarlo nello schema cinetico complessivo al fine di simulare il processo di coking.

Per la determinazione dei coefficienti stechiometrici delle reazioni di decomposizione degli aromatici si è provveduto all'elaborazione di un algoritmo di calcolo scritto in linguaggio Fortran.

A partire da un file di dati contenente il numero di atomi di carbonio degli ARO0 di partenza, il programma ne seleziona uno e calcola il numero massimo di anelli aromatici che il componente con n_c carboni può avere.

Successivamente il numero di anelli viene fatto variare da 1 fino al numero massimo di anelli ed in base a tale numero viene calcolata ogni volta la catena laterale relativa.

A questo punto, se la catena laterale che si sta considerando possiede un numero di atomi di carbonio minore di 2, l'aromatico non si decompone ulteriormente, viceversa, qualora la catena laterale è costituita da un numero di carbonio maggiore di 2 si avrà la decomposizione di seguito descritta.

Quando viene estratto un atomo di idrogeno da un carbonio in catena laterale, si forma un radicale che può riestrarre immediatamente idrogeno da una molecola vicinale oppure dare decomposizione con eguale probabilità, rompendo il legame C-C a destra o a sinistra della posizione in cui si è creato il radicale secondo la seguente cinetica:

$$ARO0(n_c, n_{LAT}) = (1 - \beta_1)ARO(n_c) + \frac{\beta_1}{2} \left[REQ\left(\frac{n_{LAT}}{2}\right) + AROLEQ\left(n_c - \frac{n_{LAT}}{2}, \frac{n_{LAT}}{2}\right) + OLEQ\left(\frac{n_{LAT}+6}{2}\right) + RAROEQ\left(n_c - \frac{(n_{LAT}+6)}{2}, \frac{(n_{LAT}-6)}{2}\right) \right] \quad [2.3,16]$$

La decomposizione del radicale paraffinico (REQ()) è stata descritta precedentemente mentre la decomposizione del radicale aromatico (RAROEQ()) sarà di seguito analizzata.

- **fato dei radicali "RARO"**

Il radicale aromatico generico RAROEQ() possiede un numero di atomi di carbonio pari al numero di atomi di carbonio costituenti il blocco aromatico a cui devono essere aggiunti " i " atomi di

carbonio in catena laterale. Il terminale di catena è costituito, con frequenza (1-p), da un gruppo -CH₂* mentre, con frequenza p, con un gruppo -CH*-CH₃. Il rapporto fra la velocità di decomposizione del radicale e la somma della velocità di estrazione più quella di decomposizione è definito da β_2 . Conseguentemente il fatto decompositivo per le posizioni radicaliche $3 \leq i \leq (n_{LAT} - 3)$ risulta essere il seguente:

$$\begin{aligned}
 RAROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) = \\
 (1 - \beta_2)AROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) + \beta_2 \left[OL(2) \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)} + AROEQ \left(n_C - n_{LAT} + i - \right. \right. \\
 \left. \left. \underline{2} \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)}, n_{LAT} - i - \underline{2} \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)} \right) \right] \quad [2.3,17]
 \end{aligned}$$

da cui si ottiene sostituendo l'equazione [2.3,17] nella [2.3,16]:

$$\begin{aligned}
 AROO(n_C, n_{LAT}) = (1 - \beta_1)AROEQ(n_C, n_{LAT}) + \frac{\beta_1}{2} \left[REQ \left(\frac{n_{LAT}}{2} \right) + AROLEQ \left(n_C - \frac{n_{LAT}}{2}, \frac{n_{LAT}}{2} \right) + \right. \\
 OLEQ \left(\frac{n_{LAT}+6}{2} \right) + \left. \left\{ (1 - \beta_2)AROEQ \left(n_C - \frac{n_{LAT}+6}{2}, \frac{(n_{LAT}-6)}{2} \right) + \beta_2 \left[OL(2) \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)} + \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. AROEQ \left(n_C - \frac{n_{LAT}+6}{2} - \underline{2} \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)}, \frac{(n_{LAT}-6)}{2} - \underline{2} \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)} \right) \right] \right\} \right] \quad [2.3,18]
 \end{aligned}$$

Qualora il radicale si trovasse in una delle posizioni estreme della catena laterale non comprese all'interno dell'intervallo in cui " i " è stato definito, si avrebbe che la decomposizione procede secondo una delle casistiche di seguito descritte.

Risulta degno di nota il fatto che ognuno dei casi analizzati è stato considerato equamente probabile rispetto agli altri (in particolare pari a 1/5), ai fini del calcolo dei coefficienti stechiometrici e perciò si è ottenuto:

- Radicali secondari

■ Se $i = 1$

$$RAROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) = AROLEQ(n_C - n_{LAT} + 2, 2) + PAREQ(n_{LAT} - 2) \quad [2.3,19]$$

■ Se $i = 2$

$$RAROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) = AROLEQ(n_C - n_{LAT} + 3, 3) + PAREQ(n_{LAT} - 3) \quad [2.3,20]$$

■ Se $i = 3$

$$\begin{aligned} RAROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) = \\ AROEQ(n_C - n_{LAT} + 1, 1) + OLEQ(n_{LAT} - 1) \end{aligned} \quad [2.3,21]$$

- *Radicali primari*

■ Se $i = 2$

$$\begin{aligned} RAROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) = \\ AROLEQ(n_C - n_{LAT} + 2, 2) + PAREQ(n_{LAT} - 2) \end{aligned} \quad [2.3,22]$$

■ Se $i = 3$

$$\begin{aligned} RAROEQ(n_C - n_{LAT} + i, n_{LAT} - i) = \\ AROEQ(n_C - n_{LAT} + 1, 1) + OLEQ(n_{LAT} - 1) \end{aligned} \quad [2.3,23]$$

Sostituendo la decomposizione dei casi particolari del radicale aromatico (RAROEQ()) nella reazione di pirolisi complessiva dell'aromatico originario si ottiene:

$$\begin{aligned} AROO(n_C, n_{LAT}) = \\ (1 - \beta_1)ARO(n_C) + \frac{\beta_1}{2} \left[REQ\left(\frac{n_{LAT}}{2}\right) + AROLEQ\left(n_C - \frac{n_{LAT}}{2}, \frac{n_{LAT}}{2}\right) + OLEQ\left(\frac{n_{LAT}+6}{2}\right) + \right. \\ \left. \frac{1}{5} \{2[AROLEQ(n_C - n_{LAT} + 2, 2) + PAREQ(n_{LAT} - 2)] + [AROLEQ(n_C - n_{LAT} + 3, 3) + \right. \\ \left. PAREQ(n_{LAT} - 3)] + 2[AROEQ(n_C - n_{LAT} + 1, 1) + OLEQ(n_{LAT} - 1)]\} \right] \end{aligned} \quad [2.3,24]$$

- **fato degli "AROLEQ"**

Il fato degli AROLEQ è influenzato direttamente dal numero medio di atomi di carbonio nella catena laterale. Possono essere definite le seguenti regole:

- se la posizione dell'elettrone spaiato sulla catena laterale è minore od uguale a 2 (con 2 si intende il secondo carbonio in catena laterale a partire dal blocco aromatico ed allontanandosi da esso) non c'è spazio, dopo l'estrazione di idrogeno, per una successiva ciclizzazione interna. Quanto detto comporta che il radicale prodotto o riestrae idrogeno da un'altra molecola presente nel sistema (fato prevalente) oppure va in addizione su atomi aromatici oppure ancora subisce ricombinazione formando molecole a maggior peso molecolare.
- Gli attacchi sulle posizioni alliliche o benziliche sono alquanto più importanti (in quanto sono caratterizzate da energie di attivazione minori delle altre estrazioni). Se la posizione di attacco è "viciniore" ai gruppi aromatici, ciò comporta come conseguenza inevitabile alla

ciclizzazione ed espulsione di un metile ($-CH_4$). Ciò avviene nei casi esemplificati in Figura 2.3-13, ovvero per tutte le estrazioni in posizione 3 od in posizione 4 sulla catena laterale. La conseguenza di questa reazione è la formazione di metano ed idrogeno e di un aromatico senza catene laterali (ad eccezione dei metili) con 4 atomi in più rispetto alla molecola originaria.

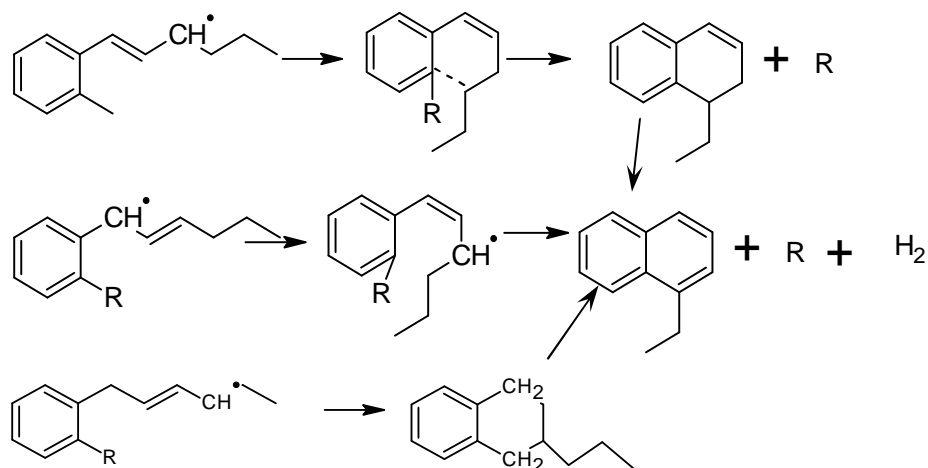


Figura 2.3-13

- Se gli attacchi hanno luogo su posizioni contigue al doppio legame oltre la posizione 2, inizia a nascere la possibilità di formazione di diolefine. Se, comunque, la lunghezza di catena non è eccessiva, non si ha dealchilazione essendo preferita la ciclizzazione. Il limite oltre il quale la ciclizzazione non è più favorita è 5 atomi di carbonio. Per lunghezze di catena maggiori di 5 atomi di carboni, si hanno 3 posizioni dei doppi legami (rispetto al totale di possibili posizioni) che portano alla formazione di un aromatico con 4 atomi aromatici in più ed all'espulsione di idrogeno e metano.
- Quando la lunghezza di catena laterale è molto maggiore di 5 (almeno 7-8 atomi su una catena lineare e 5-6 su una catena metilata), le estrazioni sulle posizioni alliliche, lontane dagli anelli benzilici, cominciano a generare fati diversi: cominciano cioè ad avere peso le estrazioni su posizioni non alliliche (che distano almeno 2 atomi di carbonio dagli estremi del doppio legame). Per lunghezze inferiori ad 8 atomi di carbonio risultano allora importanti solo le estrazioni alliliche (in media pari a $(n_{LAT} - 6) / n_{LAT}$ dove con il valore di 6 si è tenuto conto delle metilazioni.) Poiché tali considerazioni riguardano solo una frazione ristretta del prodotto, ed una frazione ancora più ristretta degli eventi che non portano ad aromatici in senso stretto, si può assumere che per tutti i prodotti AROLEQ si generino aromatici, con un anello in più ed, eventualmente, in misura minore, diolefine.

A seguito di quanto appena detto si possono desumere le seguenti regole pratiche per calcolare i coefficienti stechiometrici nella decomposizione delle olefine aromatiche:

- Se $n_{LAT} \leq 2$ non ci sono reazioni ulteriori, le olefine aromatiche equivalenti si possono assimilare ad aromatici con lo stesso numero di atomi di carbonio ed un anello in più con produzione di idrogeno (come se il processo fosse istantaneo.)
- Se $3 \leq n_{LAT} \leq 6$ si genera un aromatico con $n_c - 1$ atomi di carbonio totali e con produzione di metano oppure idrogeno a seconda della probabilità di metilazione dell'anello nella posizione in cui avviene la ciclizzazione. Come si può notare le molecole derivanti in questo particolare caso risultano essere costituite da una componente prevalentemente aromatica e da una catena laterale alchilica molto corta, per tale motivo nello schema cinetico tali specie sono state considerate come precursori del COKE. Ogni specie precursore del COKE è stata identificata in base al numero di atomi di carbonio e dal rapporto idrogeno/carbonio.
- Se $n_{LAT} \geq 6$ si ha che: per circa la metà, rientra nello schema precedente (formazione di una diolefina più radicale allilico) e per un'altra metà, porta ad un aromatico diolefinico ed un radicale alchilico. Questo fatto riguarda solamente le frazioni con un numero di atomi di carbonio ≥ 40 . Nonostante la reattività degli AROLEQ sia molto maggiore rispetto alla reattività degli AROEQ e differentemente rispetto a quanto visto precedentemente per il trattamento di Visbreaking, nel caso del coking le reazioni degli AROLEQ vengono inserite come reazioni a se stanti nello schema cinetico.

In generale si giunge alla conclusione che i prodotti di AROLEQ sono così costituiti:

per $n_c \leq 38$:

$$\text{AROLEQ}(n_c, n_{LAT}) = \text{AROEQ}(n_c - 1, n_{LAT} - (5 \text{ o } 6)) + x\text{CH}_4 + (1 - x)\text{H}_2 \quad [2.3,25]$$

Dove x rappresenta la probabilità di metilazione dell'anello aromatico

per $n_c \geq 38$ da si ha invece:

$$\begin{aligned} \text{AROLEQ}(n_c, n_{LAT}) = \\ 0.75 [\text{AROEQ}(n_c - 1, n_{LAT} - (5 \text{ o } 6)) + \text{CH}_4 + \text{H}_2] + 0.25 [\text{DIOLEQ}(6 \text{ o } 7) + \text{AROEQ}(n_c - \\ 6 \text{ o } 7, n_{LAT} - (6 \text{ o } 7))] \end{aligned} \quad [2.3,26]$$

Quanto appena descritto è stato applicato per le olefine aromatiche con un numero di anelli aromatici maggiore di 1 mentre per quelle specie con un solo anello aromatico non si è ritenuto corretto, definire come precursori del COKE i singoli anelli aromatici rimanenti dalla decomposizione della catena laterale alchilica, in quanto di dimensione tale da rientrare nel campo delle benzine. Per tale sottoclasse di pseudocomponenti è stata definita una cinetica particolare che

prevede la rottura della catena laterale alchilica sino ad ottenere una molecola non più decomponibile perché stabilizzata dalla risonanza benzenica.

Lo schema cinetico applicato, avendo ipotizzato pari probabilità di rottura a destra e a sinistra della posizione del radicale, è definito di seguito:

$$AROLEQ(n_c, n_{LAT}) = 0.5[AROEQ(n_c - n_{LAT} + i - \bar{1}, i - \bar{1}) + DIOLEQ(n_{LAT} - i + \bar{1})] + 0.5[AROLEQ(n_c - n_{LAT} + i + \bar{1}, i + \bar{1}) + OLEQ(n_{LAT} - i - \bar{1})] \quad [2.3,27]$$

dove con i si è definita la generica posizione del radicale sulla molecola.

A questo punto, eseguendo una mediazione su tutte le posizioni radicaliche possibili per un generico AROLEQ con n_{LAT} atomi di carbonio in catena laterale, si ottiene che la posizione radicalica media equivale a

$$\langle i \rangle = \frac{(n_{LAT}-1)}{2} \quad [2.3,28]$$

Sostituendo la definizione di posizione radicalica media nell'equazione [2.3-27], si ottiene:

$$AROLEQ(n_c, n_{LAT}) = 0.5 \left[AROEQ \left(n_c - \frac{(n_{LAT}+1)}{2} - \bar{1}, \frac{(n_{LAT}-1)}{2} - \bar{1} \right) + DIOLEQ \left(\frac{(n_{LAT}+1)}{2} + \bar{1} \right) \right] + 0.5 \left[AROEQ \left(n_c - \frac{(n_{LAT}+1)}{2} + \bar{1}, \frac{(n_{LAT}-1)}{2} + \bar{1} \right) + OLEQ \left(\frac{(n_{LAT}+1)}{2} - \bar{1} \right) \right] \quad [2.3,29]$$

Sostituendo la decomposizione degli AROLEQ() nella reazione di pirolisi complessiva dell'ARO0, considerando anche la possibilità di demetilazione dell'aromatico originario per il caso di $n_c \leq 38$, si ottiene che:

$$AROO(n_c, n_{LAT}) = \frac{1}{n_R^{max}} \left\{ \left(1 - \beta_1 - \beta_1 \frac{\delta_m}{n_c} \right) AROEQ(n_c, n_{LAT}) + \frac{\beta_1}{2} (1 - p \delta_m) \left[REQ \left(\frac{n_{LAT}}{2} \right) + AROEQ \left(n_c - \frac{n_{LAT}}{2} - 1, \frac{n_{LAT}}{2} - 6 \right) + CH_4 + H_2 + OLEQ \left(\frac{n_{LAT}+6}{2} \right) + (1 - \beta_2) AROEQ \left(n_c - \frac{n_{LAT}+6}{2}, \frac{(n_{LAT}-6)}{2} \right) + \beta_2 \left[OL(2) \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)} + AROEQ \left(n_c - \frac{n_{LAT}+6}{2} - 2 \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)}, \frac{(n_{LAT}-6)}{2} - 2 \frac{(1-\beta_2^{MAX})}{(1-\beta_2)} \right) \right] \right] + \beta_1 \delta_m [CH_4 + AROEQ(n_c - 2, n_{LAT} - 6) + CH_4 + H_2] \left(p + \frac{1}{n_c} \right) \right\} \quad [2.3,30]$$

in cui sostituendo l'espressione del REQ() si ottiene:

$$\begin{aligned}
 AROO(n_C, n_{LAT}) = & \frac{1}{n_R^{max}} \left\{ \left(1 - \beta_1 - \beta_1 \frac{\delta_m}{n_C} \right) AROEQ(n_C, n_{LAT}) + \frac{\beta_1}{2} (1 - p \delta_m) \left[\left(1 - \right. \right. \right. \\
 & \beta_2) PAREQ \left(\frac{n_{LAT}}{2} \right) + \beta_2 \left[\frac{1 - \beta_2^{MAX}}{1 - \beta_2} OL(\underline{2}) + PAREQ \left(\frac{n_{LAT}}{2} - \underline{2} \frac{1 - \beta_2^{MAX}}{1 - \beta_2} \right) \right] \left. \right. \left. \right\} + AROEQ \left(n_C - \frac{n_{LAT}}{2} - \right. \\
 & \left. 1, \frac{n_{LAT}}{2} - 6 \right) + CH_4 + H_2 + OLEQ \left(\frac{n_{LAT} + 6}{2} \right) + (1 - \beta_2) AROEQ \left(n_C - \frac{n_{LAT} + 6}{2}, \frac{(n_{LAT} - 6)}{2} \right) + \\
 & \beta_2 \left[OL(\underline{2}) \frac{(1 - \beta_2^{MAX})}{(1 - \beta_2)} + AROEQ \left(n_C - \frac{n_{LAT} + 6}{2} - \underline{2} \frac{(1 - \beta_2^{MAX})}{(1 - \beta_2)}, \frac{(n_{LAT} - 6)}{2} - \underline{2} \frac{(1 - \beta_2^{MAX})}{(1 - \beta_2)} \right) \right] \left. \right\} + \\
 & \beta_1 \delta_m [CH_4 + AROEQ(n_C - 2, n_{LAT} - 6) + CH_4 + H_2] \left(p + \frac{1}{n_C} \right) \left. \right\} \quad [2.3,31]
 \end{aligned}$$

PARTE TERZA

3.1 Il reattore (flexicoking)

3.1.1 Ipotesi di macrocinetica

3.1.2 Considerazioni sulla fluidizzazione

3.2 Il modello

3.2.1 Verifica di isothermicità del film

3.2.2 Determinazione del coefficiente di scambio

3.2.3 Modello a gradiente singolo

3.1 Il reattore (flexicoking)

La camera di reazione è costituita sostanzialmente da un vessel cilindrico al cui interno si sviluppa il letto di particelle fluidizzate. In testa al reattore sono presenti uno più cicloni che consentono la separazione dei gas reagiti uscenti dalle particelle trascinate. Sul fondo del reattore è presente un sistema di distribuzione del gas fluidizzante (tipicamente vapore) e un sistema di raccolta delle particelle di coke che ingrossatesi a causa della reazione tendono a rimanere sul fondo del letto.

L'alimentazione viene generalmente preriscaldata a 300°C al fine di garantirne il flusso e quindi introdotta nella camera di reazione per mezzo di ugelli. Un'elevata perdita di carico a cavallo dell'ugello garantisce una buona dispersione delle goccioline di fase idrocarburica le quali vanno ad aderire alla superficie delle particelle di coke appena giunte dalla camera di combustione e la cui temperatura è approssimativamente di 650°C.

Come si è detto in precedenza, a causa della maggiore concentrazione di idrogeni estraibili in fase liquida, si trascurano le reazioni in fase gas.

3.1.1 Ipotesi di macrocinetica

Come precedentemente accennato si è ritenuto opportuno separare il problema materiale dal problema termico essendo questo condizionante sull'andamento complessivo del processo.

Per semplicità si è assunto una cinetica del primo ordine; la velocità di reazione è stata quindi espressa come:

$$R = A \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) \frac{\bar{\rho}}{PM} \quad [3.1,1]$$

Se densità e peso molecolare sono facilmente reperibili risulta tuttavia necessario stimare il fattore preesponenziale.

Dalla letteratura disponibile è stato possibile assumere a titolo esemplificativo le seguenti ipotesi:

- Tempo caratteristico per il processo di Delayed Coking: $\tau_{DC} = 12 \text{ h}$
- Temperatura media caratteristica per il processo di Delayed Coking: $T_{DC} = 450^\circ\text{C}$
- Calore specifico della fase idrocarburica: $c_p = 0.4 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$
- Energia di attivazione del processo di pirolisi: $E_{att} = 30'000 \text{ kcal/kg}$

La carica viene generalmente alimentata al forno di pirolisi ad una temperatura di circa 300°C (incipiente cracking) e viene portata alla temperatura di cracking fornendo circa:

$$Q_{risc} = c_p \Delta T = 60 \frac{kcal}{kg} \cong 100 \frac{kcal}{kg}$$

Una quantità di calore, ottenuta attraverso l'utilizzo del metodo dei contributi di gruppo, che risulta confrontabile con questa è invece necessaria al sostentamento del processo di coking. È lecito affermare, quindi che il calore da fornire complessivamente risulta pari a circa 200 kcal/kg. È possibile a questo punto stimare l'andamento della K_{eq} termodinamico al variare della temperatura in funzione della K_{eq} risultante per il Delayed Coking.

$$\frac{K_{DC}}{K_{FC}} = \exp\left(\frac{E_{att}}{R} \left(\frac{1}{T_{FC}} - \frac{1}{T_{DC}}\right)\right) \quad [3.1,2]$$

Il cui andamento è proposto in Figura 3.1-1.

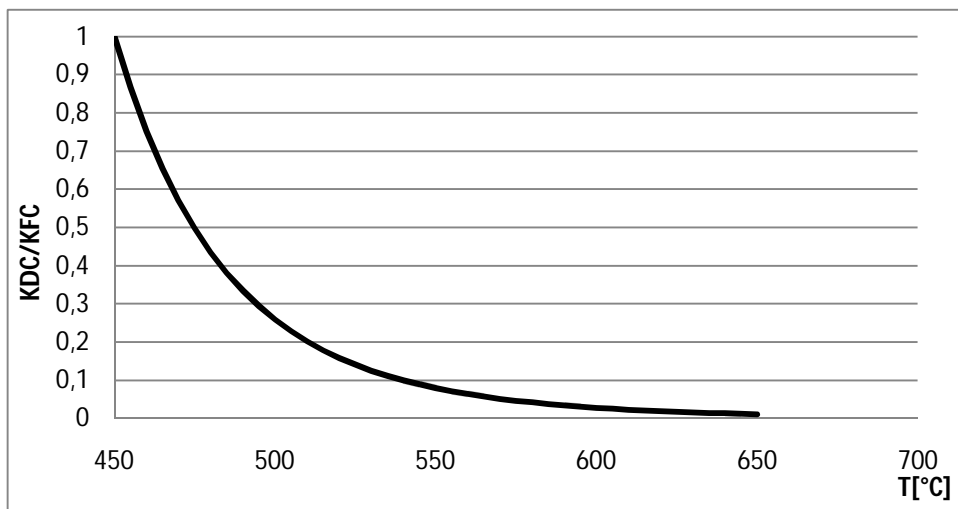


Figura 3.1-1

Dal grafico risulta lecito operare intorno ai 550°C, potendo un reattore a letto fluido garantire una migliore gestione della temperatura e aumentando conseguentemente le conversioni. Nella realtà il vettore termico entra nella camera di reazione a circa 625°C e viene prelevato quando la temperatura è tale da non riuscire più a sostenere la reazione ovvero intorno a 480°C.

Ipotizzando una temperatura media di 550°C, il tempo caratteristico del Fluidized bed coking risulta di circa:

$$\tau_{FC} = \frac{K_{DC}}{K_{FC}} \tau_{DC} \cong 0.95 h$$

Il tempo di residenza nel reattore a letto fluido deve risultare quindi di un ordine di grandezza inferiore al tempo di residenza nella coking drum.

È possibile stimare quindi il fattore preesponenziale:

$$A = \left[\tau_{DC} \exp\left(-\frac{E_{att}}{R T_{DC}}\right) \right]^{-1} \cong 9.87E + 7 \quad [h^{-1}]$$

Noto il calore totale necessario al processo occorre determinare la quantità di particelle da utilizzare come vettore termico. Assumendo che le particelle siano costituite dallo stesso coke prodotto, allora risulta necessario fornire un rapporto in peso di particelle rispetto alla carica alimentata pari a:

$$\omega_m = \frac{Q_r}{c_{p,coke} (T_{in} - T_{out})} = \frac{200 \frac{kcal}{kg_{carica}}}{0.4 \frac{kcal}{kg_{coke} \text{ } ^\circ C} (625^\circ C - 480^\circ C)} \cong 3.44 \frac{kg_{coke}}{kg_{carica}}$$

In termini volumetrici:

$$\omega_v = \omega_m \frac{\rho_{carica}}{\rho_{coke}}$$

Assumendo come valori tipici $\rho_{carica}=1012 \text{ kg/kmol}$ e $\rho_{coke}=1350 \text{ kg/kmol}$, risulta $\omega_v=2.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$

3.1.2 Considerazioni sulla fluidizzazione

La fluidizzazione converte un letto di particelle solide in una massa espansa e sostenuta che ha molte proprietà dei liquidi (angolo di attrito nullo, assume un suo proprio livello e prende la forma del contenitore).

Il letto di particelle solide viene messo in movimento solamente quando la velocità di gas e vapori raggiunge la velocità di minima fluidizzazione (u_{mf}). La portata in più rispetto a quella corrispondente alla u_{mf} passerà attraverso il letto fluidizzato in forma di bolle sempre più grandi fino al raggiungimento delle condizioni di fluidizzazione veloce e/o trasporto pneumatico (vedi Figura 3.1-2). La velocità del gas è generalmente tra 0.15 m/s and 6 m/s. Questa velocità viene valutata come se il contenitore fosse vuoto ed è riportata come velocità superficiale.

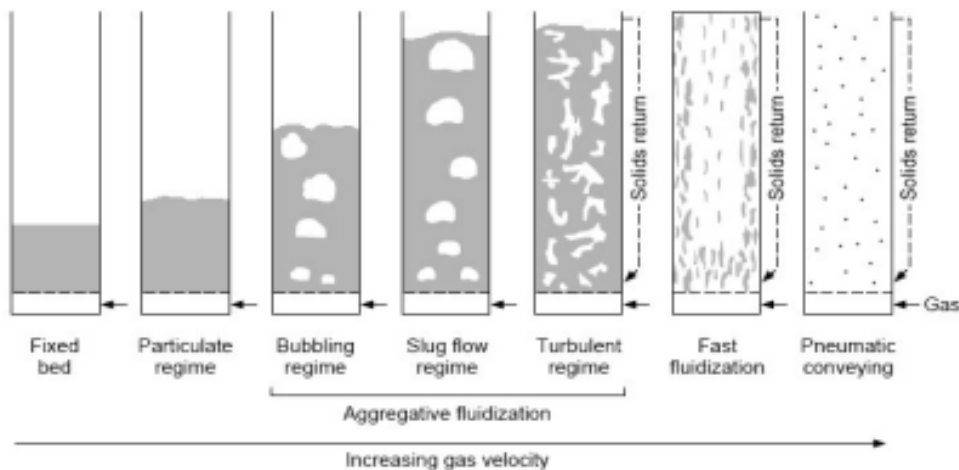


Figura 3.1-2

Dalla legge di Ergun è possibile determinare la velocità di minima fluidizzazione del letto.

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = \frac{150 \mu_f u_{mf}}{\Psi^2 d_p^2} \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} + 1.75 \frac{\rho_f u_{mf}^2}{d_p \Psi} \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \quad [3.1,1]$$

In cui:

ε_{mf} è il grado di vuoto del letto prima della fluidizzazione

u_{mf} è la velocità di minima fluidizzazione

μ_f è la viscosità del gas

ρ_f è la densità del gas

Ψ è il fattore di forma

d_p è il diametro della particella

L_{mf} è l'altezza di letto

All'interno delle bolle si potrà supporre, dato l'elevato grado di vuoto della bolla (tipicamente intorno al 96%), che la particella di coke cada isolata rispetto alle altre particelle.

La particella viene sostenuta nel letto fintanto che il suo peso non è eguagliato dalla somma della spinta di galleggiamento e delle forze di attrito. In tal caso si ha trascinarsi della particella da parte della corrente di gas. Durante la fase reattiva la particella vede una perdita netta di massa che, a parità di velocità della fase gas, determina l'innalzamento della particella entro il letto. Se la particella viene nuovamente bagnata dall'alimentazione allora si verificano le condizioni per una ricircolazione all'interno del letto come in Figura 3.1-3.

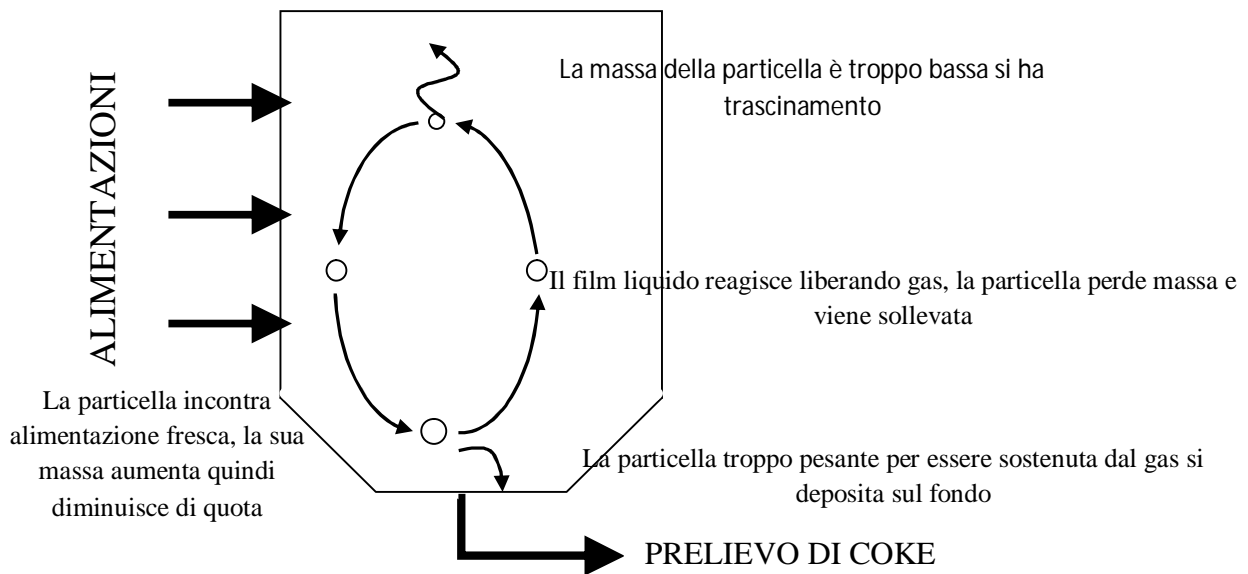


Figura 3.1-3

Quando la particella, grazie alla deposizione di coke dovuta alla reazione, ha accresciuto la propria massa oltre un certo limite, essa non riesce più ad essere fluidizzata e ricade verso il fondo del reattore, da cui viene prelevata e inviata alla sezione di combustione.

Attraverso un bilancio di forze sulla particella, nell'ipotesi in cui questa possa considerarsi isolata, è possibile ottenere la velocità limite di trascinamento (vedi Figura 3.1-4).

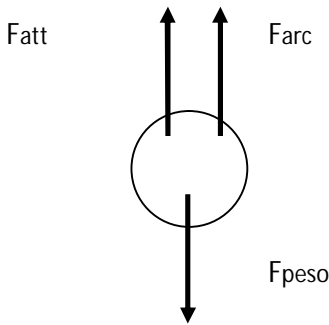


Figura 3.1-4

$$F_{peso} = \rho_p \pi \frac{d_p^3}{6} g \quad [3.1,2]$$

$$F_{arc} = \rho_f \pi \frac{d_p^3}{6} g \quad [3.1,3]$$

$$F_{att} = f \pi \frac{d_p^2}{4} \rho_f \frac{u_e^2}{2} \quad [3.1,4]$$

Dove il fattore d'attrito f , risulta, secondo una combinazione di comportamenti asintotici pari a:

$$f = 0.5 + \frac{24}{Re} + \frac{1.7}{Re^{0.5}} \quad [3.1,5]$$

Ponendo a zero la somma con segno delle tre equazioni [3.1,2], [3.1,3] e [3.1,4] e sostituendo l'espressione di f [3.1,5] è possibile determinare la velocità limite di trascinamento.

Il mantenimento della fluidizzazione è condotto attraverso una limitazione della velocità del gas entro i limiti costituiti dalla velocità di minima fluidizzazione e la velocità limite di trascinamento. Al fine di rispettare questa condizione, e compatibilmente con le portate in gioco, la dimensione delle particelle può essere indicativamente assunta pari a un valore medio di 150 μm .

Nota la dimensione caratteristica delle particelle è possibile determinare quanta fase idrocarburica fresca aderisce alla particella.

Lo spessore del film idrocarburico, adeso alla particella, risulterà essere dell'ordine di:

$$\delta = \frac{d_p}{6 \omega_v} \cong 9.67E - 06 \quad [m]$$

3.2 Il modello

Nell'analisi fenomenologica del sistema si è provveduto a identificare i volumi di controllo dapprima nel film aderente alla particella di coke e successivamente nella particella di coke già formata. Nel passaggio da un volume di controllo all'altro è risultato necessario risolvere l'equazione di Fourier in coordinate sferiche.

3.2.1 Verifica di isothermicità del film

Il fenomeno che si intende descrivere prevede un riscaldamento del film idrocarburico aderente alla superficie della particella ad opera del calore accumulato dalla particella stessa nella camera di combustione. In questa fase è lecito trascurare il calore asportato dalla reazione in quanto la velocità di trasferimento del calore dalla particella è notevolmente superiore alla velocità con cui la reazione asporta calore.

A seguito si verifica un cracking molto spinto della fase liquida fino a giungere a coke e contemporaneo raffreddamento della particella. In questa fase le reazioni endotermiche di cracking rappresentate dalla macrocinetica riportata in precedenza determinano una diminuzione della temperatura della particella.

L'andamento della temperatura del film idrocarburico è descritto dalla seguente equazione differenziale alle derivate parziali:

$$\rho_{film} c_{p,film} \frac{\partial T_{film}}{\partial t} = k_{film} \nabla^2 T_{film} - A \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{film}}\right) Q_r \rho \quad [3.2,1]$$

Volendo introdurre una significativa ipotesi semplificativa è possibile considerare la situazione stazionaria.

Questa ipotesi permette di utilizzare un modello di diffusione del calore, con reazione, avente la seguente espressione:

$$k_{film} \nabla^2 T - A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) Q_r \rho = 0 \quad [3.2,2]$$

Al fine di semplificare i conti ma senza perdere di accuratezza della trattazione, è stato linearizzato il termine $\frac{1}{T}$ presente all'interno dell'esponenziale attorno al valore $T_0 = 753K$ che è la temperatura alla quale il film si porta a seguito della trasformazione.

Dalla linearizzazione si ottiene:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0^2} \cdot (T - T_0) \quad [3.2,3]$$

da cui si ricava

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{T_0} - \frac{T}{T_0^2} \quad [3.2,4]$$

Proseguendo con i conti si ottiene:

$$\frac{d^2T}{dy^2} = \frac{A Q_r \rho}{k_{film}} \exp\left(-\frac{2E_a}{RT_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT_0^2} T\right) \quad [3.2,5]$$

Ponendo per semplicità di calcolo:

$$B = \frac{A Q_r \rho}{k_{film}} \exp\left(-\frac{2E_a}{RT_0}\right) \quad [3.2,6]$$

$$C = \frac{E_a}{RT_0^2} \quad [3.2,7]$$

si ottiene:

$$\frac{d^2T}{dy^2} = B \cdot \exp(C \cdot T) \quad [3.2,8]$$

La risoluzione dell'equazione [3.2,8] richiede l'utilizzo di un piccolo artificio matematico, in altre parole ponendo

$$\frac{dT}{dy} = P \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2T}{dy^2} = \frac{dP}{dy} \cdot \frac{dT}{dT} \quad \Rightarrow \quad P \frac{dP}{dT} = B \cdot \exp(C \cdot T)$$

Integrando l'ultima espressione ottenuta si ricava:

$$\frac{P^2}{2} = \frac{B}{C} \exp(C T) + \alpha_1^2 \quad [3.2,9]$$

Con α_1^2 prima costante d'integrazione e quindi si ottiene:

$$\frac{dT}{dy} = P = \sqrt{\frac{2B}{C}} \cdot \sqrt{\exp(CT) + \frac{C\alpha_1^2}{2B}} \quad [3.2,10]$$

Spostando i termini da primo a secondo membro e viceversa e sostituendo le seguenti espressioni:

$$\exp(CT) = \gamma \quad [3.2,11]$$

$$dy = C \exp(CT) dT \quad [3.2,12]$$

$$dT = \frac{dy}{C \exp(CT)} = \frac{dy}{C \cdot \gamma} \quad [3.2,13]$$

si arriva a scrivere:

$$\sqrt{\frac{C}{2B}} \int \frac{1}{C \gamma \sqrt{\gamma + \frac{C\alpha_1^2}{2B}}} d\gamma = y + \alpha_2 \quad [3.2,14]$$

Sostituendo $D = \frac{C\alpha_1^2}{2B}$ oltre ad ipotizzare che:

$$\sqrt{\gamma + D} = \beta \quad \Rightarrow \quad \beta^2 - D = \gamma$$

$$d\beta = \frac{1}{2\sqrt{\gamma + D}} d\gamma \quad [3.2,15]$$

$$d\beta = \frac{1}{2\beta} d\gamma \quad [3.2,16]$$

Si ricava la seguente espressione:

$$\sqrt{\frac{C}{2B}} \frac{1}{C} \int \frac{2\beta}{(\beta^2 - D)\beta} d\beta = y + \alpha_2 \quad [3.2,17]$$

$$\sqrt{\frac{C}{2B}} \frac{1}{C} \frac{1}{\sqrt{D}} \ln \left(\frac{\sqrt{\exp(CT) + D} - \sqrt{D}}{\sqrt{\exp(CT) + D} + \sqrt{D}} \right) = y + \alpha_2 \quad [3.2,18]$$

$$\sqrt{\frac{C}{2B}} \frac{1}{C} \frac{1}{\sqrt{\frac{C\alpha_1^2}{2B}}} \ln \left(\frac{\sqrt{\exp(CT) + \frac{C\alpha_1^2}{2B}} - \sqrt{\frac{C\alpha_1^2}{2B}}}{\sqrt{\exp(CT) + \frac{C\alpha_1^2}{2B}} + \sqrt{\frac{C\alpha_1^2}{2B}}} \right) = y + \alpha_2 \quad [3.2,19]$$

Dal momento che la particella di coke entra nella camera di reazione a 625°C e ne è prelevata una volta che si è raffreddata a 480°C risulta naturale imporre le seguenti:

$$y = 0 \quad \rightarrow \quad T_{in} = 823 \text{ K}$$

$$y = \delta \quad \rightarrow \quad T_{out} = 753 \text{ K}$$

si ottengono valori per le costanti d'integrazione che sono diversi per circa 8 ordini di grandezza, a dimostrazione di quanto la descrizione di questo fenomeno possa essere un problema mal condizionato.

Il valore del flusso di calore che si può ricavare utilizzando l'espressione seguente:

$$\frac{dT}{dy} = \sqrt{\frac{2B}{C}} \cdot \sqrt{\exp(CT) + \frac{C\alpha_1^2}{2B}} \quad [3.2,20]$$

risulta essere molto elevato. Questo consegue dall'aver imposto una differenza di temperatura di circa 150 °C a cavallo di un film di circa 10 μm e ciò non può avere senso fisico.

Quanto detto porta a considerare sostanzialmente nullo il gradiente di temperatura a cavallo del film idrocarburico (profilo piatto) e ad ipotizzare un modello che preveda l'imposizione del flusso di calore scambiato sulla superficie del granulo di coke.

Concludendo, il metodo appena esposto non può essere applicato al sistema che si sta cercando di analizzare, perciò si deduce che il riscaldamento del film di idrocarburo liquido è praticamente istantaneo.

3.2.2 Determinazione del coefficiente di scambio

Dovendo adottare una formulazione matematica del problema che includa l'utilizzo di un coefficiente di scambio si rende necessario stimarne un'espressione che sia applicabile al caso in esame.

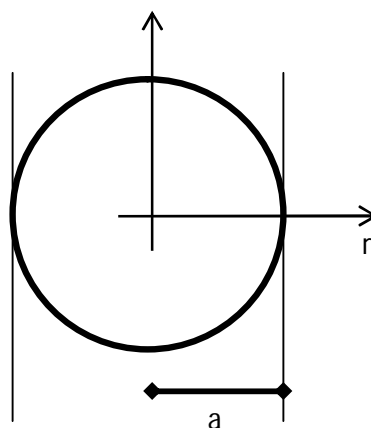


Figura 3.2-1

Con riferimento alla Figura 3.2-1, si rende necessario risolvere l'equazione di Fourier non generalizzata in coordinate sferiche, la quale ha la seguente espressione:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad [3.2,21]$$

Le condizioni al contorno da applicare a questo sistema sono:

$$\begin{aligned} t = 0 & \rightarrow T = T_0 \\ r = 0 & \rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \\ r = a & \rightarrow T = T_{\text{superf}}(t) \end{aligned}$$

La soluzione dell'equazione, risulta essere la seguente:

$$T = \frac{2}{ar} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{k\pi^2 n^2 t}{a^2}\right) \sin \frac{n\pi r}{a} \left\{ T_0 \cdot \left[\int_0^a r' \sin \frac{n\pi r'}{a} dr' \right] - k\pi n (-1)^n \cdot \left(\int_0^t \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2\tau}{a^2}\right) \cdot T_{SUP}(\tau) d\tau \right) \right\} \right] \quad [3.2,22]$$

Supponendo di svolgere il calcolo avendo fissato un ben determinato istante di tempo τ , si ha che $T_{\text{sup}}(\tau) = \text{cost}$ e quindi può essere portata fuori dall'integrale in $d\tau$.

Per semplificare l'equazione bisogna innanzitutto calcolare il seguente integrale:

$$\int_0^a r' \sin \frac{n\pi r'}{a} dr' \quad [3.3,23]$$

Sostituendo $\frac{r'}{a} = x$ e quindi $dx = \frac{dr'}{a}$; si ottiene il seguente integrale:

$$a^2 \int_0^1 x \sin(n\pi x) dx \quad [3.3,24]$$

che integrato per parti fornisce:

$$a^2 \left\{ -\frac{(-1)^n}{n\pi} + [\sin(n\pi x)]_0^1 \right\} \quad [3.3,25]$$

Il secondo termine dell'equazione [3.3,25] è sempre pari a 0 perché $\sin(n\pi)$ è nullo per ogni valore di n intero. Di conseguenza l'espressione della soluzione risulta:

$$T = \frac{2}{ar} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{k\pi^2 n^2 t}{a^2}\right) \sin \frac{n\pi r}{a} \left\{ T_0 \cdot \frac{a^2}{n\pi} (-1)^{n+1} - k\pi n (-1)^n \right. \right. \\ \left. \left. \cdot \left(\int_0^t \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2\tau}{a^2}\right) \cdot T_{SUP}(\tau) d\tau \right) \right\} \right] \quad [3.3,26]$$

Svolgendo il secondo integrale l'espressione della soluzione diventa:

$$T = \frac{2}{ar} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{k\pi^2 n^2 t}{a^2}\right) \sin \frac{n\pi r}{a} \left\{ T_0 \cdot \frac{a^2}{n\pi} (-1)^{n+1} - T_{SUP} (-1)^n \right. \right. \\ \left. \left. \cdot \frac{a^2}{n\pi} \left[\exp\left(-\frac{kn^2\pi^2 t}{a^2}\right) - 1 \right] \right\} \right] \quad [3.3,27]$$

Che con qualche passaggio matematico è possibile semplificare nella seguente:

$$T = \frac{2a}{\pi r} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)}{n} (-1)^{n+1} \left\{ T_0 \cdot \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2 t}{a^2}\right) + T_{SUP} \left[1 - \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \right] \right\} \right] \quad [3.3,28]$$

A questo punto per calcolare il flusso di calore in funzione del raggio della particella risulta necessario derivare l'equazione [3.3,28] e calcolare tale gradiente sulla superficie della sfera perché è in quella posizione dove avvengono gli scambi di calore fra particella solida non accresciuta e liquido in fase di pirolisi.

Dopo alcuni passaggi matematici si giunge a scrivere la seguente espressione per la derivata:

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=a} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[(T_0 - T_{SUP}) \cdot \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2 t}{a^2}\right) + T_{SUP} \right] \quad [3.3,29]$$

Si riconosce la definizione di integrale:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2 t}{a^2}\right) = \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{kn^2\pi^2 t}{a^2}\right) dt \quad [3.3,30]$$

Sostituendo, nell'equazione appena ottenuta, le seguenti:

$$z^2 = \frac{kn^2\pi^2 t}{a^2} \quad [3.3,31]$$

$$n = \frac{az}{\pi\sqrt{kt}} \quad [3.3,32]$$

$$dn = \frac{a}{\pi\sqrt{kt}} dz \quad [3.3,33]$$

Si ottiene l'espressione di un integrale notevole che risulta quindi:

$$\int_1^\infty \exp(-z^2) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad [3.3,34]$$

Di conseguenza l'equazione della derivata calcolata è:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a} = -\frac{a}{\sqrt{\pi kt}} \cdot (T_0 - T_{SUP}) \quad [3.3,35]$$

L'espressione del flusso di calore così trovata è molto simile a quella ottenibile applicando la teoria di Higbie o teoria della penetrazione e ciò consente di affermare che i due fenomeni di passaggio di calore (quello analizzato per il sistema corrente e quello derivante dalla teoria della penetrazione) portano a stimare coefficienti di scambio termico altrettanto simili.

Da ciò si deduce che il coefficiente di scambio termico da utilizzare per il caso in esame può avere la seguente formulazione matematica:

$$h(t) \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\rho_S c_{p,s} k_S}{t}} + \frac{\pi^2 k_S}{3 a} \quad [3.3,36]$$

Il secondo termine della formula [3.3,36] rappresenta un contributo turbolento al coefficiente di scambio e risulta dominante al tendere di t a valori molto grandi come è possibile osservare in Figura 3.2-2.

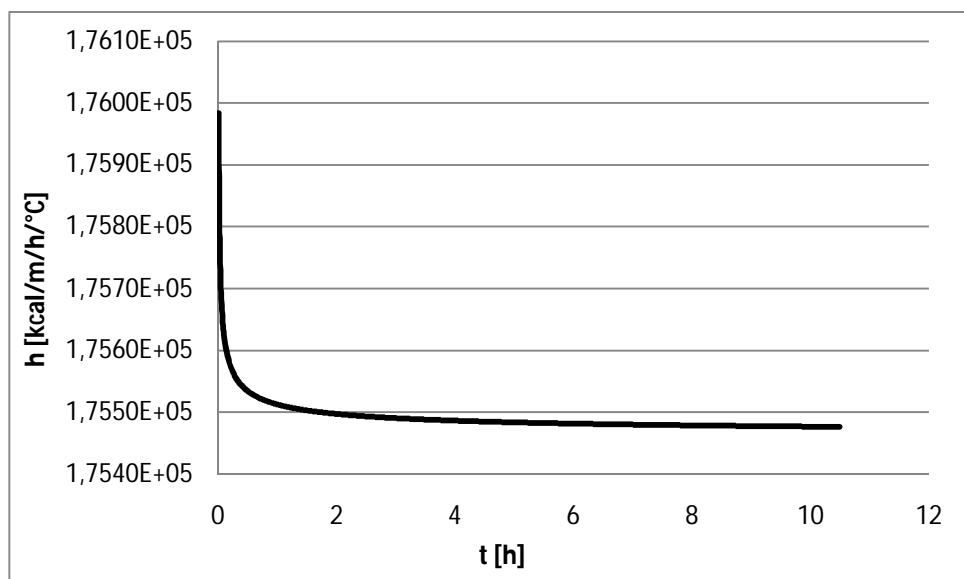


Figura 3.2-2

3.2.3 Modello a gradiente singolo

Avendo supposto che il riscaldamento del film avvenga in un tempo molto limitato, ovvero in un tempo di alcuni ordini di grandezza inferiore rispetto al quello impiegato dalle reazioni endotermiche di pirolisi per raffreddare il granulo, si ha che il profilo di temperatura è piatto lungo lo spessore del film (o meglio lungo l'asse y perpendicolare alla superficie del granulo sferico).

La particella viene considerata come costituita da un cuore di coke che si raffredda per il flusso di calore che diretto verso il guscio sferico esterno costituito da idrocarburo liquido. Si assume un valore medio di densità del coke pari a 1350 kg/m^3 ed una temperatura iniziale $T_s^0 = T_{s|t=0}$, pari alla temperatura con cui la particella esce dalla sezione di combustione ovvero 625°C . Per semplicità T_s è ritenuta, istante per istante, omogenea all'interno del granulo.

All'esterno del nucleo di coke, il film liquido, viene assunto avere una temperatura iniziale T_{HC} , sostanzialmente pari alla temperatura della particella. Solo in questo momento la particella inizia il suo raffreddamento ad opera delle reazioni di cracking.

Il modello che risulta dall'aver imposto il flusso di calore all'interfaccia coke-film è il seguente:

$$\begin{cases} S \cdot h(t) \cdot (T_s - T_{HC}) = m_s \cdot c_{p,s} \frac{dT_s}{dt} & [3.2,37a] \\ -A \cdot \exp\left(\frac{-E_{att}}{RT_{HC}}\right) \Delta H_R \rho_{film} \delta \cdot S = S \cdot h(t) \cdot (T_s - T_{HC}) & [3.2,37b] \end{cases}$$

Dove è stato indicato con:

T_s = Temperatura del granulo di sabbia

T_{HC} = Temperatura del film idrocarburico in fase di pirolisi

$h(t)$ = coefficiente di scambio termico convettivo

m_s = massa della particella costituita da coke + film

Al fine di poter risolvere tale sistema il termine esponenziale viene linearizzato attorno al valore di temperatura finale assunta dalla particella a fine processo (indicata in seguito con il simbolo T_{HC}^F ed assunta pari a 480°C).

Riportando lo sviluppo in serie di Taylor si ottiene:

$$\exp\left(-\frac{Ea}{RT_{HC}}\right) \cong \exp\left(-\frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) + \frac{Ea}{R T_{HC}^F{}^2} \exp\left(-\frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) (T_{HC} - T_{HC}^F) \quad [3.2,38]$$

Sostituendo la linearizzazione ottenuta risulta la seguente espressione:

$$\begin{aligned}
& -A\Delta H_R \rho_{film} \delta S \left[\exp\left(-\frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) + \frac{Ea}{R T_{HC}^F{}^2} \exp\left(-\frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) (T_{HC} - T_{HC}^F) \right] = \\
& = S h(t) (T_S - T_{HC})
\end{aligned} \tag{3.2,39}$$

A questo punto utilizzando i seguenti raggruppamenti di costanti:

$$B = A\Delta H_R \rho_{film} \delta \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{HC}^F}\right) \left(1 - \frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) \tag{3.2,40a}$$

$$C = \frac{A\Delta H_R \rho_{film} \delta E_a}{R T_{HC}^F{}^2} \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{HC}^F}\right) \tag{3.2,40b}$$

e successivamente rielaborando l'equazione ottenuta si giunge ad avere la seguente equazione per la temperatura dell'idrocarburo

$$T_{HC} = \frac{h(t)T_S + B}{h(t) - C} \tag{3.2,41}$$

Introducendo la relazione indicante T_{HC} (equazione[3.2,41]) nella equazione[3.2,37a], si ha che:

$$\frac{dT_S}{dt} = -\frac{S h(t)}{m_S c_{p,S}} \left(\frac{h(t)T_S + B}{h(t) - C} \right) \tag{3.2,42}$$

L'equazione ottenuta risulta integrabile a variabili separabili e pertanto:

$$-\frac{m_S c_{p,S}}{S} \cdot \int_{T_S^0}^{\bar{T}_S} \frac{1}{(B + C T_S)} dT_S = \int_0^{\bar{t}} \frac{h(t)}{h(t) - C} dt \tag{3.2,43}$$

Giunti a questo punto, si introduce la relazione, per il coefficiente di scambio di calore la cui validità è stata già dimostrata nel paragrafo precedente.

$$-\frac{m_S c_{p,S}}{S} \cdot \int_{T_S^0}^{\bar{T}_S} \frac{1}{(B + C T_S)} dT_S = \int_0^{\bar{t}} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\rho_S c_{p,S} k_S}{t} + \frac{\pi^2 k_S}{3 a}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\rho_S c_{p,S} k_S}{t} + \frac{\pi^2 k_S}{3 a}} - C} dt \tag{3.2,44}$$

Ridefinendo:

$$F = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\rho_S c_{p,S} k_S}{t}} ; \quad G = \frac{\pi^2 k_S}{3 a} ; \quad H = G - C$$

Si ottiene:

$$-\frac{m_s c_{p,s}}{S} \cdot \int_{T_S^0}^{\bar{T}_s} \frac{1}{(B + C T_S)} dT_S = \int_0^{\bar{t}} \frac{F \frac{1}{\sqrt{t}} + G}{F \frac{1}{\sqrt{t}} + H} dt \quad [3.2,45]$$

L'integrazione del primo membro dell'equazione [3.2,45] è immediata e conduce a:

$$I_1(\bar{T}_s) = -\frac{m_s c_{p,s}}{S C} \ln \left(\frac{B + C \bar{T}_s}{B + C T_S^0} \right) \quad [3.2,46]$$

A secondo membro invece:

$$I_2(\bar{t}) = \frac{2F^2(G - H)}{H^3} \ln \left(\frac{H}{F} \sqrt{\bar{t}} + 1 \right) + \frac{\sqrt{\bar{t}}}{H^2} \left(G H \sqrt{\bar{t}} - 2 F (G - H) \right) \quad [3.2,47]$$

Dall'eguaglianza della [3.2,46] e della [3.2,47] si ricava:

$$\bar{T}_s = \left(\frac{\left(1 - \frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) + \left(\frac{\delta E_a}{R T_{HC}^{f^2}}\right) T_S^0}{\left(\frac{\delta E_a}{R T_{HC}^{f^2}}\right)} \right) \exp \left(-\frac{S \left(\frac{A \Delta H_R \rho_{film} \delta E_a \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{HC}^F}\right)}{R T_{HC}^{f^2}} \right)}{m_s c_{p,s}} I_2(\bar{t}) \right) - \frac{\left(1 - \frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right)}{\left(\frac{Ea}{R T_{HC}^{f^2}}\right)} \quad [3.2,48]$$

Per una valutazione di prima approssimazione dell'andamento della temperatura del granulo è possibile, come già osservato, trascurare la dipendenza dal tempo del coefficiente di scambio imponendo quindi:

$$h(t) \cong \frac{\pi^2 k_s}{3 a} \quad [3.2,49]$$

La formulazione dell'equazione [3.2,48] si semplifica notevolmente, portando a scrivere:

$$\bar{T}_s = \left(\frac{\left(1 - \frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right) + \left(\frac{\delta E_a}{R T_{HC}^{f^2}}\right) T_S^0}{\left(\frac{\delta E_a}{R T_{HC}^{f^2}}\right)} \right) \exp \left(-\frac{S \left(\frac{A \Delta H_R \rho_{film} \delta E_a \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{HC}^F}\right)}{R T_{HC}^{f^2}} \right)}{m_s c_{p,s}} \frac{h}{h - \frac{A \Delta H_R \rho_{film} \delta E_a \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{HC}^F}\right)}{R T_{HC}^{f^2}}} \right) - \frac{\left(1 - \frac{Ea}{RT_{HC}^F}\right)}{\left(\frac{Ea}{R T_{HC}^{f^2}}\right)} \quad [3.2,49]$$

Per un confronto si riportano in grafico le due espressioni di T_s in Figura 3.2-3a ed 3.2-3b:

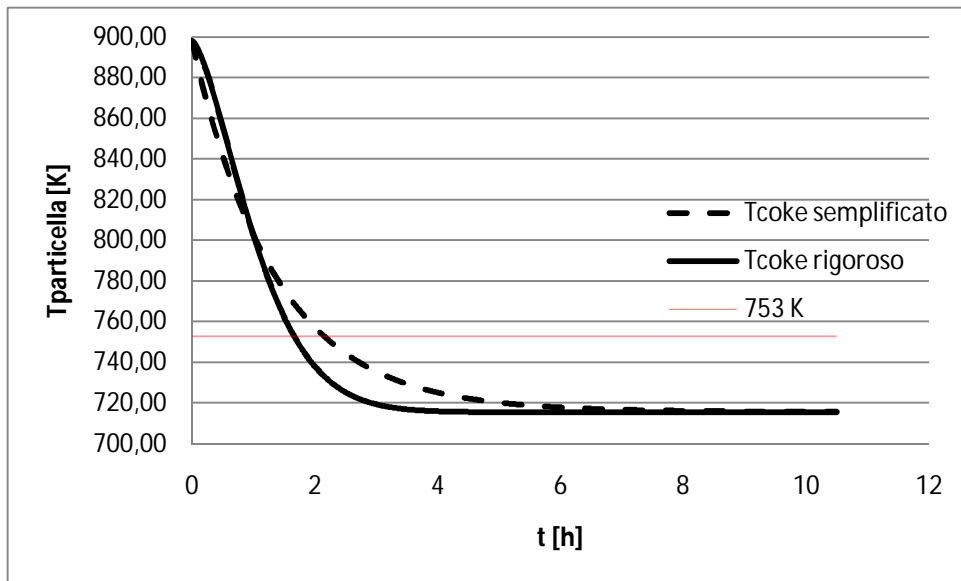


Figura 3.2-3a

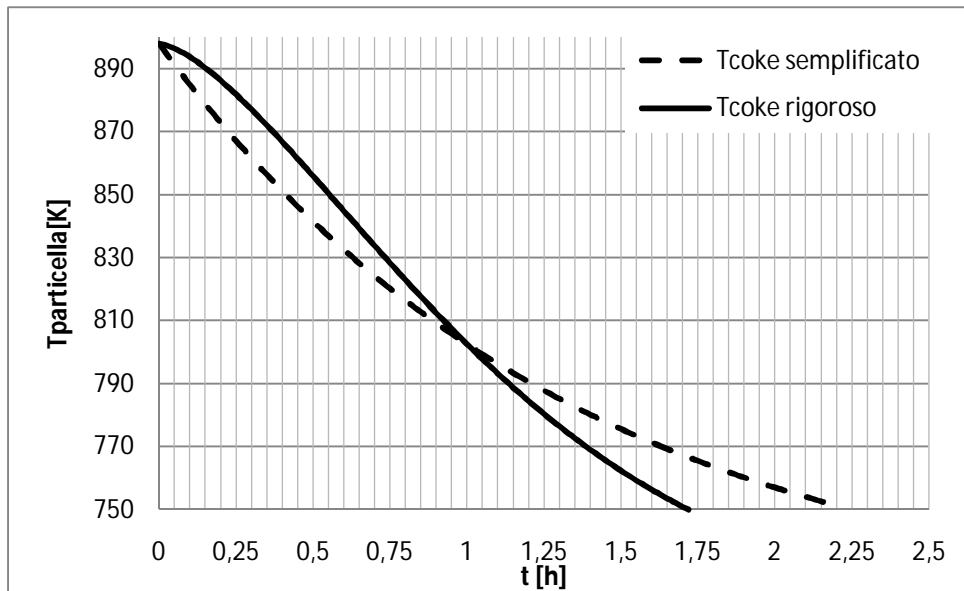


Figura 3.2-3b

Dai grafici ottenuti (Figura 3.2-3a e Figura 3.2-3b) si osserva e conferma quanto affermato in precedenza: il tempo caratteristico di reazione risulta di un ordine di grandezza inferiore al tempo caratteristico del delayed coking. In particolare, dal modello rigoroso risulta che il tempo di reazione è di circa 1.75 h. Il processo viene bloccato ad una temperatura di circa 753 K (480°C). Questo è giustificato, non soltanto, dal fatto che le reazioni di pirolisi siano attive solo per temperature maggiori della T appena indicata ma anche dal fatto che la velocità di rimozione del calore dalla particella è proporzionale alla derivata degli andamenti della temperatura rappresentati e risulta significativa soltanto per temperature maggiori di 733 - 753 K (460 - 480°C).

È possibile, inoltre, osservare come il termine turbolento, presente nel coefficiente di scambio, risulti decisivo solo per tempi maggiori di 4-6 h. Ciò non toglie che l'utilizzo della forma semplificata, in cui si assume h costante, porti comunque ad una buona stima del tempo di raffreddamento della particella, limitando l'errore relativo rispetto al modello rigoroso a circa il 20%.

PARTE QUARTA

CONCLUSIONI

CONCLUSIONI

Sul modello cinetico

Allo stato attuale il programma di simulazione DECO[®] non include ancora gli aggiornamenti descritti nella presente tesi. Tuttavia è possibile prevedere che i risultati ottenibili con l'inserimento delle modifiche opportune nel programma, non differiranno in maniera troppo significativa dai valori calcolati attraverso la precedente versione. Questo in virtù del fatto che da un confronto tra le reazioni ottenute dal presente lavoro e le reazioni precedentemente inserite non risultano differenze significative nei coefficienti stechiometrici.

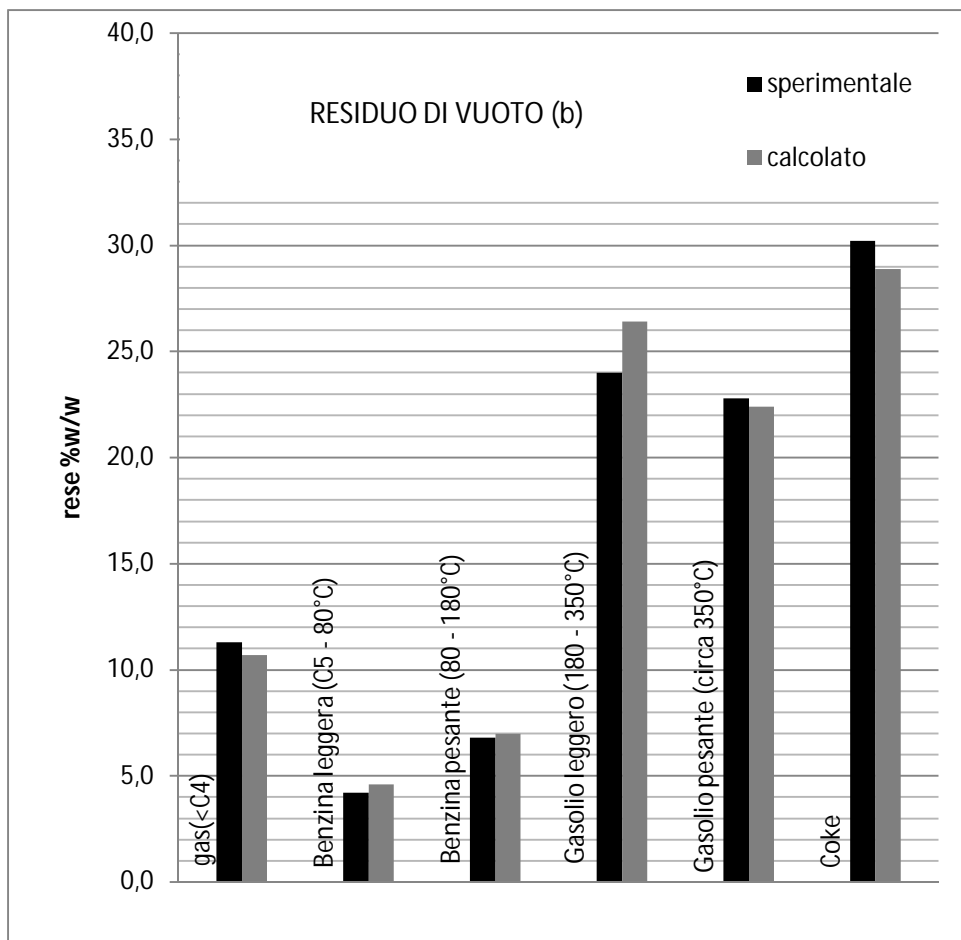
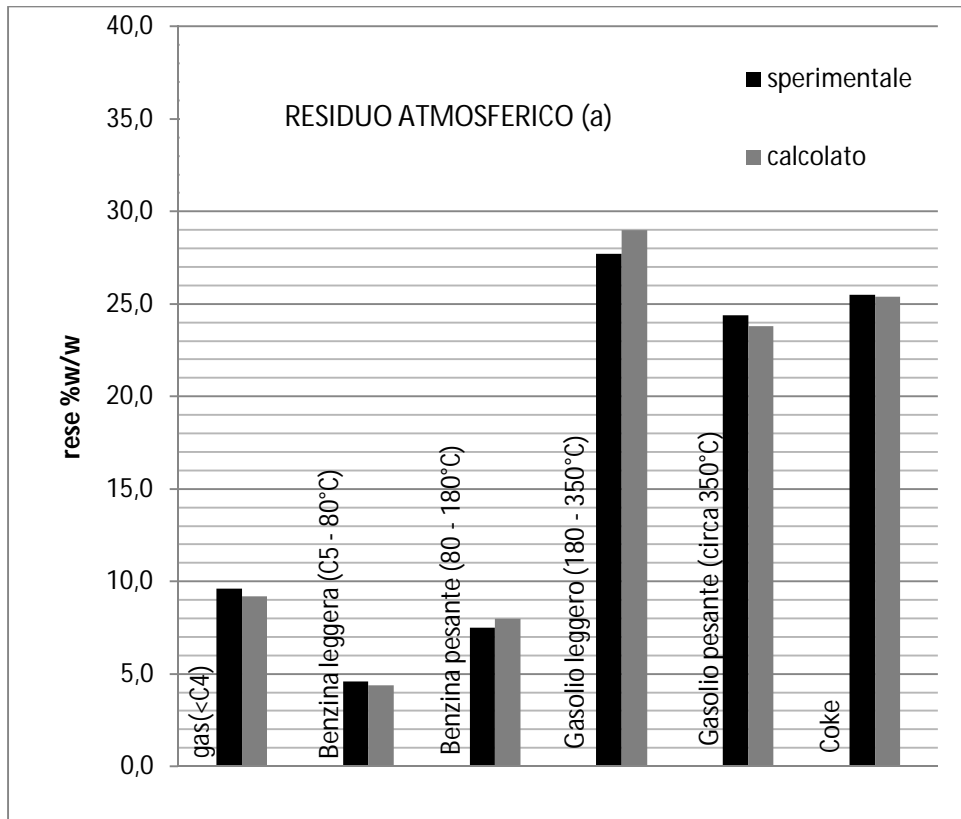
Si riportano di seguito i risultati ottenuti per mezzo della precedente versione del programma DECO[®].

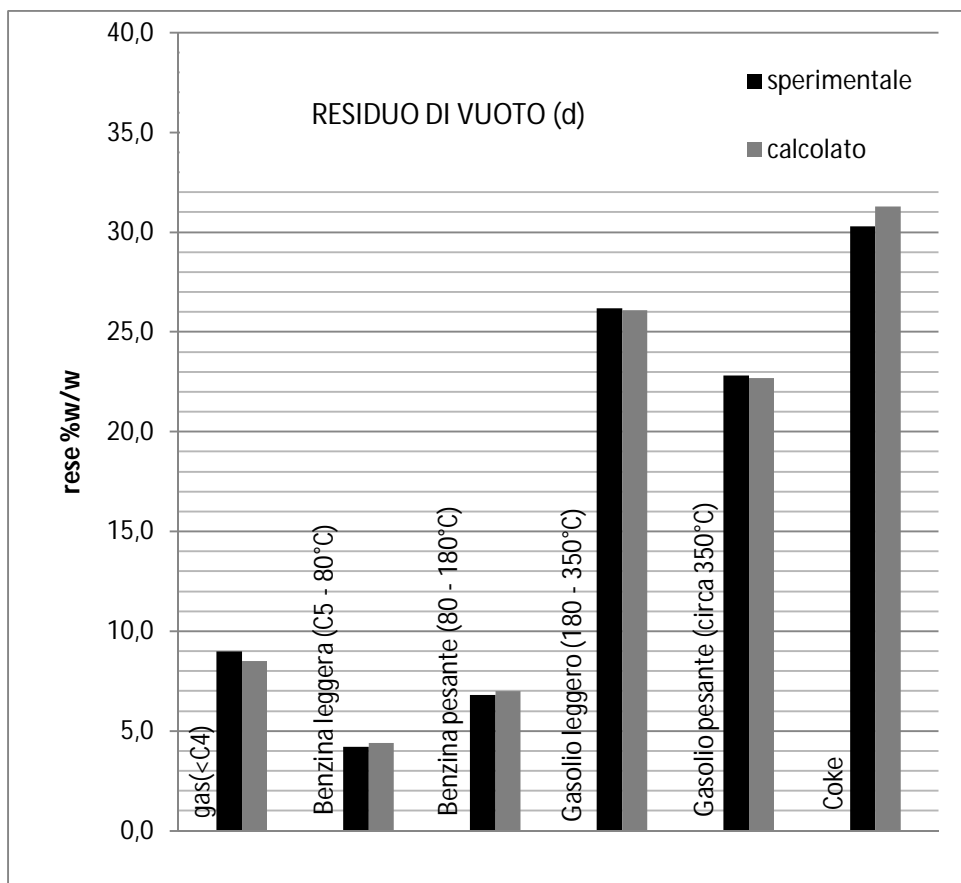
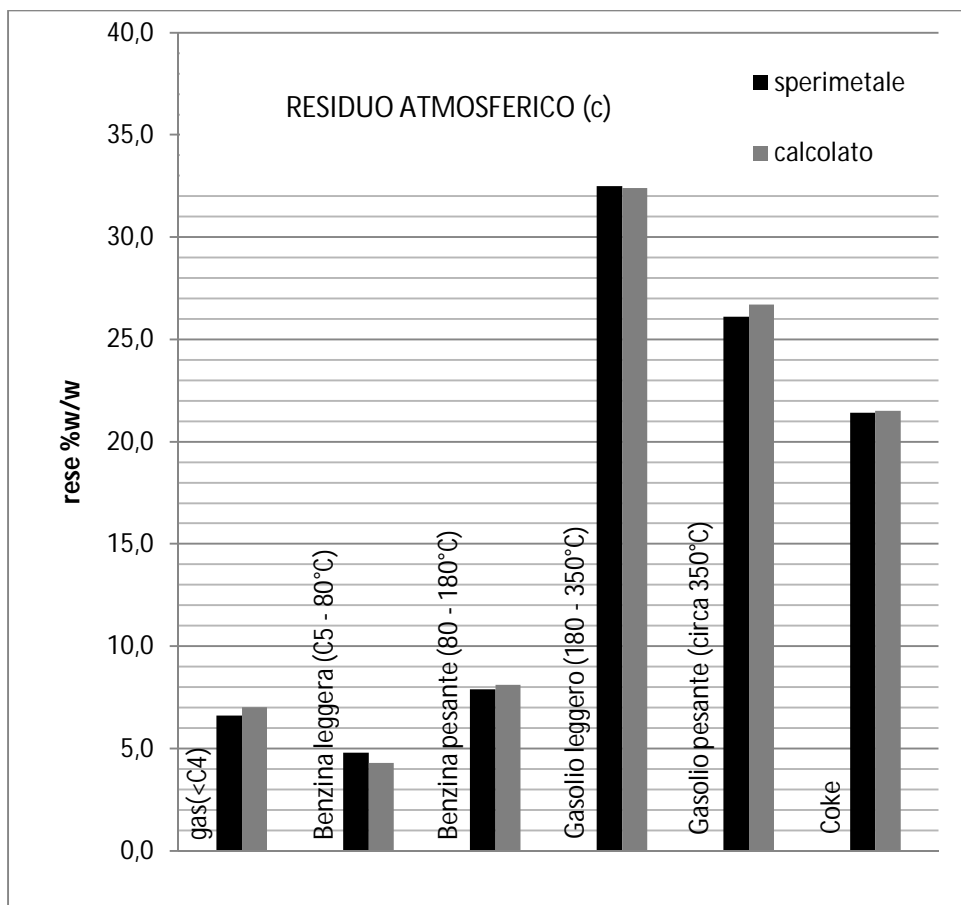
Alimentazione	Densità [g/cm³]	Zolfo [%peso]	CCR (Sper.)	CCR (Calc.)	Viscosità [Cst a 50°C]
(a). Residuo atmosferico	1.044	8.30	17.00	19.50	400·10 ³
(b). Residuo da vuoto	1.065	8.80	20.00	21.90	25·10 ⁶
(c). Residuo atmosferico	0.980	3.30	14.00	12.00	1.1·10 ³
(d). Residuo da vuoto	1.026	4.00	20.00	18.00	400·10 ³

Prodotti	Rese del processo, espresse in percentuale massiva							
	(a)		(b)		(c)		(d)	
	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.
Gas (<C ₄)	9.6	9.2	11.3	10.7	6.6	7.0	9.0	8.5
Benzina leggera (C ₅ - 80°C)	4.6	4.4	4.2	4.6	4.8	4.3	4.2	4.4
Benzina pesante (80 - 180°C)	7.5	8.0	6.8	7.0	7.9	8.1	6.8	7.0
Gasolio leggero (180 - 350°C)	27.7	29.0	24.0	26.4	32.5	32.4	26.2	26.1
Gasolio pesante (circa 350°C)	24.4	23.8	22.8	22.4	26.1	26.7	22.8	22.7
Coke	25.5	25.4	30.2	28.9	21.4	21.5	30.3	31.3
Perdite	0.7	-	0.7	-	0.7	-	0.7	-
Totale	100.0		100.0		100.0		100.0	

Ripartizione dei Gas	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.	Sper.	Calc.
H ₂ S	3.4	3.1	3.9	3.7	1.3	1.1	1.6	1.5
CH ₄ + H ₂ + C ₂	3.7	2.4	4.3	2.8	3.1	2.2	4.3	2.8
C ₃	1.1	1.2	1.4	1.3	1	1.1	1.4	1.3
C ₄	1.4	2.6	2.6	2.9	1.2	2.4	1.7	2.9

Si riportano in grafico i risultati tabulati





Un'attenta analisi dei risultati porta a concludere che lo schema cinetico applicato conduce a risultati poco discordanti con i dati sperimentali disponibili.

Dai grafici precedenti è possibile notare come per i prodotti pesanti quali coke e gasoli pesanti, l'accuratezza dei risultati ottenuti sia più che accettabile: le oscillazioni più ampie si verificano per le benzine leggere e per i gas.

Il modello messo a punto in questa tesi dovrebbe eliminare questa discrepanza. Ciononostante, allo stato attuale, non risulta possibile accertare questo miglioramento.

Errore relativo sulla frazione (%)	(a)	(b)	(c)	(d)
Gas (<C4)	4.17	5.31	6.06	5.56
Benzina leggera (C5 - 80°C)	4.35	9.52	10.42	4.76
Benzina pesante (80 - 180°C)	6.67	2.94	2.53	2.94
Gasolio leggero (180 - 350°C)	4.69	10.00	0.31	0.38
Gasolio pesante (circa 350°C)	2.46	1.75	2.30	0.44
Coke	0.39	4.30	0.47	3.30

Come è possibile osservare dalla precedente tabella, l'errore massimo calcolabile è del 10.42% relativamente alla benzina leggera risultante da un residuo atmosferico.

Analizzando in maniera più precisa i dati si può notare che le maggiori differenze nella produzione di coke si verificano nella simulazione dei residui da vuoto (b) e (d). Questa differenza è determinata da una sottovalutazione delle reazioni di formazione dei precursori del coke e di conseguenza dei prodotti più leggeri. Scopo della tesi è stato anche quello di riconsiderare le reazioni decomposizione delle catene laterali delle olefine aromatiche (AROLEQ) al fine di appianare la differenza succitata.

Un'altra importante annotazione riguarda la frazione C₄ che, dai dati raccolti sembrerebbe sovrastimata: in realtà negli impianti industriali tale frazione è in gran parte disciolta nelle benzine leggere e conseguentemente nelle rese sperimentali tale frazione risulta inferiore rispetto a quanto stimabile da un modello cinetico. Il modello in tal senso non necessita di subire modifiche.

Sul modello del reattore

Il precedente accenno matematico ad una trattazione rigorosa del problema non è per nulla esaustivo ed ha solamente lo scopo di rendere il lettore consapevole che quanto detto nella descrizione del fenomeno necessita di essere approfondita ulteriormente per giungere ad una

delineazione più precisa dei profili di temperatura all'interno del reattore. Per giungere a tale scopo ci si dovrà avvalere anche della conoscenza quantomeno approssimativa del modello fluidodinamico relativo all'intero reattore.

Da notare quanto l'avvalersi di una macrocinetica semplifichi la trattazione matematica del problema, tanto da aver potuto separare i bilanci materiali di componente ed energetico, giungendo ugualmente ad una stima più che accettabile del tempo di residenza richiesto all'esaurimento del processo di pirolisi del residuo trattato.

Le considerazioni evidenziate nel corso di questa tesi, relativamente sia al modello cinetico sia al modello del reattore, hanno come scopo ultimo, la definizione di un modello utilizzabile per il miglioramento e l'ottimizzazione delle attività di progettazione e conduzione di impianto.

Il modello cinetico potrebbe, ad esempio, essere applicato all'interno di un software applicativo di simulazione presente nei controllori in anteazione per la stima delle composizioni uscenti dal reattore.

Consegue un evidente vantaggio economico nella possibilità di scegliere le condizioni operative migliori per l'ottenimento preferenziale di un dato prodotto.

Bibliografia

- [1] Appunti delle lezioni del corso di “Meccanica dei Fluidi con Principi di Ingegneria Chimica” a cura del Prof. Mario Dente e della Prof.ssa Giulia Luisa Bozzano
- [2] Appunti delle lezioni del corso di “Principi di Ingegneria Chimica A+B” a cura della Prof.ssa Giulia Luisa Bozzano e del Prof. Mario Dente.
- [3] Raccolta appunti di ricerca a cura del Prof. Mario Dente
- [4] G.Bozzano, cinetica di reazione in fase liquida: il caso del Visbreaking e cenni al processo di coking, Tesi di Dottorato in Ingegneria Chimica,1994
- [5] M.Dente, G.Bozzano, T.Faravelli, A. Marongiu, S. Pierucci e E.Ranzi, Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase, dipartimento di Chimica, Materiali e ingegneria Chimica,Politecnico di Milano, 2007
- [6] P. Bordoni, A. Bonfigli, Simulazione del Processo di delayed coking, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano, relatore Prof. M.Dente, 1995-1996
- [7] D.Stellacci, G. Caputo, delayed Coking di residui petroliferi: nuovi sviluppi, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano, relatore Prof. M.Dente, 1995-1996
- [8] Composition and analysis of heavy petroleum fractions- Klaus H. Altgelt,Mieczyslaw M. Boduszynski, cap3 , cap4
- [9] Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, 2002 Wiley-VCH
- [10] Petroleum Refining Technology and economics, Fourth Edition - James H. Gary, Glenn E. Handwerk
- [11] Chemical Engineer’s Handbook – R. Perry et. Al. – 8th Edition
- [12] Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds – Edward Furimsky , Fuel Processing Technology 67 – 2000 – 205, 230
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 84th edition, 2004
- [14] Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley-Interscience,
- [15] Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds, Edward Furimsky, Fuel Processing Technology, 2000
- [16] studies in coking of Arabian Mix Vacuum Residue, A.N. Sawarkar, A.B. Pandit e J.B. Joshi Institute of chemical Technology, Mumbai, India - 2007
- [17] Solid entrainment into gas, liquid, and gas-liquid spray jets in fluidized beds, C.Briens, F. Berruti, V. Felli, E. Chan, University of Western Ontario, Powder Technology – 2006
- [18] Coking Behavior and catalyst Deactivation for catalytic pyrolysis of heavy oil, X. Meng, C. Xu, J. Gao, China University of Petroleum, Beijing, China, Fuel – 2006

[19] simulated Delayed Coking Characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry, A.Guo, X. Zhang, Z.Wang, Fuel Processing Technology -2007

RINGRAZIAMENTI

Ai miei genitori e ai miei più cari amici, che durante gli studi mi hanno supportato ed aiutato pazientemente: Daniele, Valerio, Matteo, Stefania, Mattia, Riccardo, Francesco, Martina...

Jacopo

A Sonia, ai miei genitori e ai miei parenti un grazie enorme per avermi aiutato e sopportato durante tutto il periodo di studio qui al Politecnico di Milano.

Gianluca

Al Professor Mario Dente e alla Professoressa Giulia Luisa Bozzano, per il supporto fornitoci durante tutto il lavoro di tesi, per averci trasmesso frammenti della loro esperienza e per i preziosi insegnamenti di vita.