

POLITECNICO DI MILANO



Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"

**STUDIO CINETICO DELL'UPGRADING DI OLI PESANTI
MEDIANTE L'UTILIZZO DI PLASMI**

Relatore: prof. Carlo A. Cavallotti

Correlatore: Daniela Polino

Elaborato per la laurea specialistica di:
Stefano Valerio Ravasio Matr. 734654

Anno Accademico 2009-2010

Indice

	Prefazione	3
1	Introduzione	6
1.1	L'olio pesante nell'industria petrolifera	7
1.2	Processi di trattamento degli oli pesanti.....	8
1.3	Utilizzo di scariche in presenza di liquidi.....	9
1.4	Risultati sperimentali di letteratura e scopo della tesi.....	14
2	Modelli cinetici	17
2.1	Modello cinetico del plasma.....	18
2.1.1	Descrizione del sistema.....	18
2.1.2	Calcolo dei parametri di caratterizzazione del sistema.....	26
2.2	Modello cinetico del liquido.....	29
2.2.1	Meccanismo cinetico: fase 1.....	30
2.2.2	Meccanismo cinetico: fase 2.....	36
2.2.1	Meccanismo cinetico: fase 3.....	38
3	Risultati delle simulazioni.....	45
3.1	Reattività in fase gassosa.....	46
3.2	Reattività in fase liquida.....	51
3.2.1	Simulazione del modello cinetico 1.....	51
3.2.2	Simulazione del modello cinetico 2.....	53
3.2.3	Simulazione del modello cinetico 3.....	69
3.3	Reattività del sistema globale.....	78
3.4	Modello semplificato.....	85
4	Conclusioni	92
5	Bibliografia	95

Prefazione

La valorizzazione di tagli petroliferi ad elevato peso molecolare costituisce uno dei principali obiettivi delle raffinerie moderne. Essi infatti hanno un valore commerciale estremamente ridotto perché l'elevato residuo fisso e gli ingenti contenuti di metalli pesanti e composti solforati ne rendono problematica la combustione. Ciò ne impedisce l'utilizzo nel settore energetico e nell'autotrazione. Sfortunatamente l'evoluzione del mercato del petrolio rispetto alla domanda globale sta inducendo ad un peggioramento nella qualità dei greggi. Ciò significa che gli oli leggeri tenderanno sempre più a scarseggiare e quindi sarà necessario ricorrere, in misura maggiore agli oli pesanti ed extra-pesanti.

Per far fronte a questa situazione, attualmente si stanno compiendo sforzi considerevoli nello studio di nuove tecnologie in grado di convertire i tagli petroliferi ad elevato peso molecolare medio in nafta e gasoli, per i quali la richiesta di mercato è estremamente elevata. Processi di questo tipo presentano però numerosi inconvenienti. Uno di essi è che gli oli pesanti contengono una quantità considerevole di composti poli aromatici, ossia resine ed asfalteni. Tali componenti sono molto instabili, se sottoposti a trattamenti termici, e tendono a formare una grande quantità di coke. Oltre a ciò sono necessari anche trattamenti specifici per rimuovere i metalli pesanti ed i composti solforati. Infine, l'elevatissima viscosità di queste cariche ne rende difficoltoso il flussaggio in tubature e quindi anche il trasporto all'interno della raffineria.

Lo scopo di questa trattazione è di studiare dal punto di vista cinetico un nuovo processo di valorizzazione di questo tipo di cariche idrocarburiche. Tale processo di upgrading in fase liquida è associato ad un altro processo che era già stato oggetto di un lavoro tesi precedente, svolto al Politecnico di Milano [Maffioletti e Bertino 2009], ossia il trattamento di gas naturale mediante plasma non termico.

L'olio pesante viene fatto scorrere all'interno di un reattore bifasico, in cui è presente anche gas naturale. Quest'ultimo passa tra due elettrodi a cui è applicata un'elevata differenza di potenziale (dell'ordine delle decine di migliaia di V), la quale viene variata periodicamente. In questo modo si generano delle scariche discontinue capaci di sostenere un plasma (sistema di tipo pulsed corona). All'interno della regione di scarica si generano elettroni, molecole eccitate, ioni, specie radicaliche e fotoni. I radicali diffondono nella fase liquida ed innescano un meccanismo di cracking dei composti ad elevato peso molecolare.

Per permettere a tale meccanismo di aver luogo non sono necessarie reazioni di iniziazione termica. Quindi il processo può essere condotto anche a temperature relativamente moderate (meno di

300°C). Ciò limita la deposizione di coke. Evidenze sperimentali dimostrano inoltre che non si formano quantità apprezzabili di composti con peso molecolare maggiore rispetto a quelli di partenza. Infine, dato che il processo di cracking dell'olio pesante è associato a quello di conversione del metano, i vantaggi di entrambi vengono combinati.

La prima pratica di questo lavoro è consistita nella modifica del modello in fase gas, adattato per poter descrivere l'assorbimento di radicali in una fase liquida. Il modello così modificato è stato utilizzato per stimare i parametri necessari a caratterizzare il processo, ossia la potenza elettrica media e la portata di radicali entrante nell'olio. È stata quindi condotta un'analisi di sensitività sui parametri caratteristici del plasma.

Successivamente si è focalizzato lo studio sulla reattività del liquido. Dato che la modellazione di un meccanismo di reazione in fase liquida di un sistema costituito da una quantità pressoché infinita di specie idrocarburiche complesse, come nel caso di tagli petroliferi altobollenti, può risultare estremamente complicata, si è scelto di simulare un sistema in cui viene alimentato cetano (normal esadecano). Tale scelta è giustificata dal fatto che, nonostante le caratteristiche del cetano siano molto differenti da quelle degli oli pesanti, esso è un composto che può fornire indicazioni ragionevoli sulle principali reazioni attive all'interno del liquido idrocarburico. Inoltre sono disponibili in letteratura anche dei risultati sperimentali inerenti a questo tipo di carica [Kong 2006] e [Kong et al. 2007]. Le reazioni sono state inserite all'interno del modello del liquido in più stadi ed in ognuno di essi ne è stato valutato l'effetto, anche attraverso analisi di sensitività sui parametri del sistema. Si sono quindi potuti giustificare qualitativamente i risultati sperimentali. Le reazioni fondamentali in grado di caratterizzare il rendimento del processo sono risultate essere le beta decomposizioni e le combinazioni bimolecolari di radicali alchilici.

I risultati di questi due modelli sono poi stati considerati globalmente per fornire una prima stima dell'efficienza globale del sistema. Dato che le costanti cinetiche delle reazioni di terminazioni incrociate non sono note, è stata fatta un'analisi di sensitività su tale parametro. Inoltre sono state valutate anche l'influenza della temperatura del sistema e della portata di radicali entrante nel liquido.

Dopo aver compreso quali siano le reazioni fondamentali del meccanismo in fase liquida, si è proposto un modello semplificato per il calcolo della conversione, estendibile anche ad idrocarburi di diverso tipo. Nonostante in tale modello sia stata fatta l'ipotesi di conversione tendente a 0, esso è in grado di rappresentare con buona approssimazione i risultati delle simulazioni del meccanismo complesso in fase liquida. Inoltre il modello semplificato è stato utile a spiegare con maggior precisione, quale effetto abbiano sul sistema le sue variabili principali.

Infine, dato che le reazioni di beta decomposizione dei radicali delle paraffine rappresentano il rate determining step del meccanismo, sono stati svolti dei calcoli quantomeccanici ab initio per stimarne i parametri. Conti di questo tipo sono serviti anche a valutare altri aspetti relativi al sistema liquido ed a poter valutare la tendenza alla scissione di altri componenti presenti negli oli pesanti.

1. Introduzione

L'evoluzione tecnologica del settore della raffinazione petrolifera è fortemente condizionata due fattori: la qualità dei greggi da trattare e la pressione legislativa sui limiti alle emissioni allo scarico degli autoveicoli e conseguentemente la qualità dei carburanti. D'altra parte, cambiamenti nelle aree produttive indurranno nel medio periodo un peggioramento nella qualità dei greggi e, di conseguenza, maggiori investimenti nei processi di conversione.

Il settore che si occupa delle conversioni del greggio in prodotti richiesti dal mercato è detto Downstream Oil. Esso cerca di soddisfare la necessità di raffinare il petrolio grezzo per produrre carburanti e altri derivati da impiegare nell'autotrazione di veicoli o nel settore energetico. Il downstream sta studiando nuovi processi di raffinazione per fronteggiare i cambiamenti sopra descritti. Quindi le raffinerie sono in forte evoluzione, per esempio nel campo della conversione di gas naturale a liquidi, della idrogenazione e desolforazione di tagli petroliferi, dei processi di produzione di idrogeno ed anche dei processi di conversione di greggi pesanti.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è di studiare dal punto di vista cinetico un nuovo processo di trattamento di quest'ultimo tipo di cariche che possa costituire una valida alternativa a quelli già esistenti. Tale processo di upgrading in fase liquida è associato ad un altro processo che era già stato oggetto di un lavoro tesi precedente svolto al Politecnico di Milano [Maffioletti e Bertino 2009], ossia il trattamento di gas naturale mediante plasma non termico. L'olio pesante viene fatto scorrere all'interno di un reattore bifasico, in cui è presente anche gas naturale. Quest'ultimo passa tra due elettrodi a cui è applicata un'elevata differenza di potenziale ΔV (dell'ordine delle decine di migliaia di V) che viene variata periodicamente in modo da generare delle scariche discontinue capaci di sostenere un plasma (sistema di tipo pulsed corona). All'interno della regione di scarica si generano elettroni, molecole eccitate, ioni, specie radicaliche e fotoni. I radicali diffondono nella fase liquida ed innescano un meccanismo di cracking dei composti ad elevato peso molecolare.

La possibilità di effettuare un upgrade di olio pesante mediante plasmi è stata dimostrata sperimentalmente da Kong [Kong 2006] e [Kong et al. 2007]. In tali prove sperimentali sono state trattate due tipi di cariche: una costituita esclusivamente da cetano (ovvero normal esadecano) ed una costituita da VGO (gasolio da vuoto). Si è scelto di simulare il sistema in cui è alimentato cetano perché, nonostante le sue caratteristiche siano molto differenti da quelle degli oli pesanti, esso è un composto che può dare un'idea ragionevole di quali possano essere le principali reazioni attive all'interno del liquido idrocarburico.

1.1 L'olio pesante nell'industria petrolifera

La prima fase della raffinazione del greggio è la sua distillazione frazionata, prima a pressione atmosferica e poi sotto vuoto. In questo modo è possibile suddividere il petrolio in più tagli aventi una distribuzione di pesi molecolari con media differente a seconda della temperatura di ebollizione normale della frazione in esame. Qualitativamente il valore commerciale di queste cariche ha un andamento a massimo in funzione del peso molecolare. Per tale motivo lo scopo di una raffineria è quello di cercare di ottenere la maggior quantità possibile di distillati medi (nafte e gasoli). Esistono vari tipi di frazioni pesanti, a seconda delle caratteristiche e degli impieghi commerciali: gli oli combustibili, gli oli lubrificanti, le cere ed i bitumi.

Con il termine "oli combustibili" si intende combustibili pesanti, costituiti prevalentemente da residui di distillazione, utilizzati in caldaie, forni, e grandi motori marini. Sono classificati in genere a seconda della loro viscosità (che ne influenza la pompabilità), del tenore di zolfo e di ceneri (che condizionano rispettivamente la quantità di SO₂ emessa nei fumi e la corrosione degli impianti di combustione).

Gli oli lubrificanti provengono da frazioni ottenute mediante distillazione sotto vuoto e da residui estratti con solventi selettivi. Essi rappresentano solo una piccola percentuale del grezzo (di solito circa il 2%). La principale caratteristica degli oli lubrificanti è la viscosità, che ne condiziona l'attitudine ad un determinato utilizzo. Infatti tali prodotti possono essere utilizzati per una svariata quantità di impieghi.

Le cere sono costituite da composti normal paraffinici superiori a C₂₀. Essi sono solidi a temperatura ambiente. Le cere vengono utilizzate come impermeabilizzanti per carte, come sigillanti, per la produzione di candele, ecc. Le loro caratteristiche fondamentali sono il punto di fusione (deve essere piuttosto elevato) ed il tenore in olio (deve essere il più basso possibile).

I bitumi sono i residui della distillazione sotto vuoto effettuata nelle raffinerie e possono essere impiegati come legante per materiali da costruzione. Dato che costituiscono lo scarto di tutte le altre frazioni pesanti, essi sono i prodotti petroliferi con minore valore commerciale.

Per adeguarsi alle nuove esigenze, le raffinerie dovranno incrementare la propria capacità di conversione di residui pesanti, i quali hanno un elevato contenuto di composti solforati, metalli ed altri componenti indesiderati. Inoltre i loro usi finali stanno diventando sempre più limitati. Infine la loro viscosità elevata ne rende problematica la lavorazione. Purtroppo, data l'evoluzione del mercato del greggio rispetto alla domanda globale, gli oli leggeri tenderanno a scarseggiare e quindi sarà necessario ricorrere sempre più agli oli pesanti o extra-pesanti.

1.2 Processi di trattamento degli oli pesanti

In questo paragrafo verranno descritti brevemente i principali processi di upgrading di oli pesanti, ovvero il visbreaking, il coking e l'hydrocracking. Essi sono trattamenti di cracking, per cui hanno luogo reazioni endotermiche, le quali richiedono un adeguato apporto di calore.

Uno dei problemi principali associati a questo tipo di processi è la formazione di coke, il quale deve essere rimosso dall'impianto e rende problematico l'impiego di eventuali catalizzatori. Ciò è dovuto all'instabilità termica dei composti poli aromatici altobollenti (resine ed asfalteni) presenti negli oli pesanti. Inoltre i prodotti leggeri formati da questo processo tendono ad avere modesto numero di ottano perché, a differenza del cracking catalitico, non viene favorita in alcun modo l'isomerizzazione da paraffine lineari a ramificate. La descrizione dei processi di questa sezione è tratta per la maggior parte da [J .H. Gary, G.E. Handwerk *Petroleum refining. Technology and economics* M. Dekker] e da [R. A. Meyers *Handbook of Petroleum Refining Processes* McGraw-Hill].

Il visbreaking

Il visbreaking, o viscosity breaking, è un processo di cracking termico applicato a cariche idrocarburiche pesanti. Dato che non viene utilizzato alcun catalizzatore, è possibile trattare direttamente residui anche molto inquinati da metalli pesanti, zolfo e argille. L'impianto è costituito fondamentalmente da un forno (mostrato in Figura 1.1) ed una colonna di distillazione atmosferica.



Figura 1.1: Forno di raffineria per visbreaking [www.gazzanigasrl.it]

Il principale problema di un processo di questo tipo è che gli oli pesanti contengono una quantità considerevole di composti poli aromatici, ossia resine ed asfalteni. Essi tendono a formare delle emulsioni, con la parte poli aromatica polare all'interno e la parte paraffinica apolare all'esterno. Il cracking dei composti pesanti causa la formazione di molecole più leggere apolari che diluiscono e solvatano i costituenti peptizzanti riducendone l'efficacia. Oltre a ciò si ha dealchilazione di strutture con catene lineari e quindi si abbassa il rapporto tra resine e asfalteni. Infine i gruppi acidi deboli e medi si decompongono, causando lo squilibrio del rapporto acido-base negli asfalteni. Per questi motivi la parte polare tende a separarsi da quella non polare. Ad alte temperature la fase polare è instabile e forma rapidamente coke. Per limitare questo problema è necessario operare in condizioni relativamente poco severe, ovvero a bassa temperature (430-485°C) e tempi di contatto limitati (pochi minuti). La pressione è compresa tra 10 e 20 bar.

Attualmente esistono due tipi di visbreaking: il coil cracking ed il soaker cracking. Nel primo tipo di processo tutta la reazione avviene all'interno del forno, il quale deve fornire degli adeguati volumi alle reazioni e superfici di scambio adatte per garantire lo scambio termico richiesto. Nel soaker cracking invece all'interno del forno avviene solo il trasferimento di calore, mentre i tempi di contatto adeguati sono raggiunti in un soaker (camera di calma) successivo.

Il cocking

Il cocking è un processo termico condotto in condizioni più severe rispetto al visbreaking ossia a tempi di contatto molto più elevati (anche più di 10 ore). Quindi, all'opposto di quanto viene fatto nel visbreaking, nel cocking si lavora in condizioni drastiche perché l'obiettivo è quello di produrre carbone di alta qualità, oltre che una varietà di gasoli e benzine come prodotti secondari. Questo processo conferisce un alto valore aggiunto all'impianto.

Esistono tre tipi di cocking: il delayed cocking, il fluid cocking ed il cocking a contatto continuo. Nel processo di delayed cocking, ovvero cocking ritardato, il calore viene fornito da una fornace, mentre i tempi di contatto richiesti dal processo sono raggiunti all'interno di uno o più (per rendere continuo il processo) soaker di grandi dimensioni, in modo che il coke prodotto possa essere periodicamente recuperato all'interno di tali serbatoi. Invece negli altri due processi le particelle di coke solido vengono mantenute in movimento da un adeguato flusso di gas, mentre il calore di reazione è fornito dalla combustione parziale di tali particelle.

L'hydrocracking

L'hydrocracking è un processo di cracking catalitico in presenza di idrogeno . Ciò è per evitare di dover effettuare la rigenerazione in continuo del catalizzatore.

Dal punto di vista termodinamico la conversione da paraffine ad elevato peso molecolare a paraffine più leggere è favorito a qualsiasi temperatura. Però la presenza di idrogeno inibisce la formazione di idrocarburi insaturi.

Il catalizzatore deve avere anche una funzione idrogenante oltre a quella di favorire il cracking. Per cui deve essere costituito sia da una componente acida, in grado di attivare per via carbocationica la rottura dei legami C-C, sia da una di natura metallica, in modo da dissociare le molecole di idrogeno formando idruri. Vengono perciò utilizzate matrici di silico-alluminati (che possiedono caratteristiche acide) con una fase dispersa di metalli nobili o di transizione (Pt, Pd, Mo, Ni, Fe).

Le temperature di processo (280-480°C) sono limitate inferiormente dall'attività del catalizzatore e della reazione di cracking. È necessario applicare una certa pressione (35-250 atm), perché il sistema è trifasico e quindi bisogna superare i problemi legati alle limitazioni diffusive dell'idrogeno gassoso all'interno dei centri attivi del catalizzatore. La compressione dell'idrogeno implica costi di investimento e di esercizio piuttosto elevati, ma comunque è necessaria per permettere alle reazioni di evolvere con velocità adeguata e per contenere i volumi.

I prodotti dell'hydrocracking sono miscele idrocarburiche molto paraffiniche. Il processo può essere sia a singolo stadio che a due stadi (schema di processo mostrato in Figura 1.2). Inoltre può essere realizzato sia con reattori a letto fisso (singolo strato o a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi), che con reattori a letto all'ebollizione.

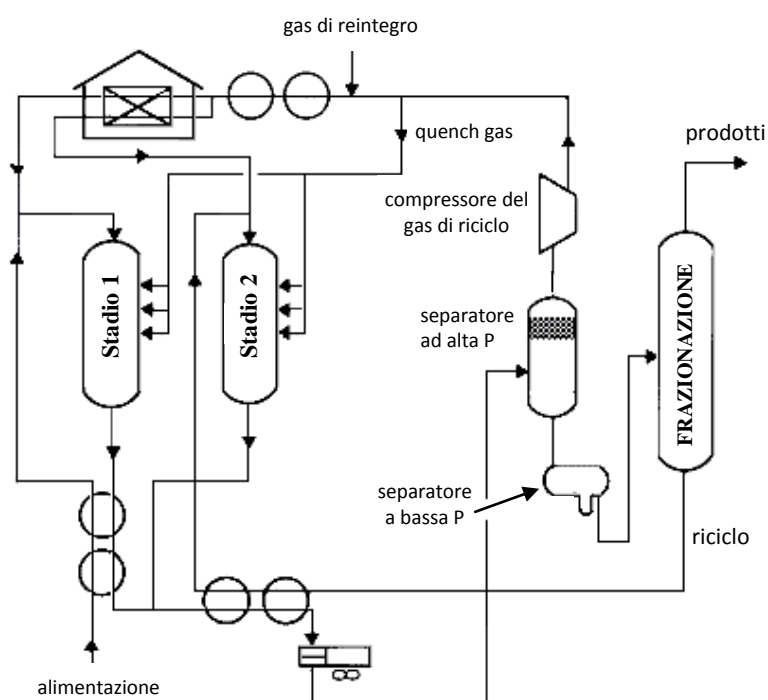


Figura 1.2: Schema di un processo di hydrocracking a 2 stadi [www.seatlaboratories.com]

1.3 Utilizzo di scariche in presenza di liquidi

In questa sezione verranno elencati i principali processi con scariche elettriche utilizzate per il trattamento di fasi liquide. Le informazioni seguenti sono state reperite da un articolo di Locke [Locke et al. 2006].

L'applicazione di forti campi elettrici in acqua e in liquidi organici è stato studiato per molti anni, a causa della sua importanza nei processi di trasmissione elettrica e le sue applicazioni pratiche in biologia, chimica ed elettrochimica. Più di recente sono stati indagati reattori con scarica elettrica in fase liquida. Essi sono in fase di sviluppo, per applicazioni ambientali, tra cui l'ottenimento di acqua potabile e il trattamento delle acque reflue; ma anche per rendere i processi di produzione di certe sostanze chimiche potenzialmente più rispettosi dell'ambiente. In generale, forti campi elettrici applicati in acqua (scarica elettroidraulica) avviano meccanismi sul piano chimico e fisico. Due dei tipi base di scarica elettroidraulica differiscono principalmente per la quantità di energia depositata nel sistema. I sistemi del tipo pulsed corona usano delle scariche di 1 J/impulso (Figura 1.3), mentre la scarica pulsed arc di 1 kJ/impulso.



Figura 1.3: Immagine di streamers in scarica di tipo pulsed corona in liquido [Locke et al. 2006]

Si è dimostrato che scariche elettriche ad alta tensione applicate direttamente in acqua (scarica elettroidraulica) o nella fase gassosa sopra di essa (plasma non termico), producono perossido di idrogeno, ossigeno e idrogeno molecolari, idrossile, idroperossile, idrogeno, ossigeno ed altri radicali. Inoltre, con l'aggiunta di aria o ossigeno ad un elettrodo ad alta tensione, si forma anche

ozono. Nelle condizioni fisiche dei sistemi in esame, queste specie reattive, a loro volta, sono in grado di degradare rapidamente ed efficacemente molti composti organici. Inoltre si sono studiati vari processi mediante scariche elettriche per ossidare molti tipi di ioni inorganici. I campi elettrici in fase acquosa hanno anche la capacità di portare alla distruzione e inattivazione di virus, lieviti e batteri e di prevenire la formazione di biofilm nelle linee di acqua potabile.

Esistono potenzialmente delle applicazioni di questo tipo di processi nel campo della chimica verde: ovvero per effettuare delle sintesi chimiche di una gamma di composti organici, idrocarburi, polimeri e nanomateriali in modo più eco sostenibile rispetto ai metodi tradizionali. Alcune altre applicazioni di condensatori pulsed arc con scariche ad alta energia in acqua sono: la simulazione di esplosioni sottomarine, la formatura dei metalli, ma anche, nel campo dell'ingegneria biomedica, la chirurgia ed i trattamenti della pelle.

I fenomeni fisici derivanti da forti campi elettrici applicati a fasi liquide sono: la formazione di bolle, la riduzione delle dimensioni delle bolle formate da flussi di gas che attraversano degli elettrodi cavi ad alta tensione, il possibile sviluppo di condizioni supercritiche all'interno del liquido, causato dalla produzione di regioni localizzate ad alta temperatura e pressione, e la formazione di onde d'urto, acustiche e radiazioni UV.

Sia i fattori fisici che quelli chimici possono essere importanti per la promozione di reazioni chimiche desiderabili. I componenti indesiderati possono essere degradati direttamente dalle scariche (ad esempio tramite reazioni di pirolisi, fotolisi o di impatto elettronico), oppure possono essere degradati indirettamente attraverso delle reazioni con una o più delle specie primarie e secondarie molecolari, ioniche o radicaliche prodotte dalla scarica. L'importanza relativa di questi meccanismi diretti ed indiretti è fortemente dipendente dall'intensità del contributo di energia fornita al sistema e dalle caratteristiche dell'ambiente di reazione.

Metodi chimici diretti per degradare composti organici utilizzando ozono, acqua ossigenata e combinazioni di queste specie sono stati utilizzati per molti anni. L'ozono è stato studiato per più di 100 anni ed è generalmente sintetizzato in un plasma in fase gas e insufflato in fase liquida. Questo processo soffre di limitazioni diffusive dovute alla resistenza del trasporto interfase. Per molti anni sono state utilizzate per il trattamento di acqua la reazione di Fenton, ovvero la decomposizione catalitica di perossido di idrogeno in radicali idrossilici attraverso l'impiego di ioni metallici, e la corrispondente reazione foto-Fenton dove le radiazioni UV iniziano la decomposizione di perossidi. I metodi fotochimici invece sono oggetto di interesse recente.

L'assorbimento su carbone attivo viene spesso utilizzato per la rimozione di rifiuti relativamente diluiti. Questo metodo richiede anche la rigenerazione del carbone e lo smaltimento dei composti organici rimossi da esso. Alcuni studi recenti si sono concentrati sulla combinazione di processi con

scarica elettrica o di altre tecnologie di ossidazione avanzata (AOTs) con carboni attivi o trattamenti biologici. Questa combinazione sfrutta la capacità dei processi con scarica elettrica di rompere legami difficilmente scindibili biologicamente ed utilizza i fenomeni biologici relativamente meno costosi per gli elementi più facilmente biodegradabili contenuti nei rifiuti. Le combinazioni di carboni attivi con ozono, perossido di idrogeno, scariche elettriche, fasci di elettroni o ossidazione con aria umida, comportano la possibilità di sinergia tra le reazioni catalitiche e la continua rigenerazione del carbonio. Sono stato condotti anche ulteriori lavori analoghi utilizzando altri catalizzatori, compresi TiO_2 , allumina e zeoliti.

In sintesi, i potenziali vantaggi di processi con scariche elettriche in liquidi, nella fase gas sovrastante o in entrambe le fasi sono:

- Produzione in situ di specie chimiche altamente reattive, inclusi radicali e molecole. In questo modo non sarebbe più necessario fornire perossido di idrogeno, ozono o altre specie reattive dall'esterno.
- Incremento delle velocità di reazione in fase gas ed in fase liquida attraverso degli opportuni scambi interfase.
- Controllo della quantità relativa di specie reattive attraverso la regolazione del campo elettrico applicato e dei flussi di gas e di liquido
- Incremento degli scambi interfase tra gas e liquido riducendo le dimensioni delle bolle quando un gas è insufflato in un liquido
- Produzione di radiazioni UV, onde d'urto e condizioni supercritiche localizzate nella zona di scarica
- Effetto catalitico nel caso di scariche elettriche pulsanti combinate con vari tipi di particelle reattive, come i carboni attivi, zeoliti,
- foto catalizzatori, metalli di transizione ed altri catalizzatori eterogenei, anche applicati sugli elettrodi

1.4 Risultati sperimentali di letteratura e scopo della tesi

In questa trattazione verrà proposto un meccanismo di reazione per un processo di upgrading di idrocarburi pesanti associato alla conversione di gas naturale. Viene utilizzata una scarica elettrica per attivare il metano in fase gas e produrre un plasma con un'elevata concentrazione di radicali di idrogeno e di idrocarburi leggeri. Tali radicali diffondono parzialmente nella fase liquida costituita da idrocarburi pesanti, in modo da attivare un meccanismo di cracking a temperature contenute rispetto a quelle dei processi tradizionali. Tale approccio dovrebbe consentire di limitare i fenomeni che conducono alla deposizione di coke.

I risultati del modello proposto verranno confrontati con quelli sperimentali ottenuti da Kong [Kong 2006] e [Kong et al. 2007]. In questi esperimenti l'alimentazione è costituita da cetano (normal esadecano) ed il sistema opera a temperatura di circa 250°C. All'interno del reattore sono presenti due fasi: una liquida ed una gassosa. In quest'ultima viene generato un plasma attraverso un sistema DBD (dielectric barrier discharge plasma). Il sistema può essere rappresentato come un PFR a singolo passaggio e la conversione di cetano raggiunta è superiore al 30% (31%). Lo schema di tale apparecchiatura è riportata in Figura 1.4.

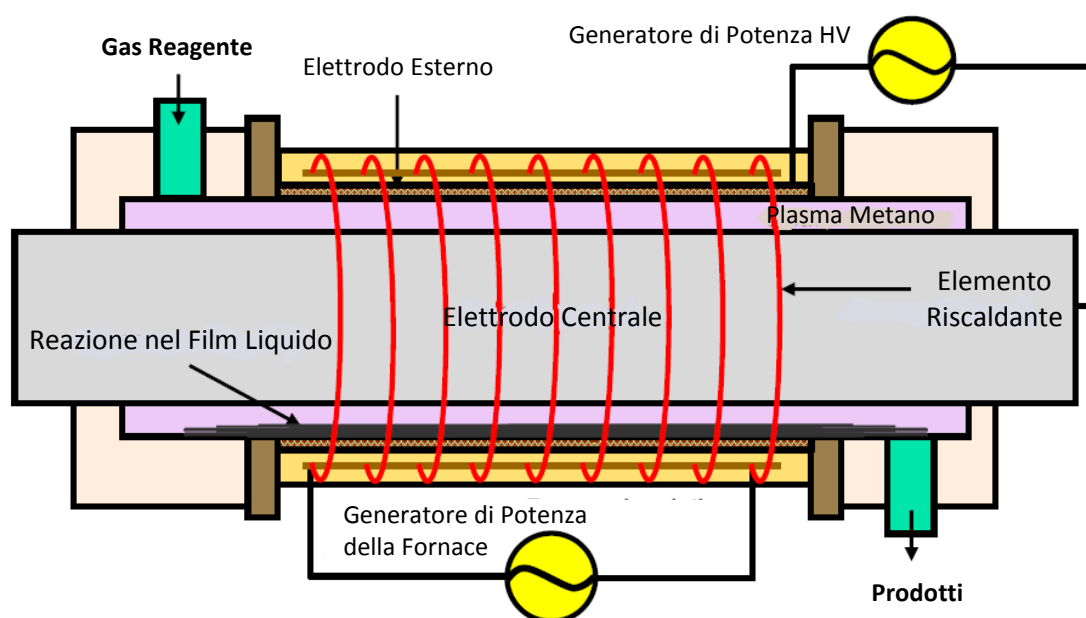


Figura 1.4: Schema dell'apparecchiatura sperimentale utilizzata da Kong [Kong et al. 2007]

In Figura 1.5 sono anche riportati i risultati sperimentali. Essi sono stati ottenuti analizzando il liquido in uscita dal reattore con un gas cromatografo.

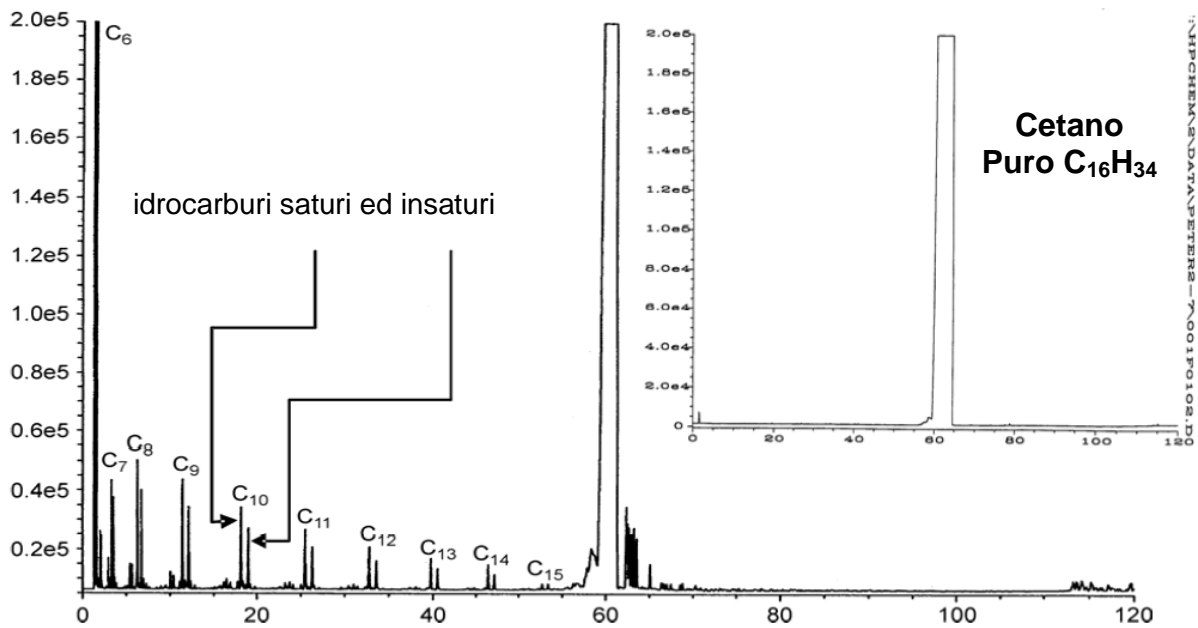


Figura 1.5: Risultati sperimentali del sistema con cetano [Kong et al. 2007]

Come si può notare, nei prodotti non sono presenti in quantità significative idrocarburi più pesanti del composto di partenza. I composti prodotti sono: paraffine ed olefine lineari, composti ramificati ed aromatici.

Inoltre sono state fatte delle prove analoghe utilizzando del VGO (gasolio da vuoto) come alimentazione al posto del cetano. I risultati sono riportati in figura 1.6:

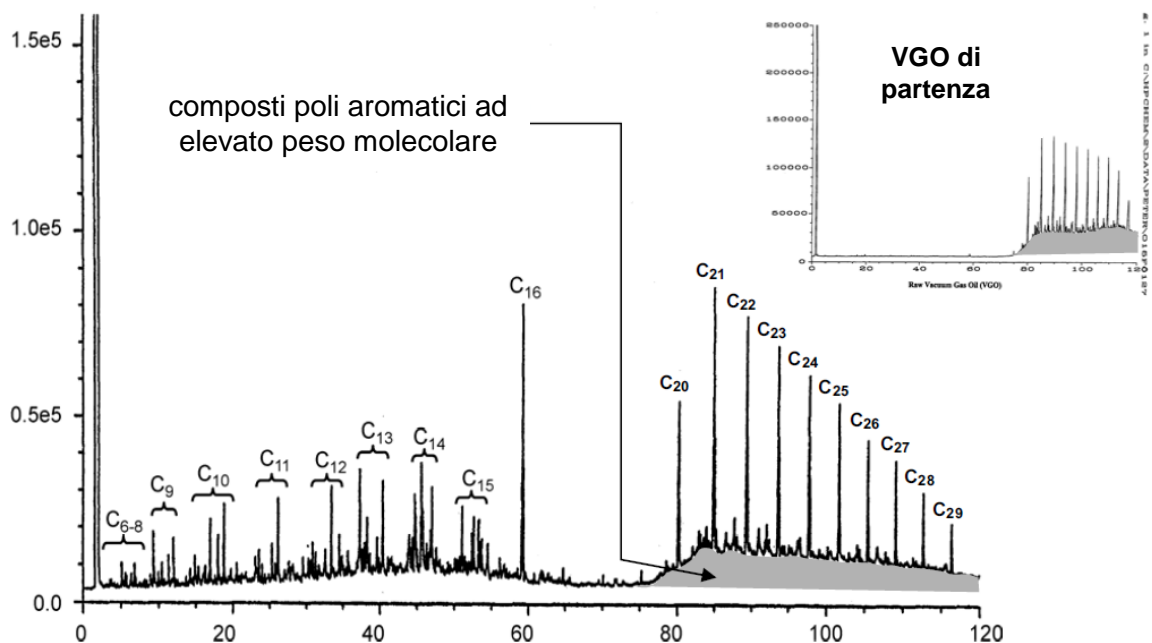


Figura 1.6: Risultati sperimentali del sistema con VGO [Kong et al. 2007]

Anche in questo caso i composti aromatici ed alifatici presenti nel VGO sono ridotti in specie più leggere e non si formano quantità significative di composti con peso molecolare maggiore rispetto a quelli di partenza.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è proporre un modello cinetico in grado di spiegare a livello qualitativo i risultati mostrati in questo capitolo. Per semplicità si è studiato il sistema che tratta cetano, anche se ovviamente, un processo di questo tipo dovrebbe occuparsi dell'upgrading di cariche molto più complesse e pesanti. I motivi di questa scelta sono stati spiegati in precedenza. Nonostante ciò, anche in questo caso il numero di componenti e di reazioni chimiche risulta essere molto elevato e lo schema cinetico piuttosto complesso. Inoltre, dato che questo studio è soltanto a livello preliminare, non si ha la pretesa di descrivere il processo nei dettagli, ma solo di delinearne le caratteristiche principali. Per cui è stata fatta una serie di semplificazioni che verranno spiegate nei capitoli successivi.

Dato che il modello cinetico in fase gas è già stato oggetto di una tesi precedente, sono stati trattati soltanto gli aspetti del plasma utili a descrivere il processo nella sua globalità, come la stima del costo energetico associato e della portata di radicali generata, i quali diffondono in fase liquida. Per fare ciò è stato necessario modificare leggermente il modello precedente.

La modellazione in fase liquida è stata invece suddivisa in più fasi, a causa della sua complessità. In ognuna di esse sono state inserite alcune categorie di reazioni e ne è stato descritto il contributo. Il problema principale è che non è noto con chiarezza il meccanismo di terminazione, il quale nel caso del cetano, a differenza degli oli pesanti, non sembrerebbe limitato dalla diffusione. Si è però provato a ragionare sulle caratteristiche delle reazioni di terminazione che potrebbero avvenire ed è stata svolta un'analisi di sensitività sui parametri delle costanti cinetiche di tali reazioni.

I risultati di questi due modelli sono poi stati considerati globalmente per fornire una prima stima dell'efficienza del sistema. Tuttavia nel caso degli oli pesanti, ci si aspettano prestazioni migliori perché essi dovrebbero essere più facilmente convertibili.

Inoltre si è anche proposto un modello semplificato per il calcolo della conversione, estendibile anche ad idrocarburi di diverso tipo.

Dato che le reazioni di beta decomposizione dei radicali delle paraffine sembrerebbero essere il rate determining step del meccanismo, la conoscenza dei loro parametri dovrebbe essere fondamentale per la stima dell'efficacia del processo. Per questo motivo sono stati svolti dei calcoli quantomeccanici ab initio per calcolare tali costanti. Conti di questo tipo sono serviti anche a valutare altri aspetti relativi al meccanismo in fase liquida ed a poter valutare la tendenza alla scissione di altri tipi di idrocarburi presenti negli oli pesanti.

2. Modelli cinetici

Oggetto di questo capitolo è la descrizione di un modello matematico adatto a descrivere l'evoluzione dinamica di un sistema reagente esposto ad un plasma. L'approccio modellistico si divide in due parti: la prima di esse è finalizzata alla descrizione delle reazioni che avvengono nel plasma, mentre l'altra è l'oggetto principale di questa tesi ed è focalizzata sullo studio della cinetica attiva nella fase liquida. La trattazione sviluppata si basa su diverse assunzioni. In primo luogo le due fasi sono considerate isoterme. In secondo luogo, poiché nel plasma possono essere generate diverse specie radicaliche, fra le quali le più abbondanti sono CH_3 ed H , si è assunto che solo questi radicali possano diffondere nel liquido e quindi ciò verrà considerato come l'unica interazione possibile tra le fasi. Per il resto il gas ed il liquido vengono perciò trattati in maniera indipendente.

Inoltre non è stata considerata l'evaporazione degli idrocarburi liquidi che, alle temperature di interesse, potrebbe non essere trascurabile ed è stato trascurato il bombardamento ionico sulla superficie di olio da trattare. Esso, se risultasse essere un fenomeno significativo, dovrebbe aumentare la resa e forse modificare anche la distribuzione dei prodotti.

Dato che lo studio di questo processo è ad un livello preliminare, si accetteranno queste ed altre semplificazioni. In questo capitolo perciò verranno descritti i modelli cinetici del gas e del liquido separatamente. Lo scopo del modello cinetico del plasma è quello di determinare il flusso di radicali da utilizzare nel modello del liquido. Data la complessità del sistema in fase liquida, l'implementazione dello schema cinetico è stata svolta in tre fasi. In ciascuna di esse si sono introdotti gradualmente certe classi di specie chimiche e di reazioni.

2.1 Modello cinetico del plasma

La fase gassosa da trattare è gas naturale, il quale è composto prevalentemente da metano. Perciò in questo modello l'alimentazione gassosa viene considerata composta esclusivamente da tale specie. A differenza da quanto fatto da Kong [Kong 2006] e [Kong et al. 2007], il sistema sperimentale a disposizione per eventuali prove non è di tipo DBD, ma pulsed corona, come mostrato in Figura 2.1. Per cui in questa trattazione si è simulato un reattore di questo tipo.

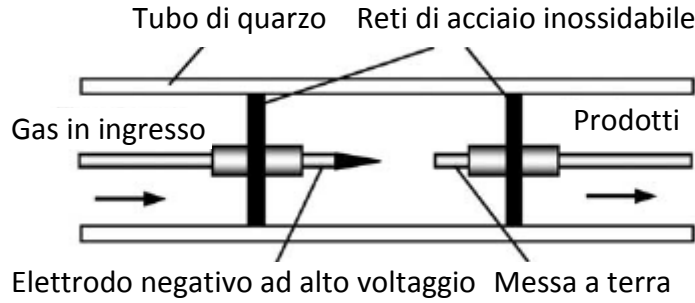


Figura 2.1: Schema di un reattore plasma di tipo pulsed corona [Kado et al. 2004]

Il gas passa tra due elettrodi a cui è applicata un'elevata differenza di potenziale ΔV (dell'ordine delle decine di migliaia di V) che viene variata periodicamente in modo da generare delle scariche discontinue in grado di sostenere un plasma. La regione di scarica è un volume simile ad un cilindro di lunghezza pari alla distanza tra gli elettrodi (1 cm) e diametro dell'ordine di $1\mu\text{m}$. I parametri di simulazione adottati sono stati definiti sulla base dell'esperienza maturata nel gruppo di ricerca sullo studio di plasmi di tipo atmosferico.

2.1.1 Descrizione del sistema

Poiché il sistema varia le proprie condizioni iterativamente nel tempo ed il plasma è localizzato in una porzione di volume della fase gas, tale volume V è stato idealizzato come un reattore batch di forma cilindrica contenente un gas (metano). La base inferiore, di superficie S è a contatto con il liquido. Infine si suppone che tale reattore sia isoterma. Le equazioni di bilancio sono esprimibili dalle relazioni 2.1, 2.2 e 2.3, mentre la velocità di reazione dalla relazione 2.4.

$$m_{tot} \frac{dw_i}{dt} = V PM_i \left(\sum_{j=1}^{NRG} v_{ij} R_{gj} + \frac{S}{V} \sum_{j=1}^{NRS} v_{ij} R_{sj} \right) \quad (2.1)$$

$$\frac{dm_{tot}}{dt} = V \sum_{i=1}^{NC} PM_i \left(\sum_{j=1}^{NRG} v_{ij} R_{gj} + \frac{S}{V} \sum_{j=1}^{NRS} v_{ij} R_{sj} \right) \quad (2.2)$$

$$\hat{P} = \frac{d(\rho \tilde{h})}{dt} \quad (2.3)$$

$$R_j = k_j \left(\frac{P}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{NC_j} \nu_{ij}} \prod_{i=1}^{NC_j} x_i^{\nu_{ij}} \quad (2.4)$$

Dove:

$$m_{tot} = \text{massa di gas nel sistema} = \frac{P PM_{med} V}{RT}$$

R, P e T = costante universale dei gas, pressione e temperatura del sistema

w_i e x_i = frazione massiva e molare della specie i

PM_{med} e PM_i = peso molecolare medio e della specie i

NRG e NRS = numero di reazioni in fase gas e superficiali

NC e NC_j = numero delle specie chimiche totali e coinvolte nella reazione j

ν_{ij} = coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione j

R_{gj} = velocità della reazione j in fase gas

R_{sj} = velocità della reazione superficiale j

k_j = costante cinetica della reazione j

\hat{P} = potenza specifica

ρ = densità massiva

\tilde{h} = entalpia massiva

In realtà le simulazioni sono state effettuate utilizzando un programma in FORTRAN che era stato realizzato in precedenza. Esso simula una serie di reattori CSTR, i quali approssimano ragionevolmente il comportamento di un reattore PFR e quindi anche di un reattore batch. Il passo di integrazione Δt è stato assunto pari al tempo di scarica t_{sca} .

Poiché il reattore funziona in modo continuo, le portate medie delle varie specie prodotte e consumate sono state determinate in base alla loro quantità generata all'interno del volume in un tempo pari all'inverso della frequenza di scarica e poi moltiplicate per il valore di tale frequenza.

Schematizzazione della regione di scarica

La regione in cui avviene la scarica è stata idealizzata come un reattore batch, di forma cilindrica, la cui base inferiore è a contatto con la fase liquida, come mostrato in figura 2.2. Quindi si è supposto che tutti i radicali H e CH₃ che vengono a contatto con tale superficie diffondano nella fase liquida, generando così una portata di radicali entranti in tale fase, ovvero che il loro assorbimento sia totale.

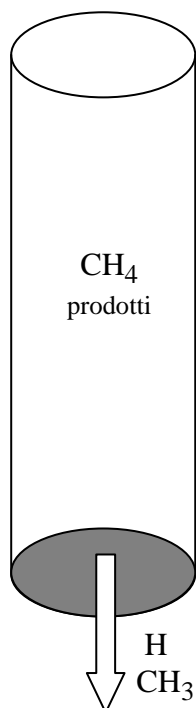


Figura 2.2: Schema della regione di scarica

Sono stati utilizzati i dati seguenti: diametro del cilindro pari ad $1\mu\text{m}$ e altezza pari a 1cm .

La scarica è applicata soltanto per un breve istante iniziale t_{sca} , dell'ordine di qualche decina di ns.

Per il resto del tempo di simulazione la reazione prosegue senza che venga fornita ulteriore energia al sistema. Il tempo di reazione è pari all'inverso della frequenza della scarica e si assume che i prodotti, dopo tale periodo di tempo, si disperdano completamente. In questo modo all'interno del volume cilindrico c'è sempre inizialmente solo metano.

Inoltre si è anche supposto che il volume del sistema resti costante. Quest'ultima in realtà non è del tutto verificata, a causa del rapido ed elevatissimo innalzamento locale di temperatura, si genera una sovra pressione locale che fa espandere la regione di scarica.

Schema cinetico nel plasma

Poiché lo schema cinetico di questo processo di upgrading di gas naturale in plasma è già stato trattato in una tesi precedente [Maffioletti e Bertino 2009]. Per cui in questa sezione ci si limiterà a riportare le reazioni e le specie chimiche presenti. Le costanti cinetiche verranno espresse utilizzando la relazione 2.5.

$$k(T) = A T^n \exp\left(-\frac{E_{\text{att}}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

La temperatura T è in K, l'energia di attivazione E_{att} in kcal/mol ed R è pari a $1,985\text{E-}3$ kcal/molK.

Le costanti cinetiche k fanno riferimento alle seguenti unità di misura: cm^3 , mol, s.

Per prima cosa si sono riportate le reazioni elettroniche in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Costanti cinetiche delle reazioni elettroniche

	Ionizzazione metano	A	n	Eatt
P-1	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	6.40E+18	-1.31	39.0
P-2	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + e$	5.30E+18	-1.31	39.0
P-3	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + e$	9.90E+17	-1.31	39.0
P-4	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + e$	4.90E+17	-1.31	39.0
P-5	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{C}^+ + 2\text{H}_2 + e$	1.70E+17	-1.31	39.0
	Dissociazione metano	A	n	Eatt
P-6	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	1.60E+18	-0.989	25.0
P-7	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	2.70E+17	-0.989	25.0
P-8	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	1.40E+17	-0.989	25.0
P-9	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 + e$	1.20E+14	-0.989	25.0
	Dissociazione idrogeno	A	n	Eatt
P-10	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	3.80E+18	-1.984	29.0
	Ionizzazione e dissociazione etano	A	n	Eatt
P-11	$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + e$	1.20E+19	-1.12	36.6
P-12	$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2 + 2e$	4.90E+18	-0.889	32.2
	Ionizzazione e dissociazione etilene	A	n	Eatt
P-13	$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + 2e$	6.20E+17	-0.276	26.7
P-14	$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + e$	1.60E+18	-0.507	31.1
	Ionizzazione e dissociazione acetilene	A	n	Eatt
P-15	$\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + 2e$	2.90E+17	-0.161	26.5
	Ionizzazione e dissociazione propano	A	n	Eatt
P-16	$\text{C}_3\text{H}_8 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_3 + 2e$	2.40E+15	0.0	0.0
P-17	$\text{C}_3\text{H}_8 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 + e$	1.80E+15	0.0	0.0

	Ionizzazione e dissociazione butano	A	n	Eatt
P-18	$C_4H_{10} + e \rightarrow C_3H_7^+ + H + 2e$	3.00E+15	0.0	0.0
P-19	$C_4H_{10} + e \rightarrow C_3H_6 + CH_4 + e$	1.70E+15	0.0	0.0

In Tabella 2.2 sono riportate le reazioni tra specie neutre, comprese quelle dipendenti dalla pressione (Pressure dependent). Non sono stati però riportati i parametri cinetici di quest'ultimo tipo di reazioni.

Tabella 2.2: Costanti cinetiche delle reazioni tra specie neutre

	Meccanismi C₁ e C₂	A	n	Eatt
N-0	$H + H \rightarrow H_2$	1.00E+18	-1.0	0.0
N-1	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	6.60E+08	1.6	10840.0
N-2	$CH_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H_2$	1.00E+13	0.0	23041.0
N-3	$CH_4 + CH_2 \rightarrow 2CH_3$	2.50E+06	2.0	8270.0
N-4	$CH_4 + H \rightarrow C_2H_4 + H$	6.00E+13	0.0	0.0
N-5	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	Pressure dependent		
N-6	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	Pressure dependent		
N-7	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	6.80E+12	0.1	10600.0
N-8	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1.00E+16	0.0	32967.0
N-9	$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	4.00E+13	0.0	0.0
N-10	$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$	Pressure dependent		
N-11	$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	1.90E+13	-0.5	0.0
N-12	$CH_3 + CH \rightarrow C_2H_3 + H$	3.13E+13	0.0	0.0
N-13	$CH_3 + C \rightarrow C_2H_2 + CH$	5.00E+13	0.0	0.0
N-14	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	5.00E+05	2.0	7230.0
N-15	$CH_2 + H \rightarrow CH_3$	Pressure dependent		
N-16	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	3.00E+13	0.0	0.0
N-17	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	3.10E+09	0.0	0.0
N-18	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_3 + H$	2.00E+13	0.0	0.0
N-19	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1.60E+15	0.0	11944.0
N-20	$CH_2 + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH$	2.00E+14	0.0	9930.0
N-21	$CH_2 + CH \rightarrow C_2H_2 + H$	4.00E+13	0.0	0.0
N-22	$CH_2 + C \rightarrow C_2H + H$	5.00E+13	0.0	0.0
N-23	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + 2H$	2.00E+14	0.0	10989.0
N-24	$CH_2 \rightarrow CH + H$	4.00E+15	0.0	83135.0
N-25	$CH + H_2 \rightarrow CH_3$	Pressure dependent		

N-26	$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	1.10E+14	0.0	3110.0
N-27	$\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	1.60E+14	0.0	0.0
N-28	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	6.10E+06	1.7	10450.0
N-29	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	2.90E+12	0.0	0.0
N-30	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	1.10E+14	0.0	260.0
N-31	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	1.10E+08	1.9	7530.0
N-32	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	6.40E+12	0.0	7904.0
N-33	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.30E+06	2.5	12240.0
N-34	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	Pressure dependent		
N-35	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	1.00E+13	0.0	68084.0
N-36	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	2.30E+05	2.0	9200.0
N-37	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	Pressure dependent		
N-38	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Pressure dependent		
N-39	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	2.00E+12	0.0	0.0
N-40	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	1.40E+12	0.0	0.0
N-41	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9$	1.30E+04	2.5	6128.0
N-42	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	1.10E+13	0.0	0.0
N-43	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	3.00E+13	0.0	0.0
N-44	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	Pressure dependent		
N-45	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	3.90E+11	0.0	0.0
N-46	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	9.60E+11	0.0	0.0
N-47	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	Pressure dependent		
N-48	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	Pressure dependent		
	Meccanismi C₃ e C₄	A	n	Eatt
N-49	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	Pressure dependent		
N-50	$\text{C}_4\text{H}_9 + \text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	5.20E+12	0.3	0.0
N-51	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	1.90E+14	-0.3	0.0
N-52	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	1.30E+06	2.5	6756.0
N-53	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	9.00E-01	3.7	7154.0
N-54	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	4.10E+06	2.2	890.0
N-55	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$	1.90E+13	-0.3	0.0

	Meccanismo del carbone	A	n	Eatt
N-56	$C_2H + H \rightarrow C_2H_2$	Pressure dependent		
N-57	$C_2H + CH_4 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	1.80E+12	0.0	497.0
N-58	$C_2H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	9.60E+11	0.0	0.0
N-59	$C_2H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	1.80E+12	0.0	0.0
N-60	$C_2H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_5$	3.60E+12	0.0	0.0
N-61	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	6.00E+13	0.0	27711.0
N-62	$CH \rightarrow C + H$	1.90E+14	0.0	66889.0
N-63	$CH_2 \rightarrow C + H_2$	1.60E+14	0.0	64023.0
N-64	$C_2 \rightarrow C + C$	1.50E+16	0.0	142140.0
N-65	$C_2H + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2$	1.80E+12	0.0	0.0
N-66	$C_2H_2 \rightarrow C_2 + H_2$	4.60E+07	0.0	4111.0
N-67	$C_2H \rightarrow C_2 + H$	1.70E+35	-5.2	113951.0
N-68	$C_2H + H \rightarrow C_2 + H_2$	3.60E+13	0.0	28189.0

In Tabella 2.3 sono riportate le reazioni ioniche.

Tabella 2.3: Costanti cinetiche delle reazioni ioniche

	Reazioni ioniche	K
I-1	$C^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_2^+ + H_2$	2.40E+14
I-2	$C^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_3^+ + H$	4.80E+14
I-3	$CH^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_2^+ + H_2 + H$	8.60E+13
I-4	$CH^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_3^+ + H_2$	6.60E+14
I-5	$CH^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H$	3.90E+13
I-6	$CH^+ + H_2 \rightarrow CH_2^+ + H$	7.20E+14
I-7	$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H_2$	5.00E+14
I-8	$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H$	2.20E+14
I-9	$CH_2^+ + CH_2 \rightarrow CH_3^+ + H$	9.60E+14
I-10	$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + CH_3$	8.30E+13
I-11	$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_2^+ + 2H_2$	2.40E+14
I-12	$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_3^+ + H_2 + H$	1.40E+14
I-13	$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$	7.20E+14
I-14	$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow CH_4^+ + CH_3$	8.20E+13
I-15	$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$	9.00E+14
I-16	$CH_4^+ + H_2 \rightarrow CH_5^+ + H$	1.20E+13

In Tabella 2.4 sono riportate le reazioni alla parete.

Tabella 2.4: Costanti cinetiche delle reazioni alla parete

	Reazioni alla parete	K
W-1	$\text{CH}_5^+ \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	2.20E+05
W-2	$\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_4$	2.30E+05
W-3	$\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_3$	2.30E+05
W-4	$\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_2$	2.40E+05
W-5	$\text{CH}^+ \rightarrow \text{CH}$	2.50E+05
W-6	$\text{C}^+ \rightarrow \text{C}$	2.60E+05
W-7	$\text{C}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	1.70E+05
W-8	$\text{C}_2\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	1.70E+05
W-9	$\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	1.70E+05
W-10	$\text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	1.80E+05
W-11	$\text{C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	2.80E+04

Infine in Tabella 2.5 sono riportate le reazioni di deposizione.

Tabella 2.5: Costanti cinetiche delle reazioni di deposizione

	Reazioni di deposizione	$(R/(2\pi PM_i))^{0.5}$	n
A-1	$\text{C} \rightarrow \text{Cb}$	1050	0.5
A-2	$\text{C}_2 \rightarrow 2\text{Cb}$	742.2	0.5
A-3	$\text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{Hb}$	727.4	0.5

A tali reazioni ne sono però state aggiunte delle altre, ossia quelle di assorbimento dei radicali sulla superficie di liquido. Come detto tale assorbimento è stato considerato completo e perciò le loro costanti cinetiche coincidono con quelle collisionali $k_{\text{coll } i}$ di H e CH_3 . Per calcolarle si è utilizzata la teoria cinetica dei gas, da cui deriva la relazione 2.6.

$$k_{\text{coll } i} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi PM_i}} \quad (2.6)$$

I valori calcolati sono riportati in Tabella 2.6.

Tabella 2.6: Costanti cinetiche collisionali dei radicali

	Reazioni collisionali con il liquido	A	n
A-4	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_{3\text{liq}}$	1,00E+03	0,5
A-5	$\text{H} \rightarrow \text{H}_{\text{liq}}$	3,60E+03	0,5

2.1.2 Calcolo dei parametri di caratterizzazione del sistema

In questo paragrafo verrà descritto come sono stati ricavati alcuni parametri utili per valutare le prestazioni del sistema. Dapprima si è valutata la potenza media da fornire al sistema, quindi il costo energetico; poi la portata di radicali media da utilizzare nel modello del liquido; poi da questi due parametri si è stimata un'efficienza di reazione, facendo riferimento alla rottura omolitica del metano e infine si è stimata l'efficienza del sistema globale.

Calcolo della potenza media

Dato che la scarica avviene solamente durante un periodo pari a t_{sca} , l'energia è fornita al sistema solo durante tale lasso di tempo. Essa viene calcolata dal programma tramite risoluzione del bilancio entalpico del primo reattore CSTR fittizio.

Poiché il tempo di residenza $\Delta\tau$ dei vari reattori tende a 0, il rapporto incrementale è circa uguale alla derivata. Ciò concettualmente equivale ad approssimare un reattore PFR come una serie infinita di reattori CSTR. Perciò si può applicare lo stesso concetto anche per un reattore batch perché le sue equazioni di bilancio sono identiche a quelle del PFR, a patto di sostituire al tempo di residenza τ il tempo t , come indicato nella relazione 2.7.

$$\tilde{P} = \frac{\rho_{OUT} \tilde{h}_{OUT} - \rho_{IN} \tilde{h}_{IN}}{\Delta\tau} \cong \frac{d(\rho\tilde{h})}{d\tau} \rightarrow \frac{d(\rho\tilde{h})}{dt} \quad (2.7)$$

Dove \tilde{P} è la potenza specifica (su unità di volume) istantanea (perché è applicata soltanto durante t_{sca}), ρ la densità massiva e \tilde{h} l'entalpia massiva.

Allora è possibile calcolare l'energia E consumata da una scarica mediante la relazione 2.8.

$$E = \tilde{P} V t_{sca} \quad (2.8)$$

Infine, moltiplicando tale valore per la frequenza si ottiene la potenza media P_{med} .

$$P_{med} = E freq \quad (2.9)$$

Calcolo della portata di radicali entrante nel liquido

Per stimare il flusso di radicali che impattano sulla base inferiore del volume di controllo (che, assumendo totale il loro assorbimento, equivale a stimare il flusso di radicali entrante nel liquido) si è utilizzata la teoria cinetica dei gas. Per ottenere la quantità di radicali entrante nel liquido a causa di una singola scarica (l'indice j è riferito alla specie di radicale) è necessario integrare tale

flusso durante il tempo di simulazione t_{sim} e moltiplicarlo per la superficie S_{base} , come mostrato nell'equazione 2.10.

$$n_j = S_{base} \int_0^{t_{sim}} Flux_j(t) dt \cong S_{base} \sum_{i=1}^{N_{passi}} Flux_j(i) \Delta t \quad (2.10)$$

Infine, moltiplicando tale quantità per la frequenza di scarica, si ottiene la portata di radicali \dot{n}_j .

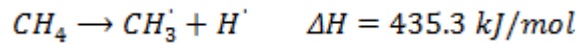
$$\dot{n}_j = n_j freq \quad (2.11)$$

Calcolo dell'efficienza energetica del sistema

L'energia necessaria a generare una certa portata di radicali entrante nel liquido, ovvero l'energia specifica E_{rad} è ricavabile utilizzando la relazione 2.12.

$$E_{rad} = \frac{E}{n_j} = \frac{P_{med}}{\dot{n}_j} \quad (2.12)$$

Tale valore può essere confrontato con il ΔH della reazione di rottura omolitica del metano:



Infatti i radicali possono essere generati solo da reazioni di rottura omolitica ad opera di elettroni e poi possono venire consumati (per formare acetilene, etilene e altri prodotti) o diffondere nel liquido. Quindi, considerando che tale reazione produce 2 mol di radicali per ogni mol di metano reagito, la metà di tale ΔH rappresenta il minimo valore possibile di E_{rad} . Tenuto conto di ciò si è definita un'efficienza di reazione η_{reaz} mediante la relazione 2.13.

$$\eta_{reaz} = \frac{\Delta H}{2 E_{rad}} \quad (2.13)$$

Tale parametro rappresenta la frazione energetica spesa per generare radicali, che non viene persa a causa della reattività in fase gassosa di tali specie. Purtroppo, come si vedrà in seguito, l'efficienza di reazione è piuttosto limitata (circa l'1%). Ciò è spiegato dal fatto che i radicali sono molecole molto reattive, quindi gran parte di essi tende a reagire nel plasma per formare i prodotti del processo di conversione del gas naturale.

Per avere una prima stima del costo energetico del processo è tuttavia necessario considerarlo nella sua globalità. Perciò bisogna confrontare l'energia spesa per generare una certa quantità di radicali con la conversione di cetano ξ_{C16} ottenuta ad opera di essi. Per fare questo si sono inseriti i flussi di radicali (pari al rapporto tra \dot{n}_j e la superficie totale di liquido) ottenuti nelle varie condizioni in esame all'interno del programma di simulazione del sistema in fase liquida. Si è perciò confrontato

il valore del calore che si otterrebbe dalla combustione del cetano convertito P_{comb} con l'energia consumata dal plasma. Dal rapporto tra questi due valori si è ricavata l'efficienza globale del sistema η_{tot} , definita nella relazione 2.15 come la frazione di potere calorifico della carica trattata, tenendo conto che una parte di esso è stato speso per generare radicali, rispetto al potere calorifico totale.

$$P_{comb} = \dot{w}_{C16} PC_{C16} \xi_{C16} \quad (2.14)$$

$$\eta_{tot} = 1 - \frac{P_{med}}{P_{comb}} \quad (2.15)$$

Dove \dot{w}_{C16} e PC_{C16} sono rispettivamente la portata massiva ed il potere calorifico del cetano.

Fortunatamente η_{tot} è piuttosto elevata, nonostante la quantità di radicali generata in fase gas sia piuttosto modesta. Questo perché il meccanismo radicalico che si innesca in fase liquida ha una velocità di propagazione molto più elevata rispetto a quella di terminazione. Quindi ogni radicale è in grado di innescare un meccanismo a catena in cui i reagenti subiscono numerosi atti di beta decomposizione, prima che il radicale di partenza si ricombini con un'altra specie dello stesso tipo.

2.2 Modello cinetico del liquido

In questo capitolo verrà descritto il comportamento della fase liquida. Essa è costituita inizialmente da cetano. Si è scelto di simulare tale specie, in quanto sono disponibili dati sperimentali [Kong 2006] e [Kong et al. 2007] ed esso è un composto che, pur lontano dal rappresentare gli oli pesanti, può dare un'idea ragionevole di quali possano essere le principali reazioni attive in un liquido idrocarburico.

Alcune regole e criteri adottati quando si affrontano problemi di modellazione cinetica, come nel caso della pirolisi di idrocarburi pesanti in fase liquida, presentano forti analogie a quelli già adottati con successo per gli schemi cinetici di pirolisi in fase gas. Questo principio è stato già sfruttato da Dente [Dente et al. 1997] per simulare il fenomeno del visbreaking. Perciò si farà riferimento a uno schema cinetico analogo a quello utilizzato per descrivere pirolisi in fase gassosa, ma anche il visbreaking. La principale differenza è il meccanismo di iniziazione. Poiché in questo studio di riferimento si è anche assunto che le costanti cinetiche in fase liquida per le reazioni di beta decomposizione e di estrazione di H in fase liquida, possono essere ragionevolmente considerate uguali alle costanti cinetiche corrispondenti in fase gassosa, tale approccio è stato utilizzato anche in questa trattazione.

Data la complessità del sistema, l'implementazione dello schema cinetico è stata svolta in più fasi. In ciascuna di esse si sono introdotti gradualmente certe classi di specie chimiche e di reazioni. Le simulazioni sono state svolte utilizzando un programma sviluppato precedentemente, utilizzando il linguaggio di programmazione FORTRAN. Esso originariamente risolveva un modello di reattore CSTR isoterma (o adiabatico, a seconda delle esigenze) per gas ideali. Quindi lo si è adattato per descrivere una fase liquida ideale a densità massiva costante per un reattore CSTR isoterma. Per cui i bilanci di materia diventano esprimibili dalle relazioni 2.16 e 2.17, mentre le velocità di reazione dalla relazione 2.18.

$$Fw_i - F_0w_{i0} = V PM_i \left(\sum_{j=1}^{NRL} \nu_{ij} R_{lj} + \frac{S}{V} \sum_{j=1}^{NRS} \nu_{ij} R_{sj} \right) \quad (2.16)$$

$$F - F_0 = V \sum_{i=1}^{NC} PM_i \left(\sum_{j=1}^{NRL} \nu_{ij} R_{lj} + \frac{S}{V} \sum_{j=1}^{NRS} \nu_{ij} R_{sj} \right) \quad (2.17)$$

$$R_j = k_j \left(\frac{\rho_{liq}}{PM_{med}} \right)^{\sum_{i=1}^{NLI} \nu_{ij}} \prod_{i=1}^{NCj} x_i^{\nu_{ij}} \quad (2.18)$$

Gran parte della simbologia è stata spiegata nel capitolo 2.1.1, quindi i parametri che restano da definire sono:

ρ_{liq} = densità massiva del liquido

NRL = numero di reazioni in fase liquida

R_{ij} = velocità della reazione j in fase liquida

F e F_0 = portata massiva uscente ed entrante nel sistema

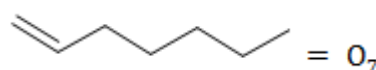
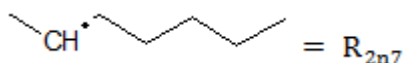
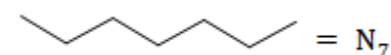
Dato il numero estremamente elevato di specie chimiche e reazioni, è stato appositamente creato un programma, utilizzando C, il quale origina i file di input, contenenti questo genere di informazioni per il programma principale. Come per la fase gas, le costanti cinetiche verranno espresse utilizzando la relazione 2.5, definita nel capitolo 2.1.1.

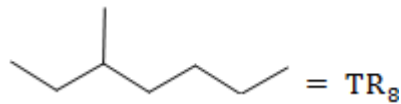
$$k(T) = A T^n \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

2.2.1 Meccanismo cinetico: fase 1

Inizialmente si sono inserite nel modello le reazioni principali, per le quali la stima delle costanti cinetiche è più semplice. Per cui sono state inserite nel modello le reazioni di iniziazione, le estrazioni di H ad opera dei radicali H e CH₃, le beta decomposizioni di radicali alchilici lineari, le reazioni di isomerizzazione di tali radicali e le loro reazioni di terminazione ad opera di radicali H e CH₃.

Durante la prima fase sono state considerate le seguenti specie chimiche in fase liquida: l'idrogeno ed il radicale H, le normal paraffine da C₁ a C₁₇ con tutti i loro possibili radicali alchilici (tranne per il normal C₁₇), le 1-normal olefine e le paraffine ramificate con un metile da C₄ a C₁₇ (senza specificare la posizione del sostituente metilico). Per semplificare il sistema, le 1-normal olefine e le paraffine ramificate sono state considerate non reattive, così come il normal C₁₇. Per semplicità si farà riferimento alla seguente simbologia, utilizzando un composto per tipo come esempio:





Inoltre sono stati presi in considerazione i radicali in fase gassosa. Essi entrano a far parte del sistema liquido attraverso delle reazioni superficiali di iniziazione.

In totale quindi i componenti in fase liquida sono 119, mentre quelli in fase gas sono 2.

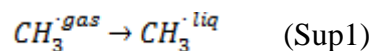
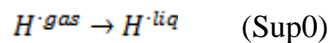
In maniera analoga a quanto fatto per le specie chimiche, in questa fase è stata trattata soltanto una parte delle reazioni coinvolte, per un totale di 464 reazioni in fase liquida e 2 reazioni superficiali.

Esse verranno descritte in seguito.

Iniziazioni

Come già accennato, a differenza di un processo di cracking tradizionale, le reazioni di iniziazione non sono rotture omolitiche di alcani, le quali avverrebbero per via termica. Il meccanismo invece è innescato dalla presenza nel film liquido di radicali provenienti dalla fase gassosa (in cui avviene il processo associato di liquefazione del metano ad opera del plasma). Pertanto le reazioni di iniziazione sono quelle di diffusione nel liquido di tali radicali.

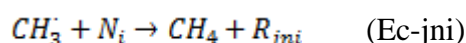
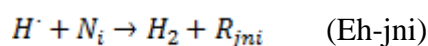
In questa fase si è supposto che nel liquido ci sia un assorbimento totale dei radicali H e CH₃ provenienti dal gas, quindi le reazioni superficiali di iniziazione sono:



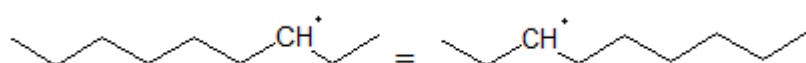
Le costanti cinetiche di queste reazioni sono già state ricavate dal sistema in fase gassosa e coincidono con il flusso di radicali entrante nel cetano. Quindi, nella fase di studio del modello del liquido, esse sono state assunte pari rispettivamente a: $k_{\text{Sup0}} = 2.62\text{E-}9$ mol/cm²s e $k_{\text{Sup1}} = 8.50\text{E-}9$ mol/cm²s; mentre il rapporto tra volume e superficie, GAP è stato supposto pari ad 1 cm.

Estrazioni di idrogeno

Le estrazioni di idrogeno ad opera di un radicale su un idrocarburo causano la formazione di altri radicali che hanno la possibilità di fare vari tipi di reazioni. Le uniche estrazioni di idrogeno considerate in questa fase sono quelle ad opera di H e CH₃, mentre vengono trascurate le estrazioni ad opera di altri radicali. Ciò perché queste ultime reazioni sono in numero molto elevato e, per il momento, si vuole avere un modello più semplificato. Inoltre, come già detto, in questa fase sono passibili di estrazioni solo le n-paraffine. Quindi le due generiche reazioni di estrazione considerate sono le seguenti:



Queste reazioni avvengono per le normal paraffine presenti nel sistema da N_2 a N_{16} . Da esse è possibile estrarre un idrogeno da qualsiasi posizione per formare il radicale alchilico corrispondente. Quindi il numero di reazioni Eh, così come quello di Ec, è pari al numero totale di tali specie chimiche. Teoricamente il numero dei radicali alchilici ottenibili da una paraffina N_i sarebbe pari ad i . Tuttavia è possibile sfruttare la simmetria delle paraffine lineari. Per esempio i seguenti due radicali sono equivalenti:



Perciò il numero di radicali alchilici m formabili da N_i , se i è pari è uguale ad $\frac{i}{2}$, mentre se i è dispari è pari ad $\frac{i+1}{2}$ e di conseguenza anche il numero di reazioni Eh ed Ec associate ad esso.

Dal punto di vista reattivo si considerano equivalenti tra loro tutti gli idrogeni secondari. Quindi dato che per un N_i con i pari, ogni radicale secondario associato (R_{jni}) è ottenibile dall'estrazione di 4 idrogeni, allora la costante di estrazione è la stessa per ogni j e per ogni i pari. Ciò non vale solo nel caso in cui i sia dispari e l'idrogeno estratto sia legato all'atomo di C centrale perché da esso è possibile estrarre solo 2 idrogeni. Quindi la costante cinetica di estrazione è pari alla metà di quella per gli altri radicali secondari.

Anche gli idrogeni primari vengono considerati equivalenti tra di loro, a parte quelli dell'etano. Perciò, dato che per ogni N_i il numero di idrogeni primari è pari a 6, le costanti cinetiche di tutte le Eh-1ni sono state considerate uguali (per $i > 2$) ed ovviamente la stessa cosa vale per le Ec-1ni.

Utilizzando questo approccio, come molti altri autori, tra cui Mehl [Mehl et al. 2008], Dahm [Dahm et al. 2004], Ranzi [Ranzi et al. 2005] e Burklè-Vitzthum [Burklè-Vitzthum et al. 2003], è possibile ricavare tutte le costanti cinetiche di Eh ed Ec dalle reazioni indicate in Tabella 2.7.

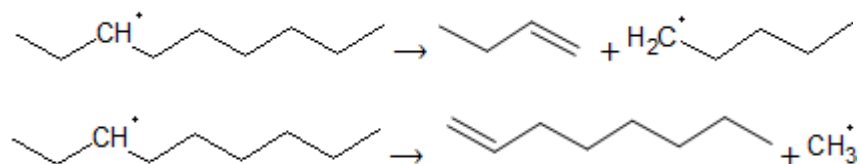
Tabella 2.7: Costanti cinetiche di riferimento per le estrazioni di H da parte di H e CH_3

reazione	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(500K)
$C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$	300	2500	5,54E+02	3,5	5,17	2	TSA1988	8,47E+009
$C_3H_8 + H = \text{prim}C_3H_7 + H_2$	300	2500	1,32E+06	2,54	6,75	2	TSA1988	1,06E+010
$C_3H_8 + H = \text{sec}C_3H_7 + H_2$	300	2500	3,92E+06	2,4	4,47	2	TSA1988	1,30E+011
$C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$	300	2500	5,49E-01	4	8,29	2	TSA1988	8,11E+006
$C_3H_8 + CH_3 = \text{prim}C_3H_7 + CH_4$	300	2500	9,05E-01	3,65	7,15	2	TSA1988	4,79E+006
$C_3H_8 + CH_3 = \text{sec}C_3H_7 + CH_4$	300	2500	1,51E+00	3,46	5,48	2	TSA1988	1,32E+007

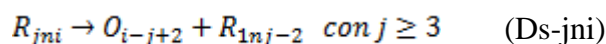
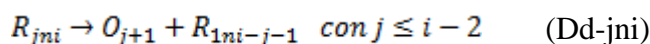
Il numero di radicali formabili da una paraffina N_i è tanto elevato quanto maggiore è i . Quindi la velocità globale di estrazione di H per questa molecola, se i è sufficientemente grande, è direttamente proporzionale alla sua concentrazione massiva. Ciò vale anche per le estrazioni non considerate in questa fase.

Beta decomposizioni

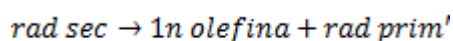
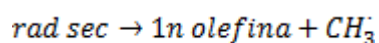
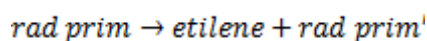
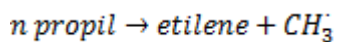
Le beta decomposizioni causano la rottura di radicali in olefine e radicali con un minor numero di atomi di C. Perciò sono esse a causare la diminuzione del peso molecolare medio dei prodotti. Poiché esse hanno un'energia di attivazione molto elevata, è importante che la temperatura del sistema sia sufficiente al loro innesco, altrimenti i reagenti non verrebbero convertiti efficacemente. Per un radicale di una paraffina lineare la sua rottura avviene in posizione β a “destra” o a “sinistra” del centro radicalico, producendo una 1-normal olefina ed un radicale primario. Per esempio:



È possibile generalizzare queste reazioni in modo seguente:



Seguendo un approccio simile a quello utilizzato per le estrazioni, si sono individuati una serie di reagenti e prodotti che hanno una reattività equivalente. Tale approccio era già stato utilizzato in precedenza da molti altri autori, tra cui Mehl [Mehl et al.2008], Dahm [Dahm et al. 2004] e Burklè-Vitzthum [Burklè-Vitzthum et al. 2003]. Quindi è possibile utilizzare 4 classi di reazioni con la stessa costante cinetica, che nel sistema analizzato in questa fase sono:



Dove le classi di componenti (per classi si intende un insieme di componenti equivalenti dal punto di vista reattivo) sono i radicali primari, i radicali secondari, il CH_3 , l'etilene e le 1-normal olefine.

Si utilizzano perciò le costanti cinetiche delle reazioni di riferimento riportate in Tabella 2.11.

Tabella 2.11: Costanti cinetiche di riferimento per le beta decomposizioni di normal paraffine

reazione	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(500K)
nC3H7=C2H4+CH3	300	2000	9,22E+10	0,87	30,46	1	CUR2006	9,70E-01
nC4H9=C2H4+C2H5	300	2000	3,58E+12	0,46	29,48	1	CUR2006	7,90E+00
secC4H9=C3H6+CH3	300	2000	4,78E+10	1,04	30,36	1	CUR2006	1,60E+00
2-C5H11=C3H6+C2H5	300	2000	1,22E+12	0,64	29,37	1	CUR2006	9,22E+00

Tali costanti cinetiche sono da raddoppiare solo nel caso di beta decomposizione a destra del centro radicalico centrale di una paraffina dispari perché è equivalente a quella a sinistra (la stessa cosa vale per i back biting).

Back biting

Le reazioni di back biting sono monomolecolari e comportano l'estrazione di un H all'interno di una stessa molecola, ovvero lo spostamento della posizione di un radicale. Per fare ciò la molecola deve disporsi nello spazio con una certa configurazione e deformare i suoi angoli di legame. Nel caso di radicali alchilici sono possibili le rotazioni intorno ai legami σ C-C. Solo quando la catena alchilica si chiude su se stessa, tendendo a formare un poligono, con il radicale ad un'estremità è possibile l'estrazione di H. Quindi, per motivi statistici, il fattore pre esponenziale delle reazioni di back biting diminuisce all'aumentare degli atomi di C tra il radicale e l'idrogeno estratto.

D'altra parte però l'angolo tra due legami C-C consecutivi è di 120° , quindi il poligono che si può formare nello spazio con minore deformazione degli angoli di legame è l'esagono. Per questo la transizione con minore energia di attivazione è la 1-5.

In modo simile a quanto fatto per gli altri tipi di reazione, si sono generalizzate le costanti cinetiche partendo dai valori riportati in Tabella 2.1.

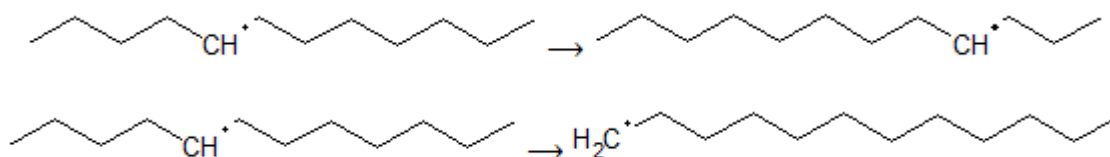
Tabella 2.12: Costanti cinetiche di riferimento per i back biting di normal paraffine

reazione:	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(T)
radprim=radsec	350	1300	4,77E+08	0,85	19,53	1	YAN/MIY1999	2,68E+02
radsec=radprim	350	1300	4,77E+08	0,85	22,83	1	stimMehl	9,65E+00
radsec=radsec	350	1300	4,77E+08	0,85	20,53	1	stimMehl	9,79E+01
radprim=radsec	350	1300	6,77E+07	0,82	12,43	1	YAN/MIY1999	4,03E+04
radsec=radprim	350	1300	6,77E+07	0,82	15,73	1	stimMehl	1,45E+03
radsec=radsec	350	1300	6,77E+07	0,82	13,43	1	stimMehl	1,47E+04
radprim=radsec	350	1300	9,36E+06	0,82	18,53	1	stimMehl	1,20E+01
radsec=radprim	350	1300	9,36E+06	0,82	21,83	1	stimMehl	4,30E-01
radsec=radsec	350	1300	9,36E+06	0,82	19,53	1	stimMehl	4,36E+00

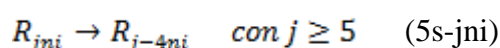
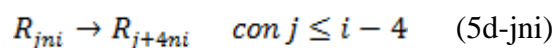
Le due reazioni di riferimento sono le isomerizzazioni 1-2 (in realtà 1-4 e 1-5) di 1-normal pentile ed 1-normal esile. Le reazioni colorate di rosso sono le transizioni 1-4, quelle di giallo le 1-5 e quelle di blu le 1-6. Nelle reazioni di cui non sono stati trovati i dati cinetici, essi sono stati determinati da quelli delle reazioni di riferimento utilizzando i fattori correttivi utilizzati da Mehl [Mehl et al. 2008]. Inoltre, dato che per radicali normal alchilici il numero di H secondari estraibili in una certa posizione a seguito di una determinata reazione di back biting è sempre 2 e per gli H primari è sempre 3, non è necessario introdurre alcun fattore moltiplicativo per i fattori pre esponenziali (tranne nel caso citato in precedenza).

Se le reazioni di beta decomposizioni non sono più veloci di quelle di back biting (come in questo caso) la concentrazione di radicali primari tende a diminuire a favore di quelli secondari.

Come si può notare, le isomerizzazioni 1-5 alle temperature di interesse hanno costanti cinetiche di 2 ordini di grandezza superiori rispetto alle isomerizzazioni 1-4 analoghe e 3 ordini di grandezza superiori a quelle delle 1-6. Perciò in questa fase si considerano solo le isomerizzazioni 1-5. Come per le beta decomposizioni esse possono avvenire sia a “destra” che a “sinistra” del radicale, per esempio:



In generale esse sono:



Ovviamente l'indice $j+4$ dei radicali prodotti dalle reazioni 5d-jni vanno modificati per tener conto della simmetria della molecola (es. il radicale 1-esile produce il 2-esile).

Terminazioni

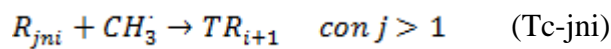
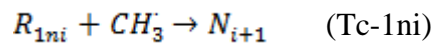
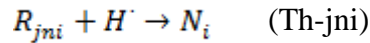
L'ultimo tipo di reazioni considerate in questa fase sono le terminazioni. Esse avvengono per accoppiamento di due radicali presenti nel sistema, portando alla formazione di una molecola neutra e di conseguenza alla diminuzione della concentrazione totale dei radicali.

In questa fase sono state considerate solo le reazioni di accoppiamento tra due H, tra un radicale alchilico (CH_3 compreso) (Th-jni) e l'H ed infine tra un radicale alchilico ed il CH_3 (Tc-jni). Per il momento si sono utilizzate le costanti cinetiche riportate in Tabella 2.13.

Tabella 2.13: costanti cinetiche delle reazioni di terminazione ad opera di H e CH₃

reazione	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(500K)
2H+M=H ₂ +M			1E+18	-1	0	2	BAU/COB 1992	5,96E+017
H+CH ₃ =CH ₄			1E+14	0	0	2	TSA/HAM1986	1,00E+014
altre terminazioni			2E+13	0	0	2	TSA 1990	2,00E+013

Per “altre terminazioni” si intende:



Si è assunta momentaneamente la stessa costante cinetica per esse perché i dati riportati da Tsang [Tsang e Hampton 1986], [Tsang 1988] e [Tsang 1990] sono dello stesso ordine di grandezza. Ma non è stato indicato alcun criterio per stimare i valori di tutte le costanti cinetiche di interesse.

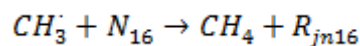
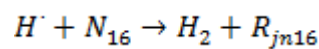
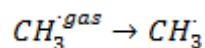
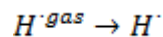
2.2.2 Meccanismo cinetico: fase 2

Utilizzando il primo meccanismo proposto, si ottiene una conversione estremamente bassa. Al fine di approfondire lo studio del sistema sono stati quindi introdotte le estrazioni di H miste, ovvero ad opera di tutti i radicali alchilici. Quindi il numero di specie chimiche non cambia, mentre le reazioni diventano 5437.

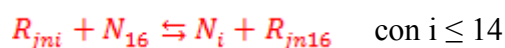
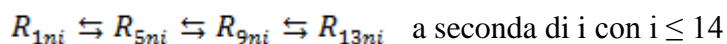
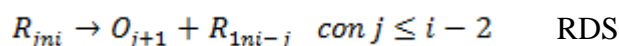
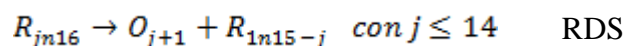
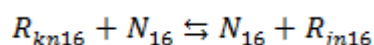
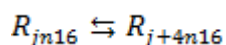
Il meccanismo dovrebbe quindi diventare di tipo radicalico a catena, in grado di propagare con delle velocità di estrazione, ad opera di un radicale, molto maggiori rispetto a quelle di beta scissione. Di conseguenza la conversione dovrebbe essere molto maggiore.

Di seguito è riportato lo schema cinetico dominante:

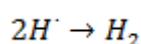
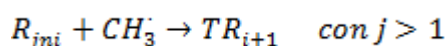
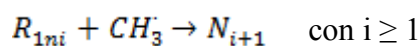
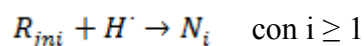
INIZIAZIONE:



PROPAGAZIONE:

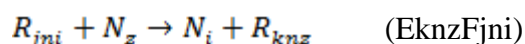


TERMINAZIONE:



Estrazioni miste di idrogeno

Le estrazioni di H miste avvengono ad opera di tutti i radicali alchilici e sono:



Dopo il aver confrontato i parametri cinetici proposti da Tsang [TSA 1988rev] con l'approccio utilizzato da Mehl [Mehl et al. 2008], ma anche da Dahm [Dahm et al. 2004] e da Burklè-Vitzthum [Burklè-Vitzthum et al. 2003], si è scelto di utilizzare le costanti cinetiche riportate in Tabella 2.14.

Tabella 2.14: Costanti cinetiche di riferimento per alcune estrazioni miste di H

reazione	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(500K)
radprim+alcano=alcano+radprim	300	2500	4,21E-02	3,82	9,04	2	TSA 1988	9,53E+004
radsec+alcano=alcano+radprim	300	2500	1,40E-03	4,2	8,72	2	TSA 1988	4,66E+004
radprim+alcano=alcano+radsec	300	2500	4,21E-02	3,82	6,74	2	stimMehl	9,67E+005
radsec+alcano=alcano+radsec	300	2500	1,40E-03	4,2	6,42	2	stimMehl	4,72E+005

A parità di concentrazione molare sono favorite le estrazioni di H in un radicale più grande ad opera di uno più piccolo perché il primo ha un maggior numero di H estraibili. Poiché si considerano gli H secondari equivalenti dal punto di vista reattivo (sia come reagenti che come prodotti) la

concentrazione dei vari radicali secondari di una paraffina N_i tenderà a diventare uniforme a causa di queste reazioni.

2.2.3 Meccanismo cinetico: fase 3

Nel secondo meccanismo proposto, le uniche reazioni di terminazioni considerate sono quelle ad opera dei radicali H e CH_3 . In realtà i radicali alchilici possono anche combinarsi tra di loro, facendo terminazioni incrociate. Queste reazioni dovrebbero ridurre la concentrazione totale di radicali presenti nel sistema e di conseguenza anche la conversione.

Un altro accorgimento che è stato preso è quello di considerare tutti i radicali secondari con lo stesso peso molecolare come un unico pseudo componente R_{sni} perché, come spiegato in precedenza, le loro concentrazioni dovrebbero essere molto simili. Ciò forse potrebbe non essere così ben verificato per conversioni di cetano ridotte e nel caso in cui le velocità delle terminazioni incrociate siano dipendenti dalle posizioni dei radicali all'interno delle molecole. Per esempio un radicale in posizione più interna potrebbe essere meno propenso a terminare di uno in posizione più esterna a causa dell'ingombro sterico causato dai moti interni della molecola.

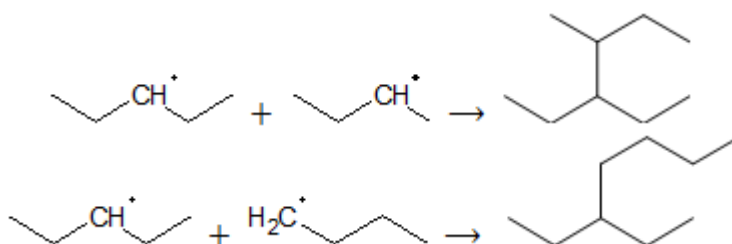
Inoltre si sono considerate anche le reazioni di addizione di H e di CH_3 ai doppi legami delle olefine, per iniziare ad avere una prima stima della loro reattività.

Infine si è considerato un particolare pseudo componente ramificato PR_{32} e si sono valutate le sue possibili reazioni di estrazione e beta decomposizione. Ciò è utile per valutare la reattività delle paraffine ramificate formate dalle reazioni di combinazione.

Quindi il numero totale di componenti diventa 130, mentre il numero delle reazioni 5473. Si è riusciti a contenere tali numeri grazie al fatto che tutti i radicali secondari dello stesso peso molecolare sono stati lumpati in un solo pseudo componente.

Terminazioni incrociate

Le terminazioni incrociate sono la combinazione di due radicali alchilici. Queste reazioni portano alla formazione di paraffine con un numero di atomi di carbonio pari alla somma di quelli dei due reagenti, per esempio:



$$k_{t\ ij} = \frac{2\ R\ T\ (r_i + r_j)^2}{3\ \mu\ r_i\ r_j} \Phi_i \Phi_j \quad (2.19)$$

Dove μ è la viscosità dinamica, r_i e r_j le dimensioni caratteristiche dei due radicali, mentre Φ_i e Φ_j sono le loro frazioni reattive. La loro stima verrà discussa nel paragrafo seguente. Comunque si sono considerate le frazioni reattive dipendenti solo dal peso molecolare del radicale a cui si riferiscono. Ciò significa che non si è tenuto conto del maggiore ingombro sterico dei radicali più interni, il quale farebbe diminuire la loro frazione reattiva.

Si sono però reperiti degli articoli scientifici di Buback e collaboratori [Buback e Kuchta 1997], [Buback e Kowollik 1998], [Beuermann et al. 1999], [Buback e Kowollik 1999], [Buback et al. 2000], [Buback et al. 2002], [Buback et al. 2005] e [Beuermann et al. 2008] che trattano reazioni di terminazione nel caso di polimerizzazioni in bulk, perché questa è una problematica piuttosto affine al processo in esame. I valori di queste costanti sono dell'ordine di 10^{10} - 10^{11} cm³/mol s. Dopo aver consultato questi articoli, si è ipotizzato che le terminazioni incrociate del sistema considerato siano indipendenti dalla viscosità. Infatti il valore di tale variabile per il cetano, alle temperature di interesse, è intorno a 0.2/0.3 cp. Nel caso delle polimerizzazioni la viscosità diventa limitante solamente a partire da valori molto più elevati. Perciò la relazione 2.19 è stata modificata per tenere conto di ciò nella relazione 2.20.

$$k_{t\ ij} = k_{t\ 0} \Phi_i \Phi_j \quad (2.20)$$

La costante $k_{t\ 0}$, avente il significato di costante collisionale, non è nota, quindi è stata parametrizzata e studiata mediante un'analisi di sensitività. Anche le reazioni di terminazione ad opera di H e CH₃ sono state ricalcolate in questo modo. Invece l'olio pesante che andrebbe trattato ha una viscosità estremamente elevata. Perciò il meccanismo di terminazione dovrebbe essere limitato dalla diffusione e dipendente dalla viscosità del sistema, come nel caso del visbreaking.

Calcolo delle frazioni reattive

Le frazioni reattive sono state definite come il rapporto tra la superficie reattiva e la superficie esterna totale della molecola in esame. Per fare ciò si è circoscritta la struttura della molecola nella sua configurazione a minore energia all'interno di un cilindro. Si è quindi supposto che la superficie reattiva sia la base di tale solido. Essa è indipendente dalla lunghezza della molecola. Sono quindi state ricavate la lunghezza L (relazione 2.21) ed il diametro D (relazione 2.22) del cilindro (in Å), riferite ad un generico radicale di lunghezza i .

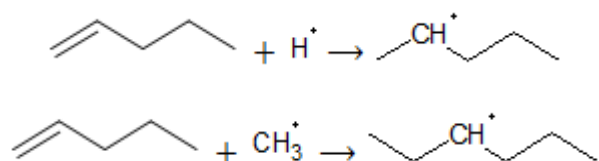
$$L = 2.654 + (i - 1) 1.2537 \quad (2.21)$$

$$D = 3.844 \quad (2.22)$$

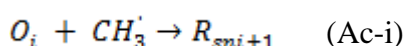
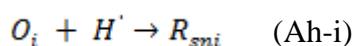
Ovviamente questo approccio ha numerosi limiti. Esso è stato quindi utilizzato solo in maniera indicativa, per mostrare l'effetto della variazione delle costanti cinetiche di combinazione con la lunghezza dei radicali reagenti.

Addizioni di H e CH₃

In questa sezione sono state aggiunte le addizioni al doppio legame delle olefine, le quali sono le reazioni inverse delle beta decomposizioni. Le reazioni di addizione considerate in questa trattazione sono l'addizione di un radicale H o CH₃ al doppio legame di un'olefina primaria lineare, per esempio:



Esso sono esprimibili in maniera generica nel modo seguente:



In queste reazioni, l'H e il CH₃ si addizionano in posizione 1, ma potrebbero addizionarsi anche in posizione 2. Tali reazioni non sono state considerate perché meno favorite, come indicato in Tabella 2.15 in cui sono indicati i valori di riferimento delle costanti cinetiche utilizzate.

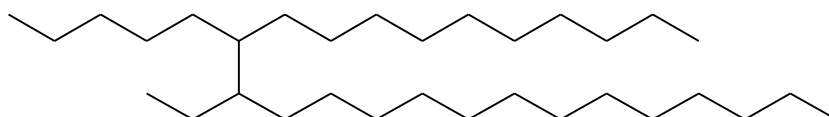
Tabella 2.15: Costanti cinetiche di riferimento per le reazioni di addizione di H e CH₃

reazione	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(500K)
C ₂ H ₄ +H=C ₂ H ₅ (prim)	298	2000	1,70E+10	1,07	1,45	2	CUR 2006	3,05E+12
C ₂ H ₄ +CH ₃ =nC ₃ H ₇ (prim)	298	2000	1,76E+04	2,48	6,13	2	CUR 2006	1,81E+08
C ₃ H ₆ +H=isoC ₃ H ₇ (sec)	298	2000	4,24E+11	0,51	1,23	2	CUR 2006	2,92E+12
C ₃ H ₆ +CH ₃ =secC ₄ H ₉ (sec)	298	2000	1,76E+04	2,48	6,13	2	CUR 2006	1,81E+08
C ₃ H ₆ +H=nC ₃ H ₇ (prim)	298	2000	2,50E+11	0,51	2,62	2	CUR 2006	4,25E+11
C ₃ H ₆ +CH ₃ =isoC ₄ H ₉ (prim)	298	2000	1,89E+03	2,67	6,85	2	CUR 2006	3,06E+07

I valori di queste costanti cinetiche sono molto elevati perché la loro energia di attivazione è modesta. Però questo fatto dovrebbe venire parzialmente compensato dalla bassissima concentrazione di radicali H e CH₃.

Lo pseudo componente PR₃₂

Nel modello utilizzato, si è supposto che i prodotti delle terminazioni incrociate siano soltanto paraffine lineari, nonostante in realtà queste siano in gran parte ramificate. Tuttavia, per avere un'idea della reattività di queste specie, nel modello è stato introdotto un particolare pseudo componente ramificato PR₃₂ al posto della paraffina lineare corrispondente. Esso può essere considerato, per esempio, in modo seguente:

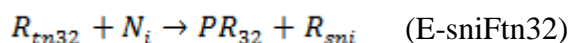
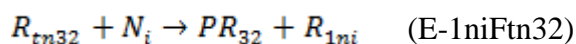
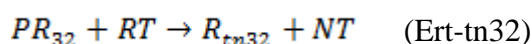
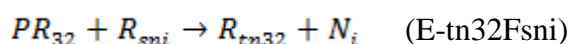
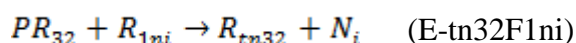
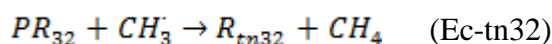
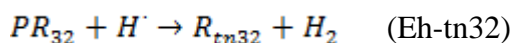


Questa scelta è stata fatta perché nel sistema, il radicale presente in maggiore concentrazione è nettamente R_{sn16}, corrispondente allo pseudo componente che rappresenta tutti i radicali secondari del cetano. Quindi la reazione di terminazione principale dovrebbe essere quella tra due R_{sn16}, il cui prodotto è una paraffina ramificata con 32 atomi di carbonio.

Le paraffine ramificate formate dalle altre terminazioni incrociate hanno una struttura simile, quindi lo è anche la loro reattività. Perciò studiare il comportamento del componente PR₃₂ permette di capire anche quello delle altre specie analoghe (comunque esse si dovrebbero formare in quantità molto inferiori rispetto a PR₃₂).

Estrazioni di idrogeno da PR₃₂

Lo pseudo componente PR₃₂ è passibile di estrazioni di un suo atomo di H in diverse posizioni. A seconda di che tipo di H viene estratto si possono formare radicali primari R_{1n32}, secondari R_{tn32} o terziari R_{tn32}. Queste estrazioni possono avvenire ad opera di H, CH₃ o altri radicali alchilici, per esempio, il radicale terziario R_{tn32} si può formare dalle seguenti reazioni:



Dove RT è un particolare tipo di radicale secondario, di cui si parlerà nel paragrafo successivo e NT è la paraffina corrispondente. Per i radicali primari e secondari R_{1n32} e R_{sn32} sono state considerate reazioni analoghe.

È già stato discusso nei capitoli 2.2.1 e 2.2.2 come stimare le costanti cinetiche di questo tipo di reazioni, ma non sono stati forniti i dati riguardanti quelle che coinvolgono anche i radicali terziari. Perciò, in Tabella 2.16 sono fornite le reazioni di riferimento considerate.

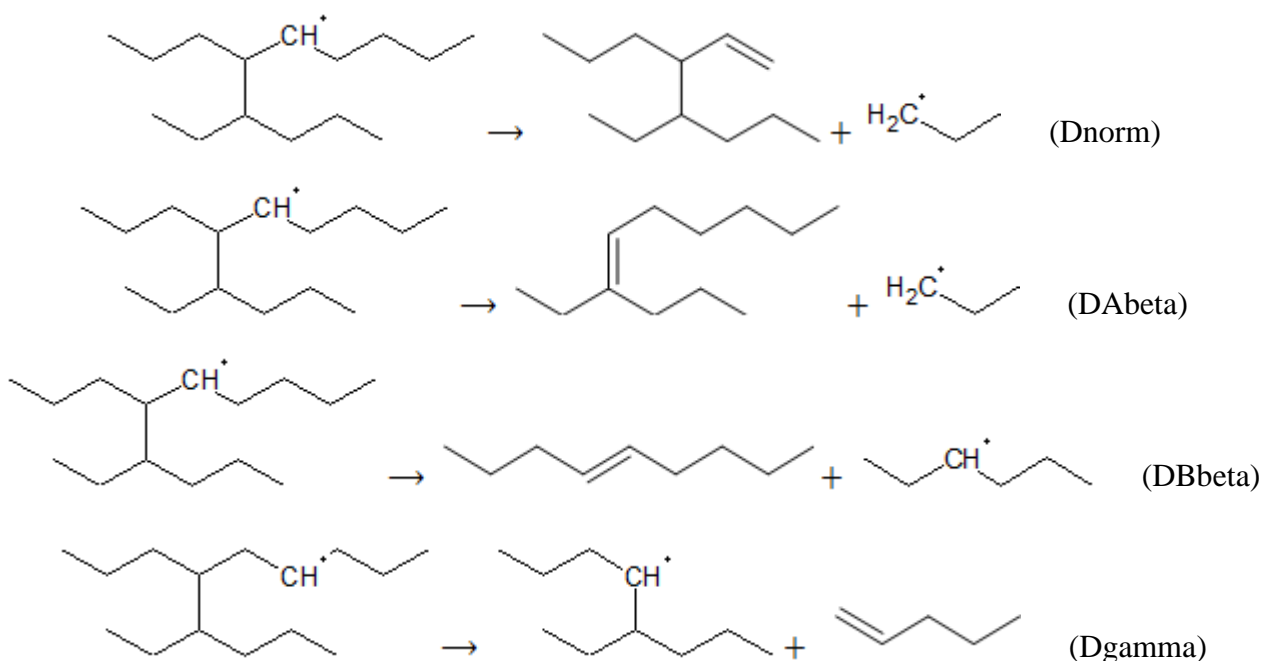
Tabella 2.16: Costanti cinetiche di riferimento per alcune reazioni di estrazione di H

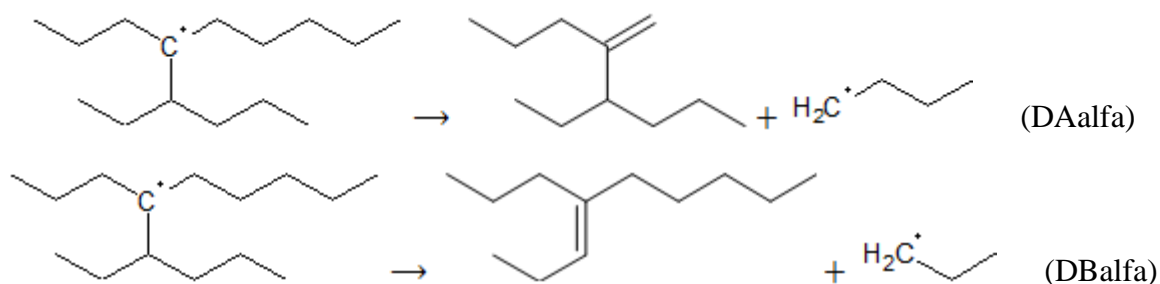
reazione	Tmin(K)	Tmax(K)	A	n	Eatt	ordine	fonte	k(500K)
H+alcano=H2+radterz	300	2500	6,02E+05	2,4	2,58	2	TSA 1990	1,34E+011
CH3+alcano=CH4+radterz	300	2500	9,34E-01	3,46	4,59	2	TSA 1990	2,00E+007
radsec+alcano=alcano+radterz	300	2500	1,40E-03	4,2	4,22	2	stimMehl	4,33E+006
radprim+alcano=alcano+radterz	300	2500	4,21E-02	3,82	4,54	2	stimMehl	8,87E+006
radterz+alcano=alcano+radprim	300	2500	4,21E-02	3,82	10,54	2	stimMehl	2,10E+004
radterz+alcano=alcano+radsec	300	2500	4,21E-02	3,82	8,24	2	stimMehl	2,13E+005

Allora per stimare le costanti cinetiche di estrazione di H dallo pseudo componente PR_{32} si è fatto riferimento ai dati riportati in Tabella 2.8 ed in Tabella 2.10, tenendo conto che in PR_{32} gli idrogeni primari sono 12, quelli terziari 2 e i rimanenti sono secondari.

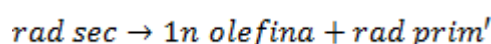
Beta decomposizioni di PR_{32}

A seconda della posizione dei radicali di PR_{32} , possono avvenire diverse categorie di beta scissioni. Gli esempi successivi si riferiscono, per semplicità, a paraffine più corte, ma comunque le reazioni di PR_{32} sono analoghe:



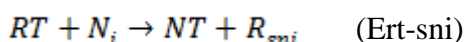
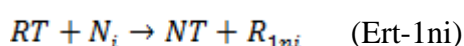


Con Dnorm si intendono tutte le possibili beta decomposizioni che non coinvolgono la zona in cui ci sono i due C terziari. Quindi vengono considerate equivalenti a:



La costante cinetica delle reazioni di questo tipo è già stata fornita in precedenza. Per le altre reazioni invece sono stati svolti dei calcoli quantomeccanici ab-initio. Per quanto sarà oggetto di discussione più avanti nella tesi, è tuttavia interessante fornire alcune anticipazioni dei risultati ottenuti. La reazione più favorita è DBbeta, la quale nel caso di PR₃₂ produce un R_{sn16} e un'olefina lineare con 16 atomi di C e doppio legame interno.

I prodotti di tutte queste reazioni di beta decomposizione possono essere svariate specie a seconda di dove avvengono le rotture e di quale struttura viene considerata esattamente per PR₃₂. Inoltre, a questo livello di modellazione, non si ha intenzione di descrivere nel dettaglio la distribuzione di tali componenti. Perciò essi sono stati raggruppati tutti in due generici pseudo componenti RT e OT. RT è un radicale alchilico, mentre OT è un'olefina. Una volta formato, RT reagisce soltanto estraendo un H da un'altra paraffina, mediante le seguenti reazioni:



Dato che DBbeta produce radicali secondari, RT è stato considerato, dal punto di vista reattivo, come una specie di questo genere. Comunque, anche se lo si fosse trattato come un radicale primario, non sarebbe cambiato praticamente nulla. NT è una generica paraffina (lineare o ramificata). Essa viene considerata incapace di fare reazioni di alcun genere, per non complicare inutilmente il sistema.

3 Risultati delle simulazioni

Nel presente capitolo sono riportati i risultati delle simulazioni svolte adattando i modelli sviluppati nel capitolo 2, riguardanti la reattività di un gas ed un liquido sottoposti ad una scarica al plasma. Successivamente verrà fatto uno studio di sensitività, variando alcuni parametri del modello, al fine di determinarne l'influenza sull'efficienza globale del sistema.

Inoltre è stato proposto un modello semplificato in grado di prevedere, in modo approssimato, la conversione del cetano. I risultati calcolati possono essere considerati ragionevolmente accurati per valori limitati di conversione.

Infine sono stati svolti calcoli quantomeccanici ab-initio per la stima di alcuni valori di costanti cinetiche particolarmente importanti per valutare le prestazioni del sistema. Si sono anche calcolate delle costanti relative ad idrocarburi aromatici perché tali specie sono presenti in grande quantità negli oli pesanti, a cui il processo andrebbe in prospettiva applicato.

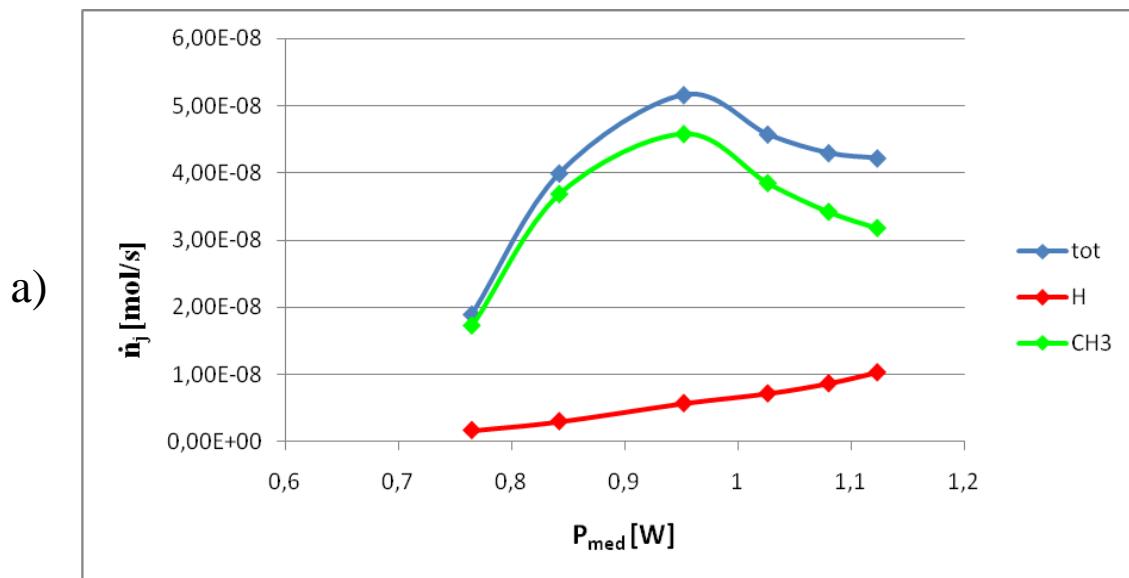
3.1 Reattività in fase gassosa

In questa sezione verranno riportati i risultati del modello del plasma. Dato che ciò è già stato argomento di una tesi precedente [Maffioletti e Bertino 2009], l'obiettivo di questa trattazione non sarà di descrivere nel dettaglio la distribuzione dei prodotti, ma di valutare alcuni parametri utili per valutare le prestazioni del sistema. Perciò verrà fatta un'analisi di sensitività sui parametri potenza media e portata di radicali in funzione di: tempo di scarica, frequenza di scarica e concentrazione elettronica.

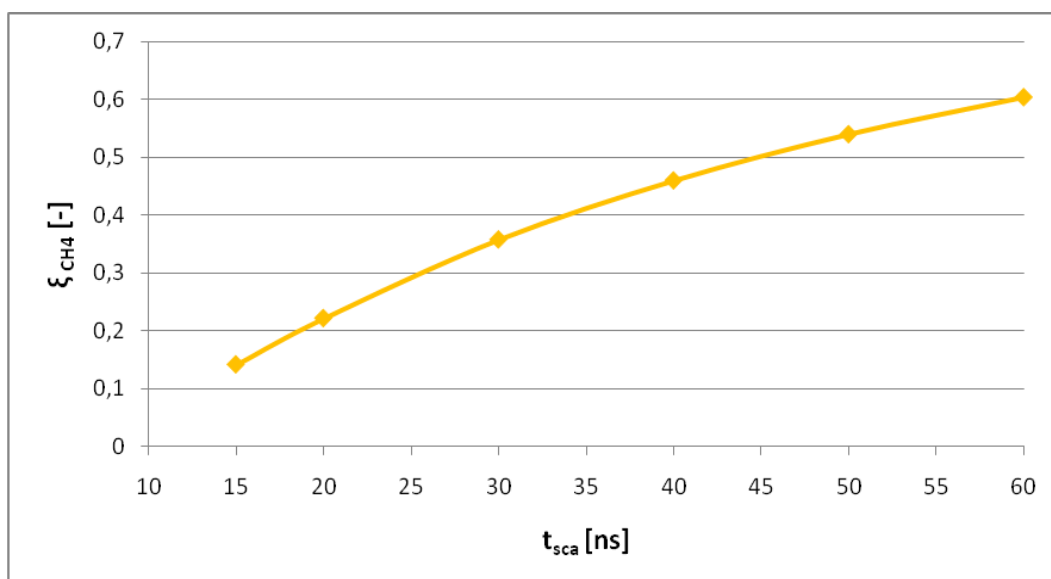
Influenza del tempo di scarica

Il primo parametro preso in considerazione è il tempo di scarica t_{sca} . Aumentare tale parametro significa anche aumentare la potenza media perché ad ogni ciclo si consuma energia per un maggiore periodo di tempo.

Si è simulato un sistema con una frequenza di 10000 hz e con una concentrazione C_{elett} elettronica supposta di $1.5E-8$ mol/cm³, un valore ragionevole per questa tipologia di plasmi. Si sono quindi ottenuti i risultati riportati in Figura 3.1 a diversi valori di t_{sca} , riguardo alla conversione di metano ξ_{CH_4} e ai valori utilizzati per valutare l'efficienza di scarica, ovvero la portata di radicali entrante nel liquido \dot{n}_j , la potenza media P_{med} e l'efficienza di reazione η_{reaz} .



b)



c)

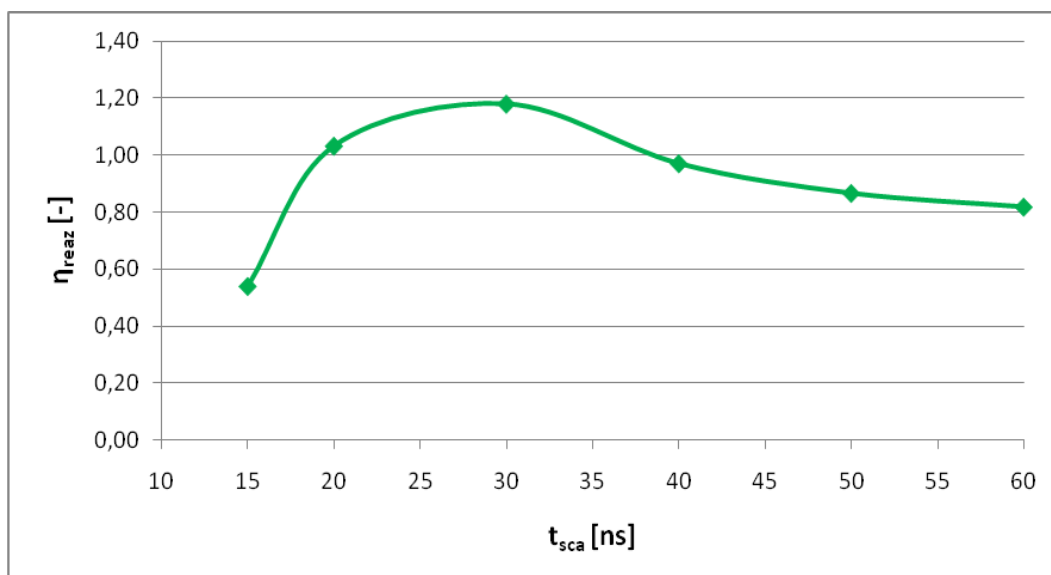


Figure 3.1: Andamenti di \dot{n}_j , P_{med} , ξ_{CH_4} e η_{reaz} variando il tempo di scarica

Come si può notare la portata totale di radicali entrante nel sistema, così come l'efficienza di reazione, hanno un andamento a massimo. Questo andamento tende a seguire quello del CH_3 , che è il radicale presente in quantità più abbondante.

Influenza della frequenza di scarica

Il secondo parametro su cui è stata svolta un'analisi di sensitività è la frequenza di scarica freq. Aumentare la frequenza significa incrementare la potenza media comunicata al sistema reagente, in quanto le scariche vengono ripetute più spesso.

Si è simulato un sistema con un tempo di scarica di 50ns e con una concentrazione elettronica di $1.5E-8$ mol/cm³. Variando la frequenza, si sono ottenuti i risultati riportati in Figura 3.2.

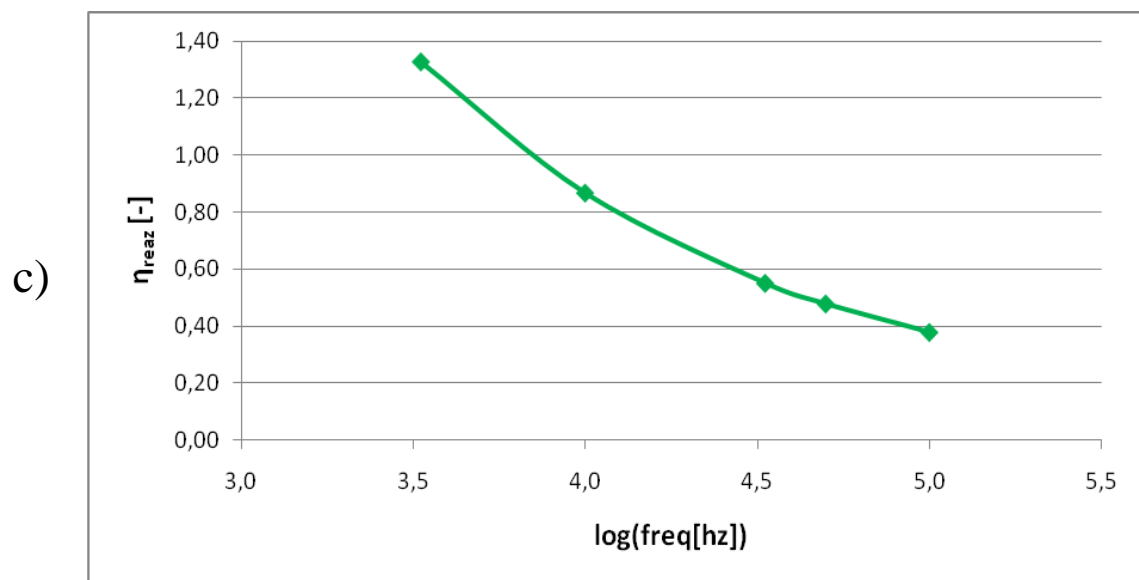
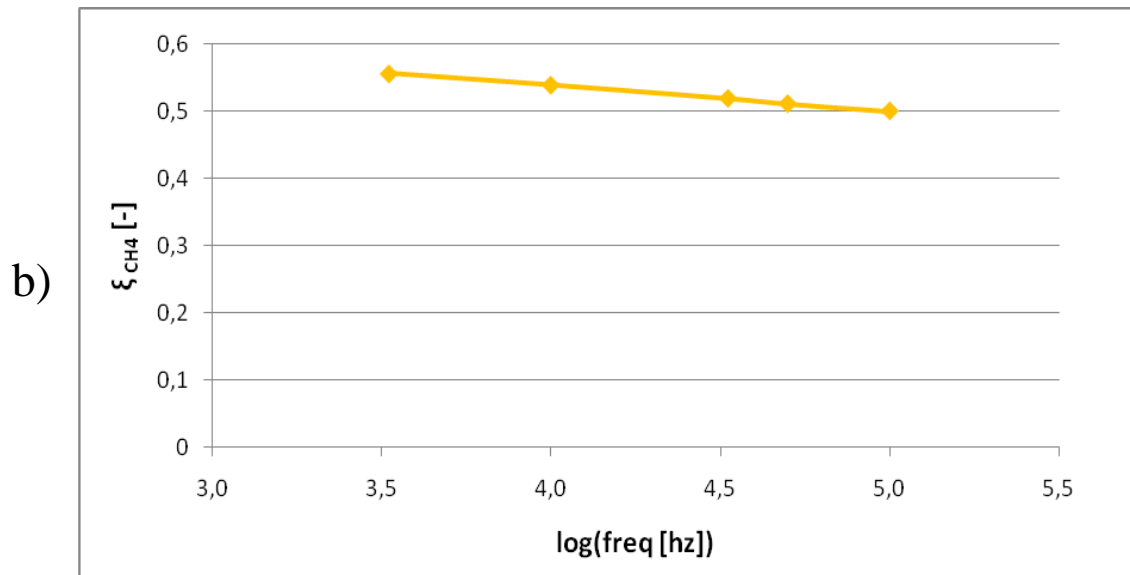
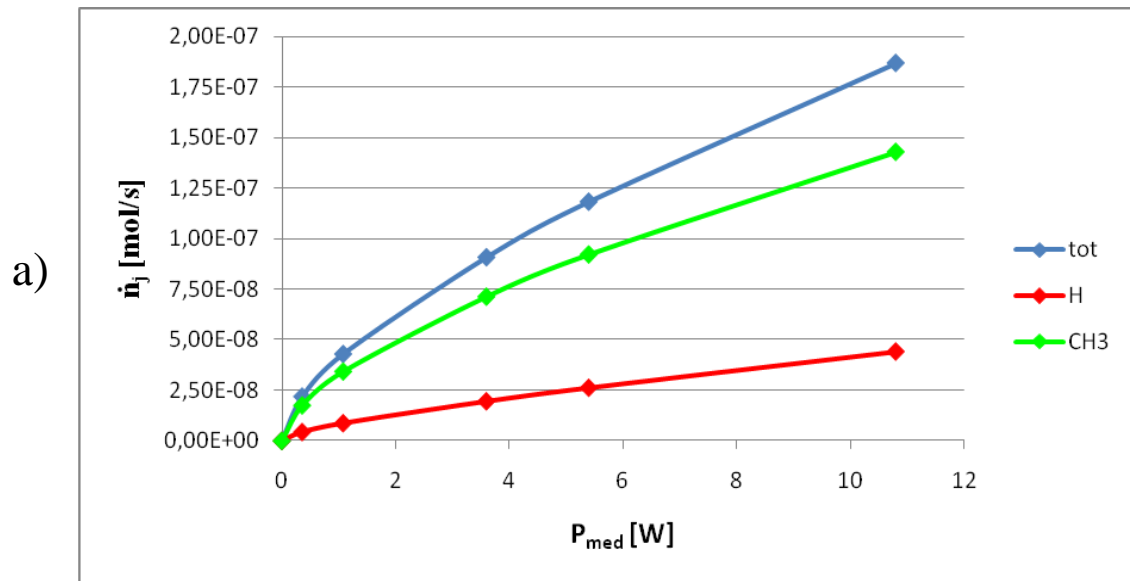


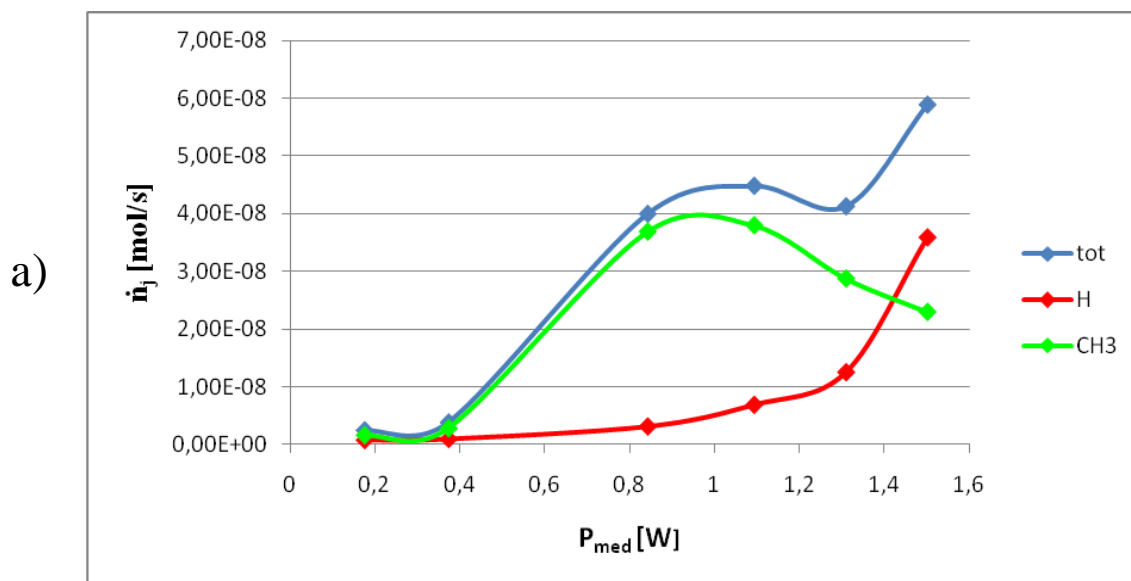
Figure 3.2: Andamenti di \dot{n}_j , P_{med} , ξ_{CH4} e η_{reaz} variando la frequenza della scarica al plasma

Aumentando la frequenza la conversione diminuisce perché il tempo di residenza è minore. Però questa differenza di conversione è modesta perché la scarica dura comunque soltanto 50ns, quindi il metano si converte molto velocemente nei primi istanti per poi reagire man mano sempre più lentamente. Da ciò si può dedurre che anche il flusso di radicali entrante nella fase liquida è molto elevato nei primi istanti, per poi diminuire gradualmente. Se il suo andamento fosse di tipo inversamente proporzionale al tempo, l'efficienza di reazione sarebbe costante. In realtà invece diminuisce in maniera leggermente più lenta. Ecco perché l'efficienza energetica diminuisce all'aumentare della frequenza. Per tale motivo occorrerà scegliere una frequenza non troppo elevata. Però essa non potrà essere nemmeno troppo modesta per non avere un flusso di radicali ridotto.

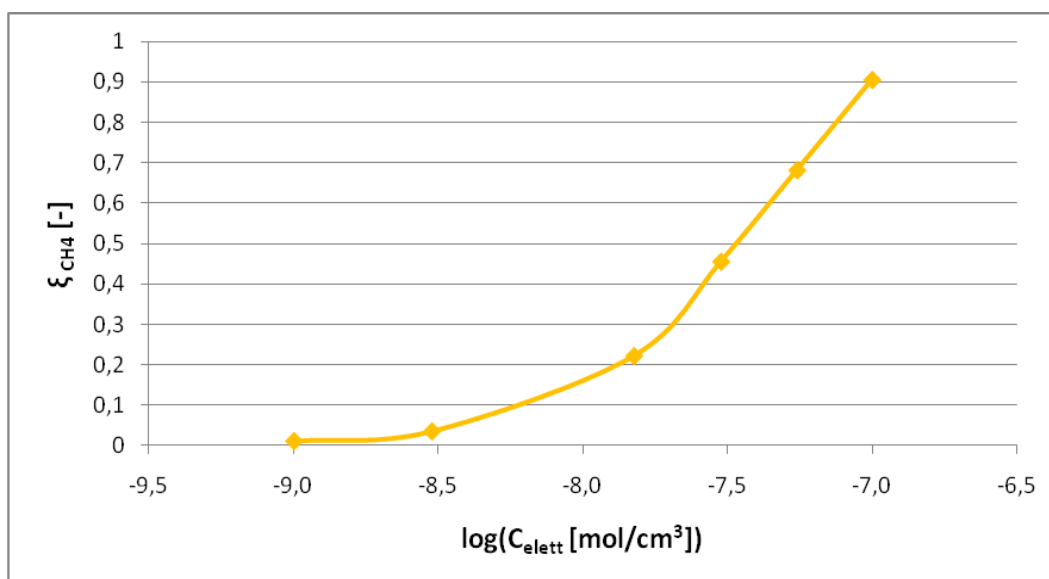
Influenza della concentrazione elettronica

Infine, l'ultimo parametro di cui si è valutato l'effetto è la concentrazione elettronica C_{elett} . A differenza degli altri due parametri, essa non può essere variata arbitrariamente durante delle eventuali prove sperimentali, perché dipende dalle condizioni operative.

Si è simulato un sistema con un tempo di scarica di 20ns e con una frequenza di 10000 hz. Si sono ottenuti i seguenti risultati supponendo diversi valori di C_{elett} . I risultati sono riportati in Figura 3.3.



b)



c)

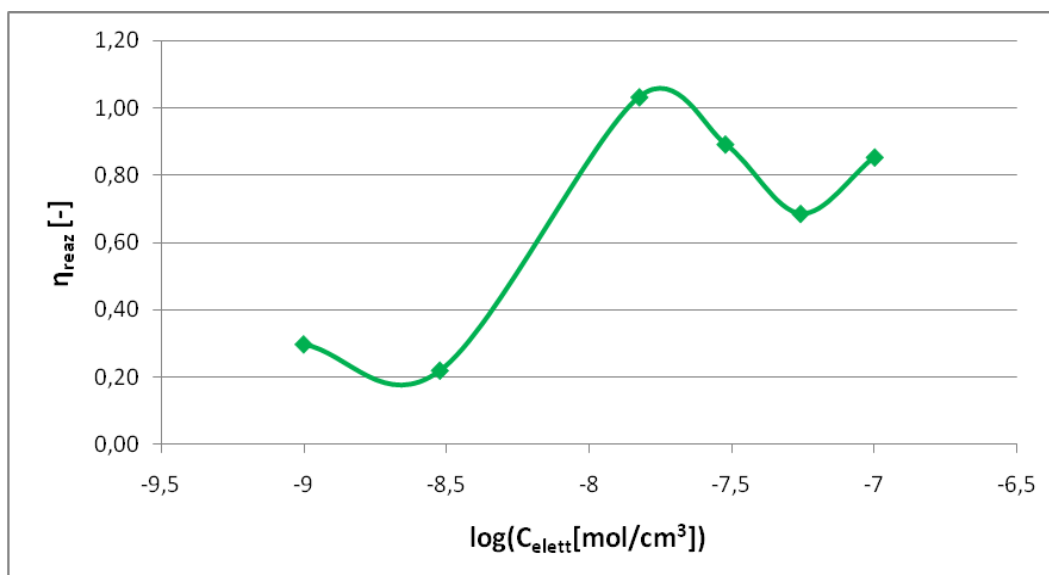


Figura 3.3: Andamenti di $\dot{n}_j, P_{\text{med}}, \xi_{\text{CH}_4}$ e η_{reaz} variando la concentrazione elettronica

Come per il tempo di scarica, un incremento della concentrazione elettronica implica una maggiore reattività del metano perché è maggiore la quantità di elettroni su unità di volume. Perciò l'effetto di questo parametro sulla portata di radicali e sull'efficienza di reazione è simile a quello che ha su di essi il tempo di scarica.

Si è però analizzato un range più ampio di conversione e si sono evidenziati due minimi di efficienza energetica: uno a bassa e l'altro a elevata conversione. Essi sono spiegati dagli andamenti delle portate dei radicali H e CH₃. Superato un certo valore di concentrazione elettronica, la portata di radicali H aumenta in maniera vertiginosa. Purtroppo però non è possibile operare in queste condizioni perché allo stesso modo aumenta anche la deposizione di coke, come dimostrato nella tesi precedente [Maffioletti e Bertino 2009].

3.2 Reattività in fase liquida

In questa sezione verranno riportati i risultati del modello della cinetica di reazione in fase liquida.

Verranno fatte delle analisi di sensitività su alcuni parametri di interesse, tra cui la temperatura e la conversione di cetano. I risultati verranno riportati per ogni fase di modellazione spiegata nel capitolo 2.2.

È importante notare che la temperatura di ebollizione normale del cetano è di 287°C. Tuttavia questo processo ha lo scopo di essere applicato ad oli pesanti ed è possibile trattarli anche a temperature maggiori. Per questo motivo si sono simulati sistemi a temperatura fino a 300°C, trascurando l'evaporazione di tutte le specie formate, pur sapendo che essi, nel caso particolare del cetano, non hanno significato fisico.

Il flusso di radicali Flux, la portata massiva di cetano $\dot{w}_{C_{16}}$, la densità massiva ρ_{liq} ed il rapporto volume su superficie GAP verranno ritenuti costanti e pari rispettivamente a 1.1E-8 mol/cm²s, 0.80 g/cm³, 0.17 g/s, e 1 cm. Il tempo di residenza τ è stato variato a seconda delle esigenze per consentire delle conversioni adeguate.

3.2.1 Simulazione del modello cinetico 1

Nella prima fase si è simulato un sistema in cui sono attive le seguenti reazioni: di iniziazione, di estrazione di idrogeno ad opera di H e CH₃, di beta decomposizione, di back biting e di terminazione per combinazione con H o CH₃.

I risultati mostrati in Tabella 3.1 evidenziano dei valori di conversione $\xi_{C_{16}}$ molto limitati. Essa è poco dipendente dalla temperatura (in 15s va da 0.0098% per T=300°C a 0.0025% per T=150°C). Questo perché i radicali provenienti dalla fase gas sono in grado di fare al massimo una sola estrazione di H al cetano e quindi una solo atto di beta decomposizione (o terminazione) a meno che non si formi proprio CH₃ da beta decomposizioni, ma questa reazione è sfavorita rispetto a quelle che portano alla formazione di radicali primari specialmente a bassa temperatura.

La leggera dipendenza dalla temperatura è spiegata (oltre da quanto appena detto) dal fatto che a basse temperature le reazioni di terminazione (non attivate) tendono ad avere una costante cinetica relativamente sempre maggiore rispetto alle estrazioni di H. Le terminazioni ad opera di H sono 4 ordini di grandezza più lente delle reazioni analoghe con CH₃. Diminuendo la temperatura, le beta decomposizioni rallentano molto a causa della loro elevata energia di attivazione, quindi i radicali tendono maggiormente a dare reazioni di terminazione. Questo porta ad una maggior formazione di

specie a peso molecolare superiore, soprattutto TR₁₇ perché, data la bassissima conversione, i radicali secondari R_{jn16} hanno una concentrazione molto più elevata rispetto agli altri radicali.

Tabella 3.1: frazioni molari dei prodotti nel modello cinetico I (simbologia del capitolo 2.2.1)

	T=150°C	T=200°C	T=250°C	T=300°C		T=150°C	T=200°C	T=250°C	T=300°C
N0	9,97E-006	9,97E-006	9,97E-006	9,97E-006	O8	3,19E-007	2,99E-006	8,53E-006	1,08E-005
N1	1,28E-005	2,05E-005	6,56E-005	8,62E-005	O9	3,19E-007	2,55E-006	7,21E-006	9,22E-006
N2	5,02E-010	8,07E-010	9,62E-010	8,59E-010	O10	3,38E-007	3,73E-006	1,09E-005	1,39E-005
N3	1,20E-006	4,67E-006	1,75E-005	1,83E-005	O11	3,10E-007	2,44E-006	6,81E-006	8,63E-006
N4	1,73E-006	8,80E-006	2,41E-006	2,19E-007	O12	3,10E-007	2,43E-006	6,77E-006	8,57E-006
N5	3,26E-007	5,04E-007	5,75E-008	5,62E-009	O13	3,10E-007	2,01E-006	5,54E-006	7,10E-006
N6	3,26E-007	5,05E-007	5,79E-008	5,68E-009	O14	3,10E-007	2,01E-006	5,53E-006	7,09E-006
N7	8,39E-009	1,08E-008	1,69E-009	2,15E-010	O15	4,20E-008	3,90E-007	1,25E-006	1,79E-006
N8	1,15E-008	1,80E-008	2,82E-009	3,53E-010	TR4	5,89E-012	5,98E-012	8,50E-011	9,01E-011
N9	6,12E-009	5,76E-009	8,21E-010	1,05E-010	TR5	1,58E-011	1,82E-011	4,39E-013	5,84E-015
N10	1,19E-008	1,12E-008	1,58E-009	1,97E-010	TR6	1,43E-012	4,22E-013	2,51E-015	3,91E-017
N11	3,25E-009	3,09E-009	4,55E-010	6,05E-011	TR7	2,91E-007	3,66E-007	3,91E-008	3,76E-009
N12	3,21E-009	2,99E-009	4,37E-010	5,82E-011	TR8	3,65E-007	6,09E-007	6,51E-008	6,13E-009
N13	3,12E-009	2,89E-009	4,20E-010	5,61E-011	TR9	2,38E-007	1,94E-007	1,87E-008	1,78E-009
N14	6,05E-009	5,69E-009	8,08E-010	1,03E-010	TR10	2,33E-007	1,90E-007	1,83E-008	1,73E-009
N15	4,19E-011	4,75E-011	1,03E-011	1,82E-012	TR11	2,49E-007	2,07E-007	2,05E-008	1,97E-009
N17	4,49E-008	1,06E-008	1,32E-009	1,66E-010	TR12	2,47E-007	2,00E-007	1,96E-008	1,89E-009
O2	0,00E+000	1,04E-005	6,77E-005	9,12E-005	TR13	2,40E-007	1,93E-007	1,86E-008	1,77E-009
O3	3,26E-007	5,09E-006	1,57E-005	2,00E-005	TR14	2,38E-007	1,92E-007	1,84E-008	1,75E-009
O4	3,12E-007	6,43E-006	2,02E-005	2,55E-005	TR15	4,55E-009	4,79E-009	6,69E-010	8,34E-011
O5	3,36E-007	3,65E-006	1,06E-005	1,35E-005	TR16	6,38E-016	1,31E-016	1,49E-018	3,98E-020
O6	4,05E-007	8,58E-006	2,63E-005	3,37E-005	TR17	1,53E-005	2,81E-006	2,43E-007	2,32E-008
O7	3,19E-007	3,02E-006	8,64E-006	1,10E-005	ξ _{C16} [%]	2,50E-003	3,30E-003	7,80E-003	9,80E-003

Le reazioni di back biting sono molto più veloci rispetto alle terminazioni ed alle beta decomposizioni. Ciò porta alla diminuzione dei radicali primari formati da queste ultime e ad un aumento dei radicali secondari in posizione 5, ma anche 9 e 13 se la molecola ha peso molecolare sufficientemente elevato. Per questo la loro concentrazione è di ordini di grandezza superiore rispetto a quella degli altri radicali secondari (a parte R_{jn16}). Perfino i radicali primari sono molto più concentrati di essi. Infatti le beta decomposizioni sono molto più rapide rispetto alle estrazioni di H data la bassa concentrazione di alcani diversi dal cetano.

In termini molari la concentrazione delle olefine (a parte O₂ ed O₁₅) è piuttosto simile perché la concentrazione dei vari radicali secondari formati dal cetano è quasi uguale, quindi tutte le beta scissioni (a parte quelle che formano O₂ ed O₁₅) hanno velocità di reazione simili con differenze dovute al fatto che per i radicali più interni le beta decomposizioni a destra hanno la stessa costante cinetica di quelle a sinistra, mentre per i radicali più esterni no. Ciò non vale per i radicali formati

dalle beta decomposizioni perché essi possono continuare a decomporsi fino a che non si ricombinano con altri radicali (non possono fare estrazioni di H) a dare principalmente specie ramificate.

A 300°C si forma principalmente N_3 perché le beta decomposizioni dominano sulle terminazioni; mentre a 150°C, dove succede l'opposto, ovvero si forma principalmente TR_{17} .

Sembrerebbe quindi che, con questo modello, sotto i 200°C tendano a prevalere le reazioni di terminazione (che causano l'accrescimento del peso molecolare medio) su quelle di beta decomposizione. Però, dato che in questa fase mancano diverse classi di reazioni, questa interpretazione potrebbe essere prematura.

3.2.2 Simulazione del modello cinetico 2

In questo capitolo verranno riportate le simulazioni del modello cinetico 2. Rispetto al modello cinetico 1, in questa fase sono state aggiunte le reazioni di estrazioni incrociate di idrogeno. La principale differenza rispetto al modello precedente è l'enorme incremento della conversione prevista con il modello cinetico 1. In particolare, per $T=300^\circ\text{C}$ e tempo di contatto di 15s passa dallo 0.01% al 2%.

Inoltre la conversione aumenta di un ordine di grandezza ogni 50°C. Questo è dovuto principalmente al fatto che, alle temperature di interesse, la velocità delle reazioni di beta decomposizione (ovvero il rate determinino step) aumentano di circa un ordine di grandezza ogni 50°C. Ciò è stato verificato variando il fattore pre esponenziale delle beta decomposizioni e delle estrazioni miste a $T=300^\circ\text{C}$. Si è osservato che partendo da valori molto bassi dei fattori pre esponenziali delle estrazioni miste, la conversione aumenta significativamente incrementandone il valore, fino a che per valori prossimi a quelli reali, le velocità della beta decomposizione diventano molto minori rispetto ad esse, rendendo di fatto le beta scissioni il rate determining step del sistema. Viceversa, diminuendo i fattori pre esponenziali delle beta decomposizioni, si osservava un significativo calo della conversione.

Sono state realizzate delle simulazioni del modello facendo un'analisi di sensitività sui parametri temperatura e conversione (o tempo di residenza), partendo da condizioni simili a quelle sperimentali di Kong [Kong 2006] e [Kong et al. 2007], ossia temperatura pari a 260°C e conversione 30% (in questa fase corrisponde ad un tempo di contatto medio τ di circa 1150s). Si sono quindi ottenuti i risultati riportati in Figura 3.4.

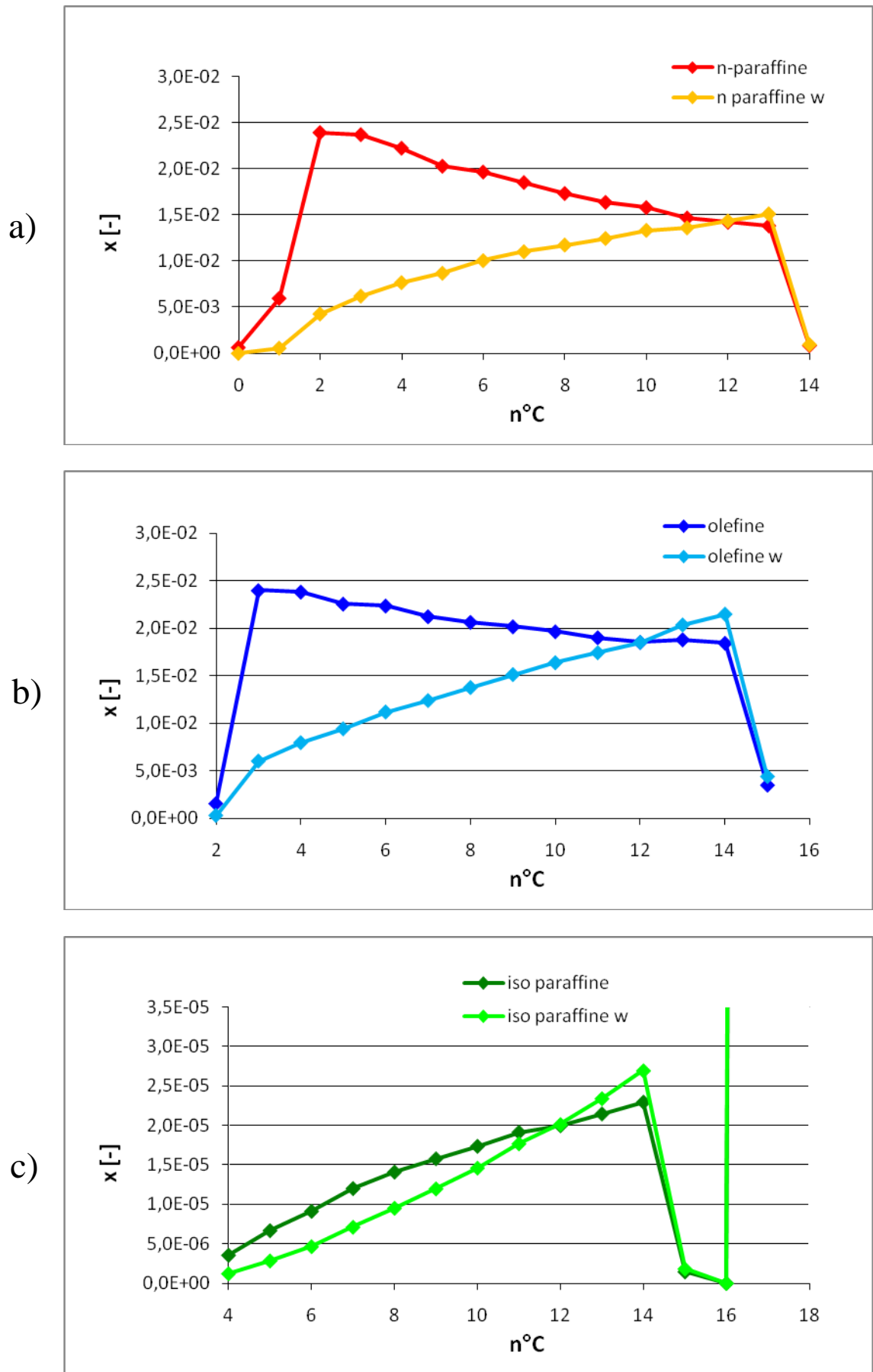


Figure 3.4: simulazione dei dati di Kong

Con questa simbologia si intende, per esempio, con “n-paraffine” la loro frazione molare, mentre con “n-paraffine w” la loro frazione massiva.

Come nei risultati di Kong, le paraffine sature sono dello stesso ordine di grandezza di quelle insature corrispondenti.

Dipendenza dalla temperatura

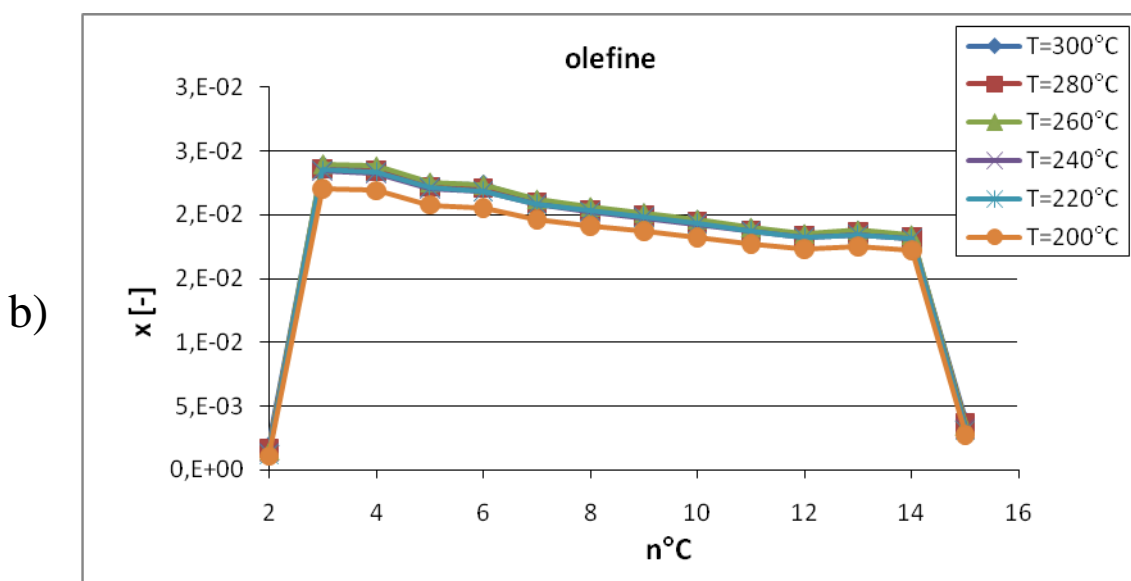
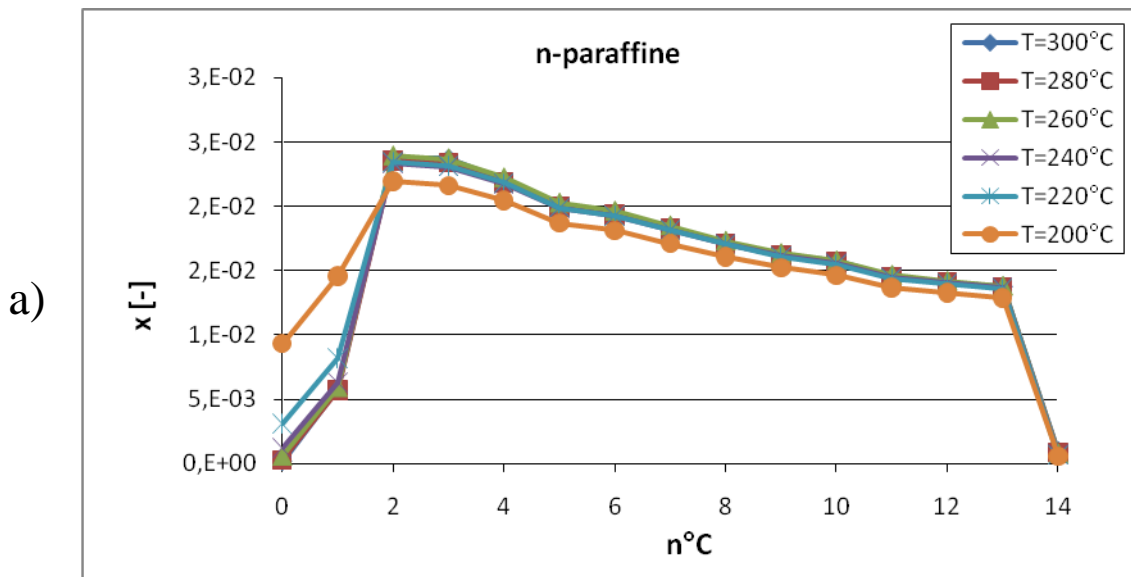
Al fine di valutare l’effetto della temperatura sulla composizione del sistema ne è stato modificato il valore variando il tempo di residenza in modo da mantenere la conversione pari al 30%. I risultati sono riportati nella Tabella 3.2 e nella Figura 3.5 (la simbologia era stata definita nel capitolo 2.2.1).

Tabella 3.2: Frazioni molari dei componenti contenuti nel modello in funzione della temperatura

	T=300°C	T=280°C	T=260°C	T=240°C	T=220°C	T=200°C
N0	1,66E-004	3,01E-004	6,00E-004	1,25E-003	3,11E-003	9,35E-003
N1	5,85E-003	5,72E-003	5,93E-003	6,31E-003	8,19E-003	1,46E-002
N2	2,38E-002	2,35E-002	2,39E-002	2,33E-002	2,34E-002	2,19E-002
N3	2,37E-002	2,34E-002	2,37E-002	2,31E-002	2,31E-002	2,16E-002
N4	2,20E-002	2,19E-002	2,22E-002	2,18E-002	2,18E-002	2,05E-002
N5	2,01E-002	2,00E-002	2,03E-002	1,99E-002	1,99E-002	1,87E-002
N6	1,95E-002	1,94E-002	1,96E-002	1,93E-002	1,93E-002	1,81E-002
N7	1,84E-002	1,83E-002	1,85E-002	1,82E-002	1,81E-002	1,71E-002
N8	1,72E-002	1,71E-002	1,73E-002	1,71E-002	1,70E-002	1,61E-002
N9	1,63E-002	1,62E-002	1,64E-002	1,61E-002	1,61E-002	1,52E-002
N10	1,57E-002	1,57E-002	1,58E-002	1,56E-002	1,55E-002	1,46E-002
N11	1,46E-002	1,45E-002	1,47E-002	1,45E-002	1,44E-002	1,37E-002
N12	1,41E-002	1,41E-002	1,42E-002	1,40E-002	1,40E-002	1,33E-002
N13	1,38E-002	1,37E-002	1,38E-002	1,37E-002	1,36E-002	1,29E-002
N14	9,30E-004	8,63E-004	8,04E-004	7,35E-004	6,70E-004	5,82E-004
N15	6,33E-009	8,50E-009	1,36E-008	2,27E-008	4,58E-008	1,08E-007
N16	5,20E-001	5,24E-001	5,17E-001	5,24E-001	5,16E-001	5,17E-001
N17	3,47E-006	5,83E-006	1,08E-005	2,10E-005	4,77E-005	1,32E-004

	T=300°C	T=280°C	T=260°C	T=240°C	T=220°C	T=200°C
O2	1,89E-003	1,68E-003	1,55E-003	1,37E-003	1,25E-003	1,06E-003
O3	2,38E-002	2,36E-002	2,40E-002	2,34E-002	2,35E-002	2,20E-002
O4	2,37E-002	2,34E-002	2,38E-002	2,33E-002	2,34E-002	2,19E-002
O5	2,24E-002	2,22E-002	2,26E-002	2,21E-002	2,21E-002	2,08E-002
O6	2,24E-002	2,21E-002	2,24E-002	2,18E-002	2,19E-002	2,05E-002
O7	2,11E-002	2,09E-002	2,12E-002	2,08E-002	2,09E-002	1,97E-002
O8	2,05E-002	2,04E-002	2,06E-002	2,02E-002	2,03E-002	1,91E-002
O9	2,01E-002	1,99E-002	2,02E-002	1,98E-002	1,98E-002	1,87E-002
O10	1,96E-002	1,94E-002	1,97E-002	1,93E-002	1,93E-002	1,82E-002
O11	1,89E-002	1,88E-002	1,90E-002	1,87E-002	1,87E-002	1,77E-002
O12	1,84E-002	1,83E-002	1,85E-002	1,82E-002	1,82E-002	1,73E-002
O13	1,87E-002	1,86E-002	1,88E-002	1,85E-002	1,85E-002	1,75E-002
O14	1,83E-002	1,82E-002	1,84E-002	1,81E-002	1,82E-002	1,72E-002
O15	3,81E-003	3,62E-003	3,49E-003	3,26E-003	3,09E-003	2,76E-003

	T=300°C	T=280°C	T=260°C	T=240°C	T=220°C	T=200°C
TR4	1,03E-006	1,72E-006	3,56E-006	7,18E-006	1,82E-005	5,15E-005
TR5	1,92E-006	3,22E-006	6,67E-006	1,35E-005	3,43E-005	9,75E-005
TR6	2,65E-006	4,40E-006	9,12E-006	1,85E-005	4,69E-005	1,34E-004
TR7	3,53E-006	5,83E-006	1,20E-005	2,43E-005	6,13E-005	1,75E-004
TR8	4,14E-006	6,85E-006	1,41E-005	2,86E-005	7,20E-005	2,05E-004
TR9	4,60E-006	7,66E-006	1,58E-005	3,21E-005	8,10E-005	2,31E-004
TR10	5,04E-006	8,43E-006	1,73E-005	3,54E-005	8,91E-005	2,56E-004
TR11	5,56E-006	9,32E-006	1,91E-005	3,90E-005	9,79E-005	2,80E-004
TR12	5,77E-006	9,72E-006	1,99E-005	4,08E-005	1,03E-004	2,95E-004
TR13	6,18E-006	1,04E-005	2,14E-005	4,39E-005	1,10E-004	3,17E-004
TR14	6,61E-006	1,12E-005	2,29E-005	4,70E-005	1,18E-004	3,39E-004
TR15	4,81E-007	7,67E-007	1,46E-006	2,75E-006	6,35E-006	1,67E-005
TR16	2,41E-012	8,15E-012	2,66E-011	9,19E-011	4,70E-010	3,35E-009
TR17	3,00E-004	5,40E-004	1,09E-003	2,29E-003	5,70E-003	1,73E-002



c)

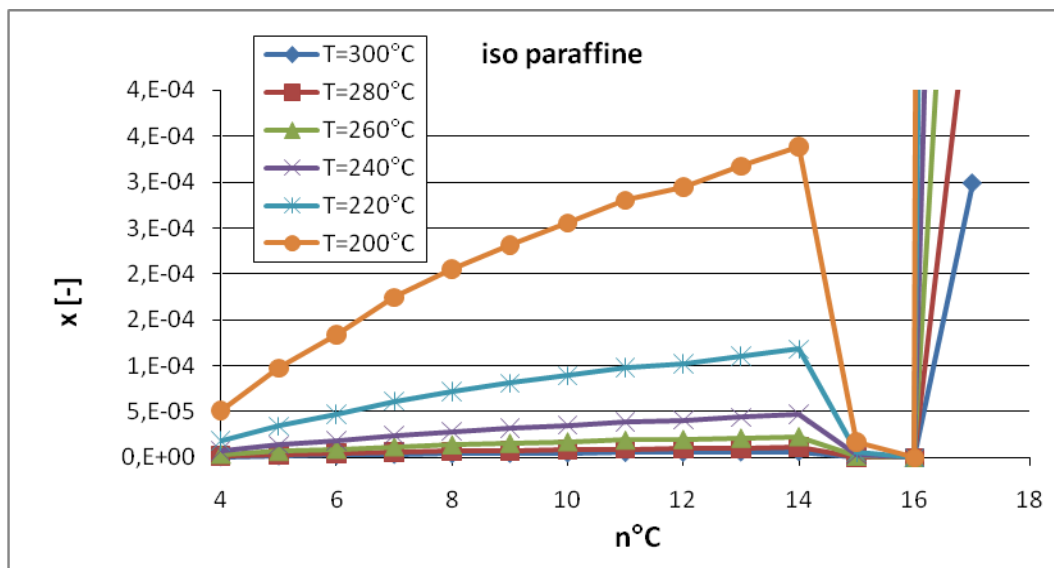


Figura 3.5: Dipendenza dalla temperatura delle frazioni molari delle varie specie chimiche

Come si può notare, per le n-paraffine e le olefine non si evidenzia una dipendenza significativa della temperatura: da 220°C in poi le curve tendono ad essere quasi sovrapposte con un andamento asintotico. Queste piccole differenze sono dovute semplicemente al fatto che per maggiori tempi di contatto nel sistema vengono immessi più radicali H e CH₃ e ciò fa diminuire la frazione molare delle altre specie. Le concentrazioni delle iso paraffine invece diminuiscono all'aumentare della temperatura perché le costanti cinetiche delle reazioni di terminazione non sono attivate, mentre quelle delle altre reazioni lo sono (in particolare le beta decomposizioni hanno un'elevata energia di attivazione), quindi le prime diventano man mano relativamente più lente all'aumentare della temperatura.

Le specie N₁, N₁₄, O₂ ed O₁₅ hanno concentrazioni più basse perché le beta decomposizioni da cui si formano hanno una minore velocità di reazione. N₁₅ invece si può formare solo indirettamente dalla terminazione con CH₃ del radicale R_{1n14}. Per questo la sua concentrazione è trascurabile. Invece nei risultati di Kong la sua concentrazione è più bassa rispetto alle altre specie, ma non così bassa. Forse ciò è dovuto ad un meccanismo di accrescimento di catena diverso dalla semplice terminazione con il solo CH₃. La specie ramificata TR₁₇ è in concentrazione 2 ordini di grandezza superiore alle altre specie ramificate perché, specialmente a basse conversioni, la concentrazione dei radicali R_{jn16} è superiore a quella degli altri radicali.

La maggiore concentrazione di N₀ (H₂) al diminuire della temperatura invece dipende semplicemente dal fatto che l'idrogeno si può formare soltanto a partire dall'idrogeno atomico in ingresso nel sistema (per estrazione di H da parte di H o per terminazione di 2 molecole di H, ma quest'ultima reazione è trascurabile) ed aumentando il tempo di contatto (per tenere la stessa conversione) aumenta la quantità di radicali H e CH₃ entranti nel sistema. Questo discorso vale in

parte anche per l' N_1 , ma non completamente perché il radicale CH_3 non si forma solo dalle reazioni di iniziazione, ma anche da beta decomposizioni (anche se poco favorite).

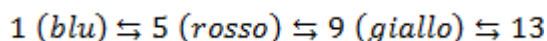
La concentrazione dei radicali H e CH_3 invece ha uno strano andamento. Infatti la concentrazione del primo diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre quella del secondo segue un andamento contrario. Forse ciò è dovuto al fatto che l'energia di attivazione delle reazioni di estrazione ad opera di H è minore rispetto a quella di CH_3 e al fatto che le reazioni di beta decomposizione che danno CH_3 hanno una maggiore energia di attivazione delle altre beta decomposizioni.

È inoltre interessante notare come le concentrazioni dei vari radicali secondari di una determinata n-paraffina siano molto simili, come mostrato in Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Concentrazione di alcune specie radicaliche al variare della temperatura

	T=300°C	T=280°C	T=260°C	T=240°C	T=220°C	T=200°C
R1n12	3,89E-010	4,64E-010	5,65E-010	6,87E-010	8,13E-010	7,96E-010
R2n12	3,49E-009	5,02E-009	7,17E-009	9,96E-009	1,33E-008	1,46E-008
R3n12	3,49E-009	5,01E-009	7,17E-009	9,96E-009	1,33E-008	1,46E-008
R4n12	3,55E-009	5,07E-009	7,23E-009	1,00E-008	1,34E-008	1,47E-008
R5n12	3,66E-009	5,20E-009	7,38E-009	1,02E-008	1,36E-008	1,48E-008
R6n12	3,48E-009	5,01E-009	7,17E-009	9,96E-009	1,33E-008	1,46E-008
TOT radsec	1,77E-008	2,58E-008	3,67E-008	5,08E-008	6,77E-008	7,41E-008
R1n7	4,90E-010	5,90E-010	7,27E-010	8,83E-010	1,05E-009	1,03E-009
R2n7	4,55E-009	6,52E-009	9,35E-009	1,29E-008	1,73E-008	1,88E-008
R3n7	4,84E-009	6,83E-009	9,70E-009	1,33E-008	1,77E-008	1,92E-008
R4n7	2,27E-009	3,25E-009	4,67E-009	6,45E-009	8,65E-009	9,41E-009
TOT radsec	1,17E-008	1,66E-008	2,37E-008	3,26E-008	4,37E-008	4,75E-008
rapp TOTradsec	1,52E+000	1,55E+000	1,55E+000	1,56E+000	1,55E+000	1,56E+000
rapp TR13/TR8	1,49E+000	1,53E+000	1,52E+000	1,54E+000	1,53E+000	1,54E+000
rapp R5n12/R3n12	1,05E+000	1,04E+000	1,03E+000	1,02E+000	1,02E+000	1,02E+000
H	1,13E-016	1,41E-016	1,80E-016	2,33E-016	3,08E-016	4,18E-016
CH3	9,87E-012	7,20E-012	5,11E-012	3,63E-012	2,72E-012	2,40E-012

La differenza della concentrazione di alcuni tipi di radicali secondari rispetto ad altri è dovuta al fatto che a seguito delle beta decomposizione avvengono molto rapidamente i back biting 1-5, secondo la seguente sequenza:



Ma poiché le estrazioni, come già spiegato, tendono a rendere uniforme la concentrazione dei radicali secondari, il fatto che la loro velocità complessiva (la somma di tutte le estrazioni incrociate che danno un certo radicale secondario di lunghezza n) sia molto maggiore delle velocità di beta decomposizione complessiva (la somma delle beta decomposizioni che danno un radicale di

lunghezza n) spiega il fatto che le concentrazioni sono così uniformi. Detto in altri termini, le reazioni di estrazioni incrociate tendono a far raggiungere ai radicali secondari l'equilibrio termodinamico tra loro, ovvero note tutte le altre concentrazioni, le loro quantità relative possono essere ricavate da sole considerazioni di tipo termodinamico.

La concentrazione di R_{4n12} è minore di quella di R_{5n12} perché la velocità complessiva di reazione di estrazione ad opera di R_{5n12} (si è considerato la velocità di reazione $N_{16} + R_{5n12} \rightarrow R_{5n16} + N_{12}$ e la si è moltiplicata grossomodo per 10 (7/0.7)) è confrontabile con il back biting $R_{5n12} \rightarrow R_{4n12}$.

La leggera dipendenza dalla temperatura è dovuta al fatto che le beta decomposizioni hanno un'energia di attivazione maggiore delle estrazioni. In Tabella 3.4 sono infine riportate alcune significative velocità di reazione R espresse in mol/cm³s, i valori delle costanti cinetiche k corrispondenti, dei tempi caratteristici di reazione (τ) e della conversione esatta (ξ_{C16}).

Tabella 3.4: Velocità di alcune reazioni al variare della temperatura della fase liquida

	k(T=260°C)	R(T=260°C)	k(T=280°C)	R(T=280°C)	k(T=300°C)	R(T=300°C)
$N_{16} + R_0 = R_{5n16} + N_0$	1,34E+011	3,18E-010	1,71E+011	3,18E-010	2,14E+011	3,21E-010
$N_{16} + R_1 = R_{5n16} + N_1$	4,63E+007	3,12E-009	6,35E+007	6,04E-009	8,54E+007	1,11E-008
$N_{16} + R_0 = R_{1n16} + N_0$	1,89E+010	4,49E-011	2,62E+010	4,88E-011	3,55E+010	5,32E-011
$N_{16} + R_1 = R_{1n16} + N_1$	9,47E+006	6,38E-010	1,38E+007	1,32E-009	1,98E+007	2,57E-009
$N_{16} + R_{5n12} = R_{5n16} + N_{12}$	3,71E+006	3,61E-007	5,39E+006	3,71E-007	7,68E+006	3,72E-007
$N_{16} + R_{5n12} = R_{1n16} + N_{12}$	6,33E+005	6,16E-008	9,96E+005	6,85E-008	1,53E+006	7,38E-008
$N_{16} + R_{1n12} = R_{5n16} + N_{12}$	7,54E+006	5,62E-008	1,09E+007	6,71E-008	1,55E+007	7,97E-008
$N_{16} + R_{1n12} = R_{1n16} + N_{12}$	1,29E+006	9,61E-009	2,02E+006	1,24E-008	3,09E+006	1,59E-008
$R_{5n12} = R_{1n6} + O_6$	6,13E+001	2,29E-009	1,71E+002	4,48E-009	4,45E+002	8,22E-009
$R_{3n12} = R_1 + O_{11}$	1,16E+001	4,21E-010	3,41E+001	8,59E-010	9,27E+001	1,63E-009
$R_{1n12} = R_{1n10} + O_2$	5,24E+001	1,50E-010	1,46E+002	3,40E-010	3,78E+002	7,41E-010
$R_{1n12} = R_{5n12}$	9,32E+004	2,66E-007	1,47E+005	3,43E-007	2,24E+005	4,40E-007
$R_{5n12} = R_{1n12}$	4,13E+003	1,54E-007	7,29E+003	1,91E-007	1,24E+004	2,28E-007
$R_{5n12} = R_{4n12}$	3,62E+004	1,35E-006	5,91E+004	1,55E-006	9,32E+004	1,72E-006
$R_{4n12} = R_{5n12}$	3,62E+004	1,32E-006	5,91E+004	1,51E-006	9,32E+004	1,67E-006
$R_1 + R_0 = N_1$	1,00E+014	2,34E-018	1,00E+014	2,56E-018	1,00E+014	2,84E-018
$2 R_1 = N_2$	2,00E+013	1,33E-014	2,00E+013	2,62E-014	2,00E+013	4,95E-014
$2 R_0 = N_0$	1,88E+015	1,55E-021	1,81E+015	9,06E-022	1,75E+015	5,71E-022
$R_{5n12} + R_0 = N_{12}$	2,00E+013	6,77E-016	2,00E+013	3,70E-016	2,00E+013	2,11E-016
$R_{5n12} + R_1 = TR_{13}$	2,00E+013	1,92E-011	2,00E+013	1,89E-011	2,00E+013	1,84E-011
$R_{1n12} + R_0 = N_{12}$	2,00E+013	5,18E-017	2,00E+013	3,30E-017	2,00E+013	2,24E-017
$R_{1n12} + R_1 = N_{13}$	2,00E+013	1,47E-012	2,00E+013	1,69E-012	2,00E+013	1,95E-012
τ [s]		1,15E+003		5,70E+002		3,20E+002
ξ_{C16} [%]		30,60		30,03		30,32

	k(T=200°C)	R(T=200°C)	k(T=220°C)	R(T=220°C)	k(T=240°C)	R(T=240°C)
$N16 + R0 = R5n16 + N0$	5,90E+010	3,23E-010	7,90E+010	3,20E-010	1,04E+011	3,20E-010
$N16 + R1 = R5n16 + N1$	1,59E+007	4,99E-010	2,32E+007	8,32E-010	3,32E+007	1,59E-009
$N16 + R0 = R1n16 + N0$	6,23E+009	3,41E-011	9,26E+009	3,75E-011	1,34E+010	4,12E-011
$N16 + R1 = R1n16 + N1$	2,60E+006	8,16E-011	4,12E+006	1,47E-010	6,33E+006	3,04E-010
$N16 + R5n12 = R5n16 + N12$	1,04E+006	2,02E-007	1,63E+006	2,92E-007	2,49E+006	3,36E-007
$N16 + R5n12 = R1n16 + N12$	1,35E+005	2,62E-008	2,34E+005	4,18E-008	3,91E+005	5,27E-008
$N16 + R1n12 = R5n16 + N12$	2,13E+006	2,22E-008	3,34E+006	3,57E-008	5,09E+006	4,62E-008
$N16 + R1n12 = R1n16 + N12$	2,77E+005	2,89E-009	4,79E+005	5,12E-009	7,99E+000	7,25E-009
$R5n12 = R1n6 + O6$	1,69E+000	1,26E-010	6,15E+000	4,21E-010	2,03E+001	1,04E-009
$R3n12 = R1 + O11$	2,71E-001	1,99E-011	1,05E+000	7,04E-011	3,65E+000	1,83E-010
$R1n12 = R1n10 + O2$	1,45E+000	5,82E-012	5,28E+000	2,17E-011	1,74E+001	6,00E-011
$R1n12 = R5n12$	1,91E+004	7,64E-008	3,37E+004	1,38E-007	5,71E+004	1,97E-007
$R5n12 = R1n12$	5,69E+002	4,25E-008	1,16E+003	7,96E-008	2,24E+003	1,15E-007
$R5n12 = R4n12$	6,58E+003	4,91E-007	1,22E+004	8,33E-007	2,14E+004	1,10E-006
$R4n12 = R5n12$	6,58E+003	4,85E-007	1,22E+004	8,21E-007	2,14E+004	1,08E-006
$R1 + R0 = N1$	1,00E+014	2,54E-018	1,00E+014	2,14E-018	1,00E+014	2,13E-018
$2 R1 = N2$	2,00E+013	2,91E-015	2,00E+013	3,78E-015	2,00E+013	6,66E-015
$2 R0 = N0$	2,11E+015	9,35E-021	2,03E+015	4,90E-021	1,95E+015	2,67E-021
$R5n12 + R0 = N12$	2,00E+013	3,14E-015	2,00E+013	2,13E-015	2,00E+013	1,20E-015
$R5n12 + R1 = TR13$	2,00E+013	1,80E-011	2,00E+013	1,88E-011	2,00E+013	1,87E-011
$R1n12 + R0 = N12$	2,00E+013	1,68E-016	2,00E+013	1,27E-016	2,00E+013	8,07E-017
$R1n12 + R1 = N13$	2,00E+013	9,66E-013	2,00E+013	1,13E-012	2,00E+013	1,26E-012
τ [s]		1,80E+004		6,00E+003		2,40E+003
ξ_{C16} [%]		30,81		30,73		30,05

Dipendenza dalla conversione

In modo analogo a quanto fatto per la temperatura si è proceduto con un'analisi di sensitività variando la conversione, attraverso la modifica del tempo di contatto τ , mantenendo la temperatura costante e pari a 300°C.

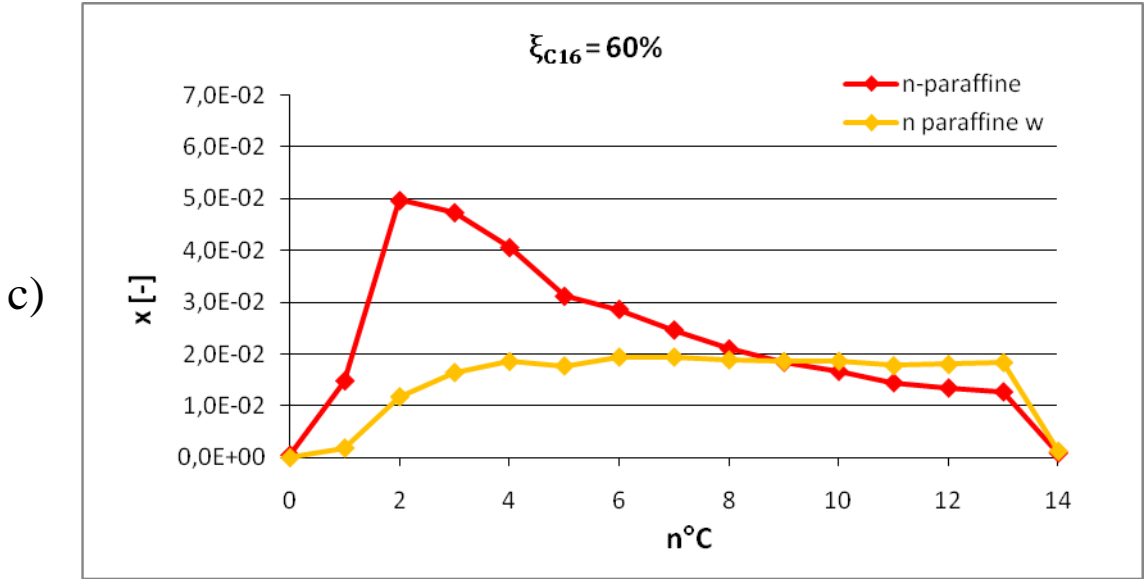
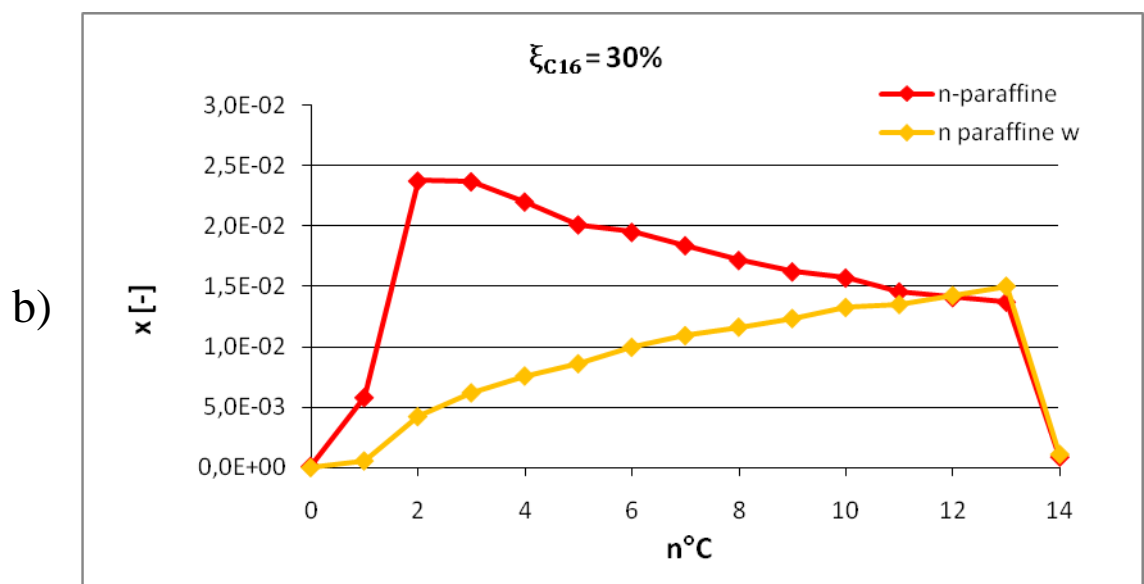
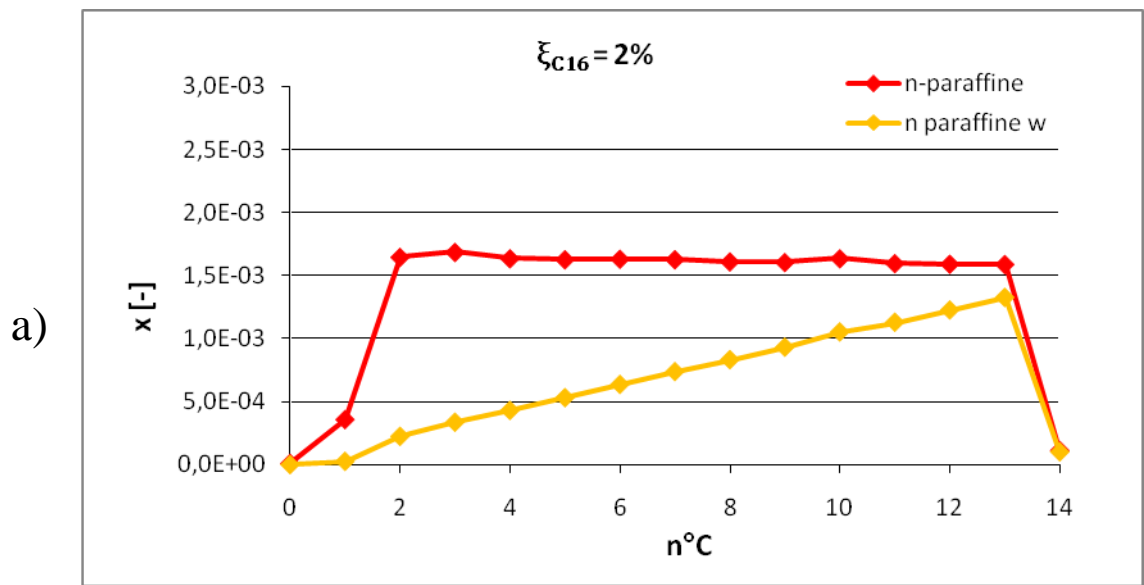
I risultati sono riportati in Tabella 3.5 e in Figura 3.6, 3.7 e 3.8.

Tabella 3.5: Frazioni molari delle varie specie chimiche nei prodotti variando la conversione

	$\xi_{C16} = 2\%$	$\xi_{C16} = 30\%$	$\xi_{C16} = 60\%$	$\xi_{C16} = 95\%$
N0	1,02E-005	1,66E-004	4,03E-004	2,11E-003
N1	3,58E-004	5,85E-003	1,48E-002	5,46E-002
N2	1,65E-003	2,38E-002	4,98E-002	1,06E-001
N3	1,69E-003	2,37E-002	4,74E-002	8,54E-002
N4	1,64E-003	2,20E-002	4,06E-002	4,41E-002
N5	1,63E-003	2,01E-002	3,12E-002	1,28E-002
N6	1,63E-003	1,95E-002	2,86E-002	1,01E-002
N7	1,63E-003	1,84E-002	2,47E-002	6,81E-003
N8	1,61E-003	1,72E-002	2,10E-002	4,62E-003
N9	1,61E-003	1,63E-002	1,84E-002	3,50E-003
N10	1,64E-003	1,57E-002	1,66E-002	2,82E-003
N11	1,60E-003	1,46E-002	1,44E-002	2,21E-003
N12	1,59E-003	1,41E-002	1,34E-002	1,92E-003
N13	1,59E-003	1,38E-002	1,27E-002	1,73E-003
N14	1,13E-004	9,30E-004	7,98E-004	8,89E-005
N15	1,72E-010	6,33E-009	1,25E-008	4,99E-009
N16	9,60E-001	5,20E-001	2,24E-001	1,78E-002
N17	2,44E-007	3,47E-006	6,74E-006	1,42E-005

	$\xi_{C16} = 2\%$	$\xi_{C16} = 30\%$	$\xi_{C16} = 60\%$	$\xi_{C16} = 95\%$
O2	1,28E-004	1,89E-003	4,17E-003	1,48E-002
O3	1,65E-003	2,38E-002	5,04E-002	1,15E-001
O4	1,65E-003	2,37E-002	4,93E-002	1,00E-001
O5	1,64E-003	2,24E-002	4,28E-002	6,79E-002
O6	1,68E-003	2,24E-002	4,10E-002	5,95E-002
O7	1,63E-003	2,11E-002	3,69E-002	4,79E-002
O8	1,63E-003	2,05E-002	3,46E-002	4,21E-002
O9	1,64E-003	2,01E-002	3,28E-002	3,79E-002
O10	1,63E-003	1,96E-002	3,10E-002	3,47E-002
O11	1,62E-003	1,89E-002	2,90E-002	3,06E-002
O12	1,62E-003	1,84E-002	2,75E-002	2,79E-002
O13	1,65E-003	1,87E-002	2,78E-002	2,80E-002
O14	1,62E-003	1,83E-002	2,71E-002	2,75E-002
O15	3,37E-004	3,81E-003	5,64E-003	5,68E-003

	$\xi_{C16} = 2\%$	$\xi_{C16} = 30\%$	$\xi_{C16} = 60\%$	$\xi_{C16} = 95\%$
TR4	2,55E-009	1,03E-006	9,13E-006	5,26E-004
TR5	4,97E-009	1,92E-006	1,56E-005	5,41E-004
TR6	7,36E-009	2,65E-006	1,79E-005	2,32E-004
TR7	1,22E-008	3,53E-006	2,26E-005	2,56E-004
TR8	1,46E-008	4,14E-006	2,42E-005	2,14E-004
TR9	1,69E-008	4,60E-006	2,46E-005	1,74E-004
TR10	1,91E-008	5,04E-006	2,51E-005	1,53E-004
TR11	2,22E-008	5,56E-006	2,59E-005	1,40E-004
TR12	2,39E-008	5,77E-006	2,53E-005	1,24E-004
TR13	2,64E-008	6,18E-006	2,60E-005	1,19E-004
TR14	2,86E-008	6,61E-006	2,70E-005	1,18E-004
TR15	2,22E-009	4,81E-007	1,86E-006	6,60E-006
TR16	3,37E-015	2,41E-012	3,12E-011	3,94E-010
TR17	2,04E-005	3,00E-004	6,04E-004	1,51E-003



d)

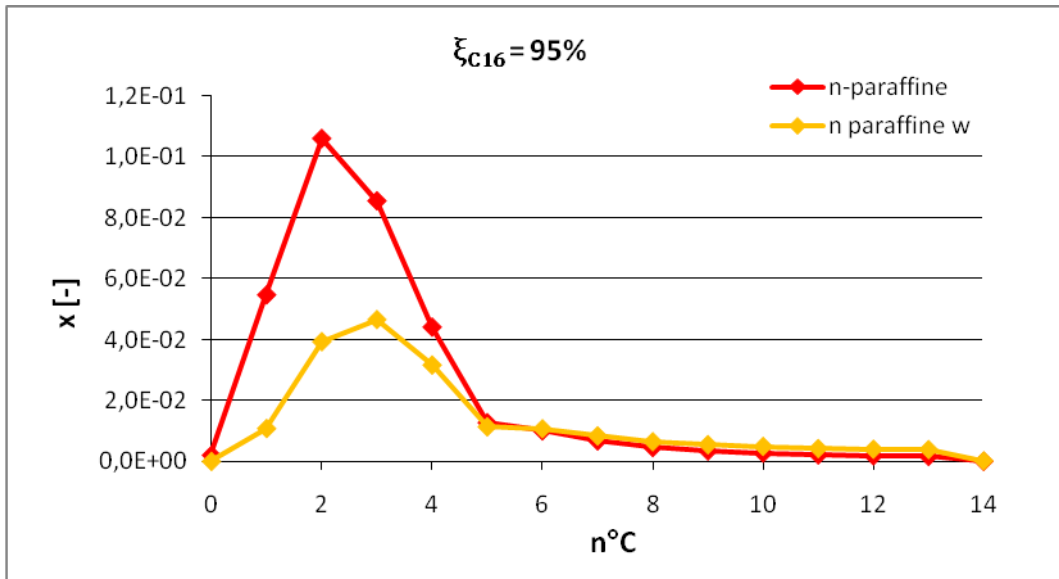
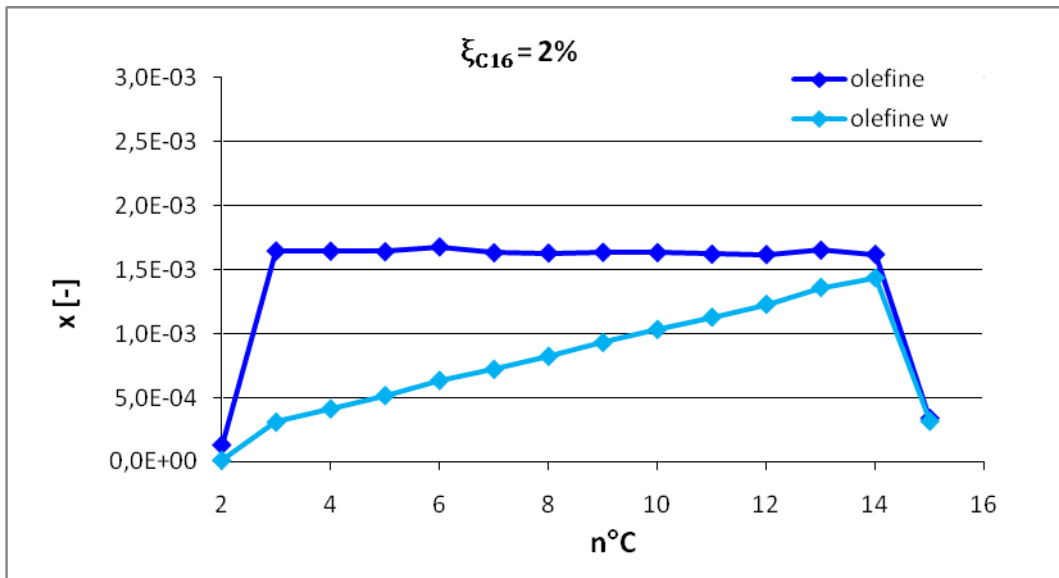
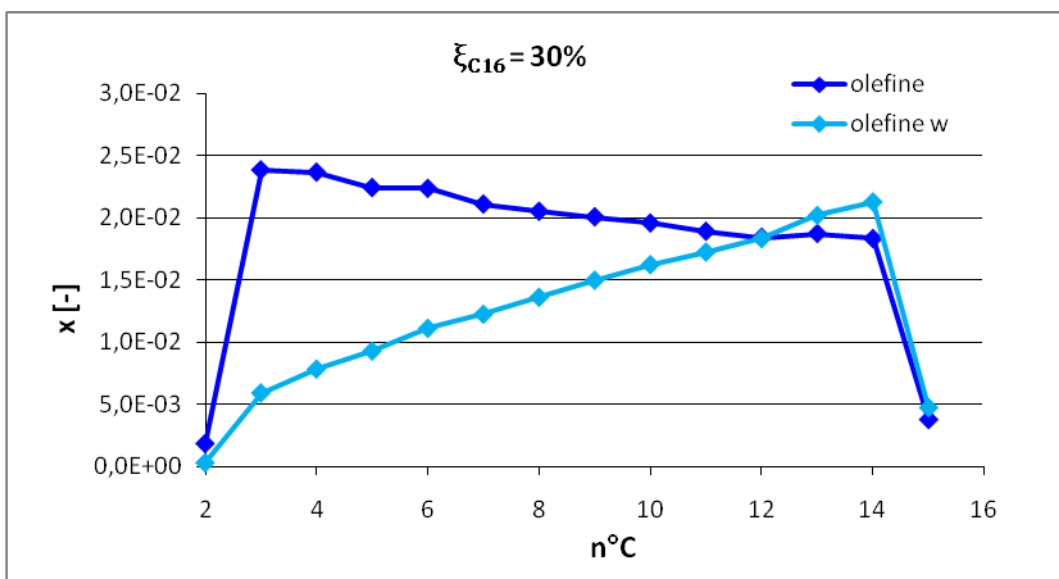


Figura 3.6: Distribuzione delle paraffine lineari a diversi valori di conversione

a)



b)



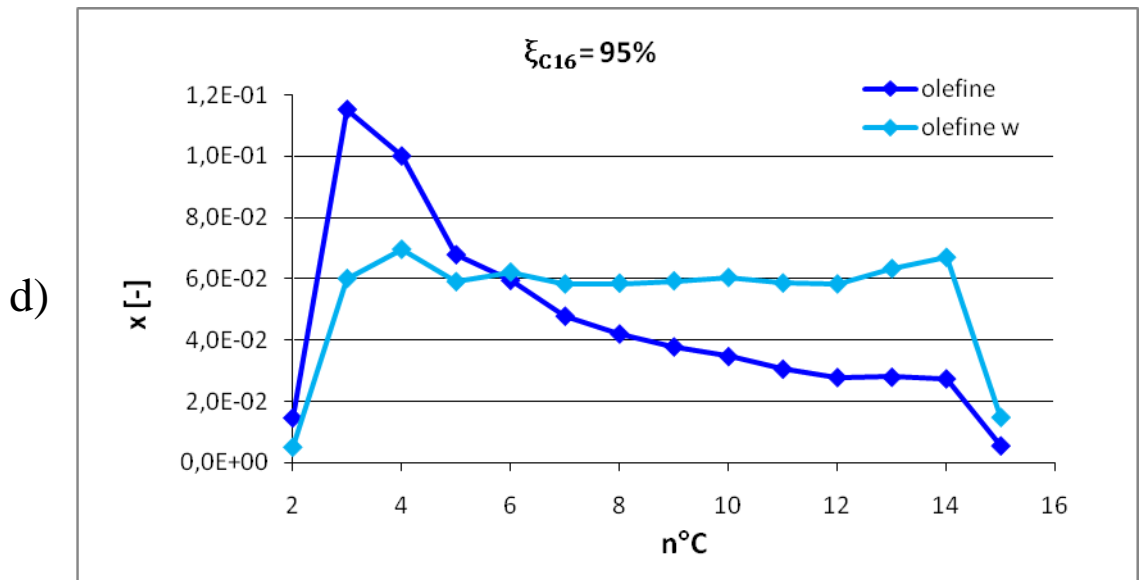
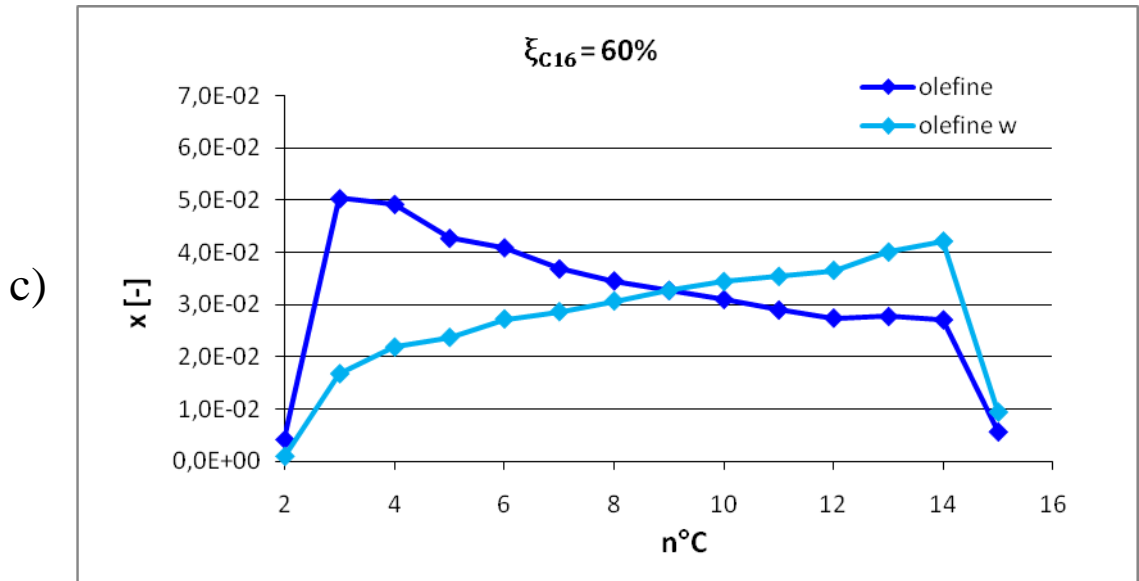
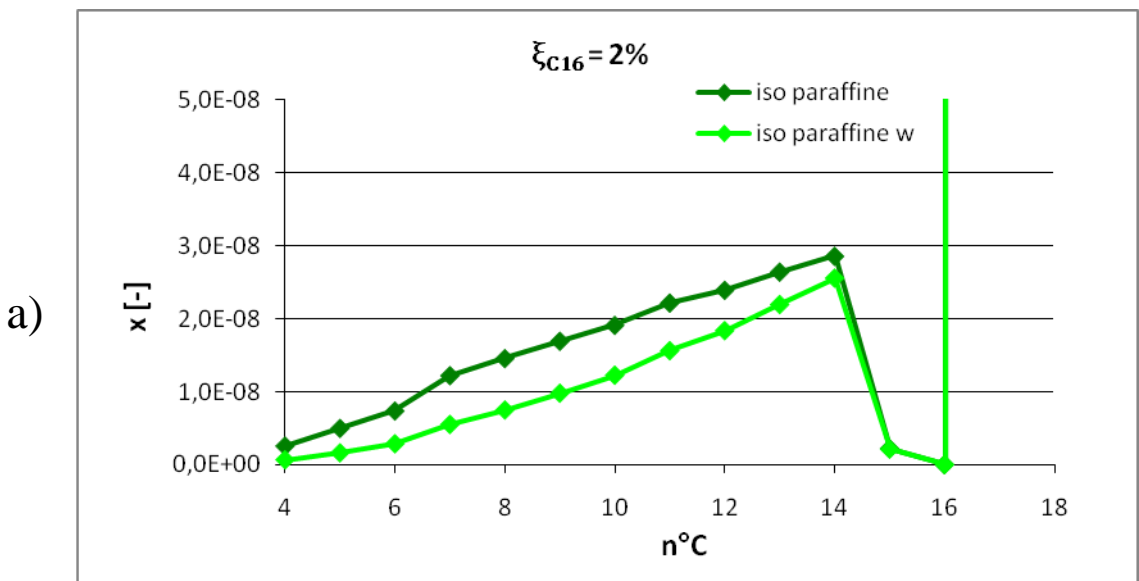
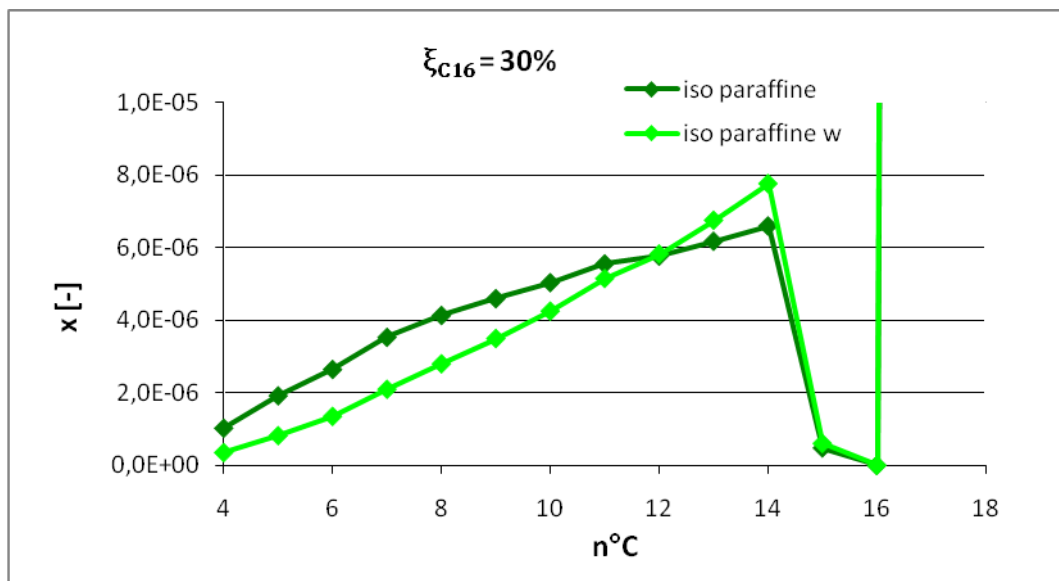


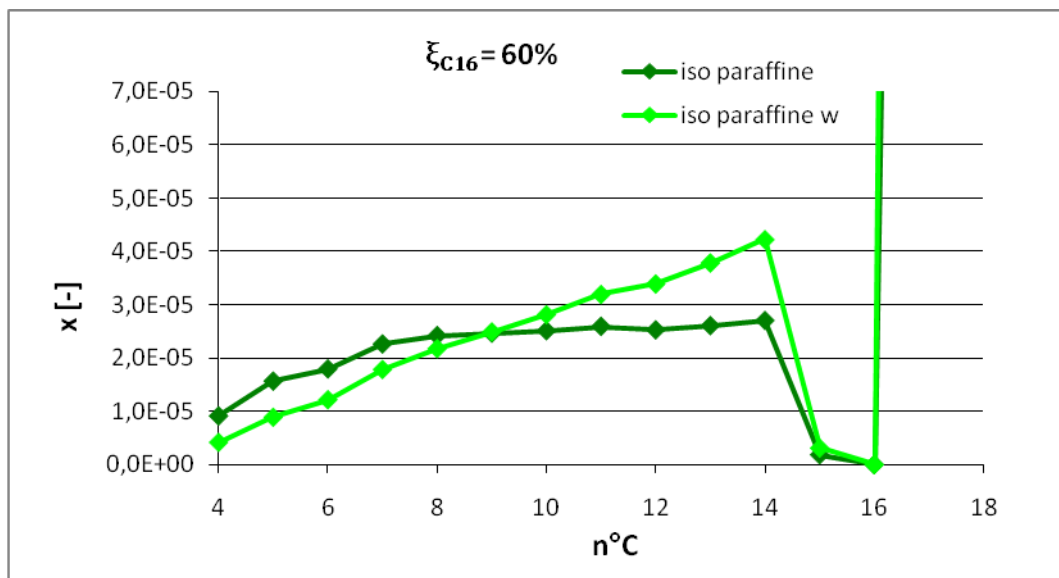
Figura 3.7: Distribuzione delle olefine a diversi valori di conversione



b)



c)



d)

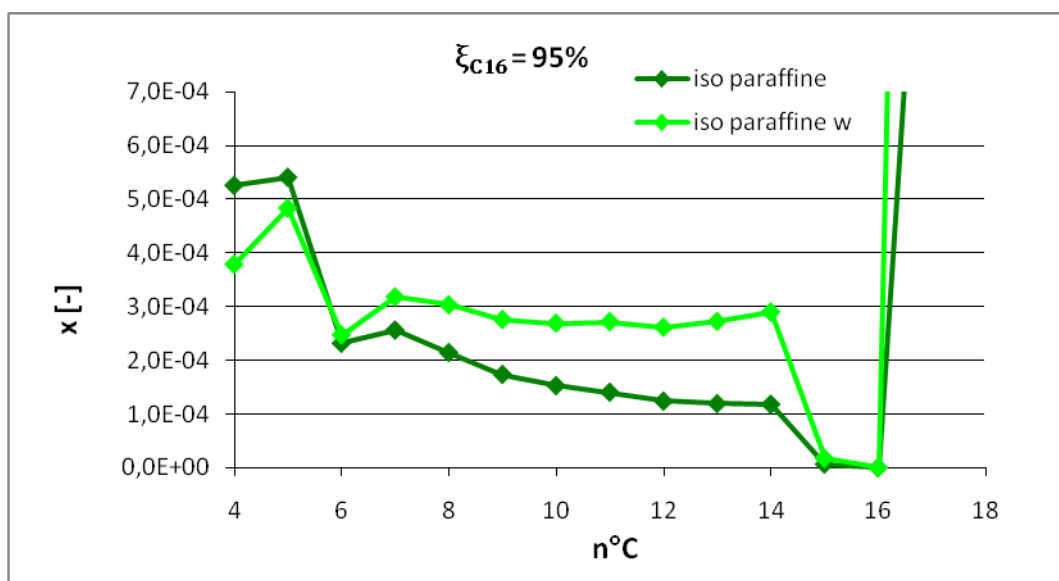


Figura 3.8: Distribuzione delle paraffine ramificate a diversi valori di conversione

Osservando i grafici si può notare che le n-paraffine partono da concentrazioni quasi identiche in termini molari (con le eccezioni dette in precedenza) perché all'inizio le beta decomposizioni che avvengono sono quasi esclusivamente quelle dei radicali secondari R_{jn16} .

La stessa cosa vale per le olefine. Successivamente però, per maggiori tempi di contatto, tendono ad aumentare relativamente le quantità di idrocarburi più leggeri per la successiva rottura di n-paraffine più piccole formatesi successivamente. Questa caratteristica è più accentuata per le n-paraffine perché in questo modello le olefine, a loro differenza, non possono compiere reazioni di beta decomposizione successive (tendono ad assumere la stessa concentrazione massiva).

La concentrazione di tutte le specie TR invece cresce all'aumentare della conversione, anche se quelle più piccole lo fanno più rapidamente. TR_{17} è la paraffina ramificata più abbondante e lo è addirittura di qualche ordine di grandezza rispetto alle altre per basse conversioni.

Per i radicali secondari valgono ancora le considerazioni fatte in precedenza, come si può vedere nella Tabella 3.6.

Tabella 3.6: Concentrazione di alcune specie radicaliche al variare della conversione

	conv = 2%	conv = 30%	conv = 60%	conv = 95%
R1n12	2,05E-010	3,89E-010	3,29E-010	6,47E-011
R2n12	4,03E-010	3,49E-009	3,47E-009	7,80E-010
R3n12	4,03E-010	3,49E-009	3,47E-009	7,80E-010
R4n12	4,48E-010	3,55E-009	3,53E-009	8,26E-010
R5n12	5,48E-010	3,66E-009	3,63E-009	8,45E-010
R6n12	4,03E-010	3,48E-009	3,47E-009	7,79E-010
TOT radsec	2,20E-009	1,77E-008	1,76E-008	4,01E-009
R1n7	2,09E-010	4,90E-010	5,77E-010	2,10E-010
R2n7	4,12E-010	4,55E-009	6,38E-009	2,78E-009
R3n7	6,04E-010	4,84E-009	6,76E-009	3,06E-009
R4n7	2,06E-010	2,27E-009	3,18E-009	1,37E-009
TOT radsec	1,22E-009	1,17E-008	1,63E-008	7,21E-009
rapp TOTradsec	1,80E+000	1,52E+000	1,08E+000	5,56E-001
rapp TR13/TR8	1,82E+000	1,49E+000	1,08E+000	5,56E-001
rapp R5n12/R3n12	1,36E+000	1,05E+000	1,05E+000	1,08E+000
H	1,20E-016	1,13E-016	1,19E-016	2,89E-016
CH3	1,04E-011	9,87E-012	1,05E-011	1,66E-011

Per basse conversioni, l'approssimazione di considerare uguali le concentrazioni di tutti i radicali secondari della stessa lunghezza è meno attendibile perché la concentrazione di n-paraffine più corte di N_{16} a cui estrarre idrogeni è molto bassa e di conseguenza sono molto basse le corrispondenti velocità di estrazione. Aumentando la conversione, le concentrazioni delle n-paraffine di diversa lunghezza tendono ad avere un andamento a massimo che spiega quello delle

velocità di reazione con specie con 12 atomi di C ed il minimo del rapporto R_{5n12}/R_{3n12} . Ciò è mostrato in Figura 3.9.

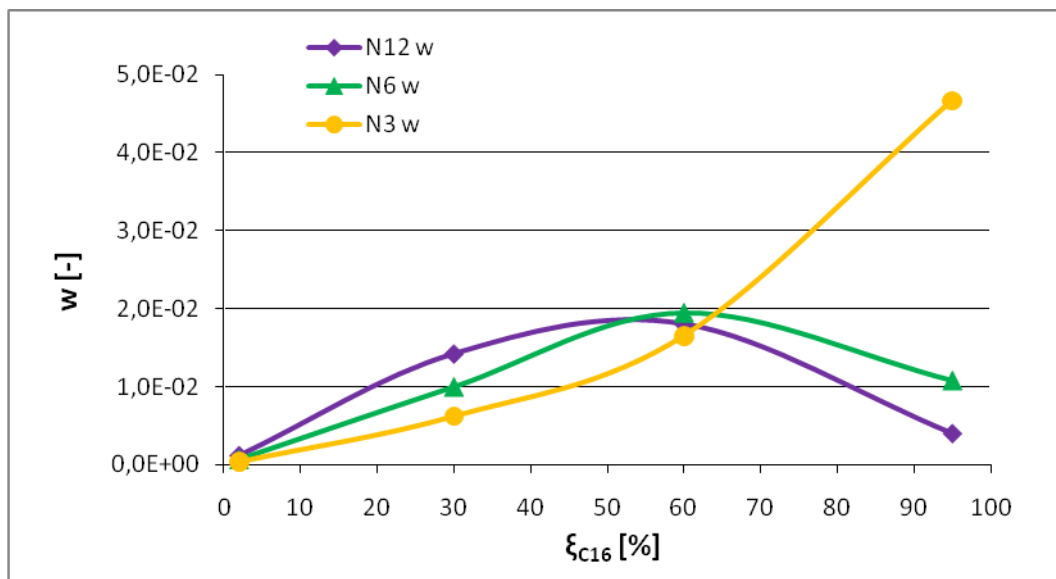


Figura 3.9: Andamento delle frazioni massive di alcune paraffine lineari con la conversione

Le velocità di terminazione miste tra H e CH_3 sono monotone crescenti con la conversione, come le loro frazioni massive. In Figura 3.10 è invece riportato l'andamento delle frazioni dei radicali totali:

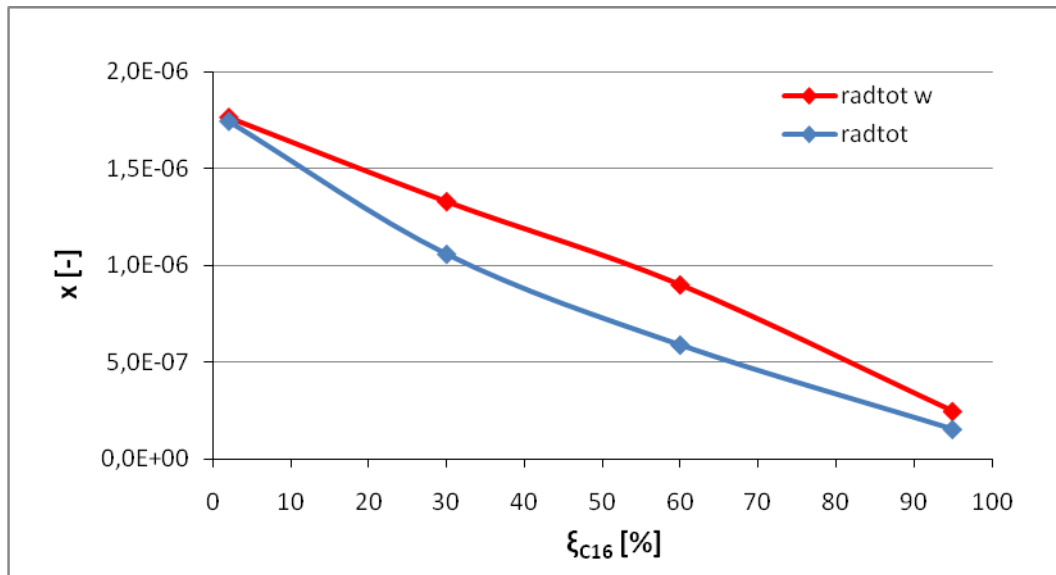


Figura 3.10: Andamento delle frazioni massive e molari dei radicali totali con la conversione

In Tabella 3.7 sono infine riportate alcune significative velocità di reazione (in mol/cm³s) ed i valori dei tempi caratteristici di reazione (τ) e della conversione esatta (ξ_{C16}).

Tabella 3.7: Velocità di alcune reazioni al variare della conversione di cetano

	k(T=300°C)	R($\xi_{C16}=2\%$)	R($\xi_{C16}=30\%$)	R($\xi_{C16}=60\%$)	R($\xi_{C16}=95\%$)
N16 + R0 = R5n16 + N0	2,14E+011	3,64E-010	3,21E-010	2,58E-010	1,23E-010
N16 + R1 = R5n16 + N1	8,54E+007	1,25E-008	1,11E-008	9,09E-009	2,80E-009
N16 + R0 = R1n16 + N0	3,55E+010	5,97E-011	5,32E-011	4,27E-011	2,03E-011
N16 + R1 = R1n16 + N1	1,98E+007	2,91E-009	2,57E-009	2,10E-009	6,49E-010
N16 + R5n12 = R5n16 + N12	7,68E+006	5,97E-008	3,72E-007	2,83E-007	1,28E-008
N16 + R5n12 = R1n16 + N12	1,53E+006	1,19E-008	7,38E-008	5,61E-008	2,55E-009
N16 + R1n12 = R5n16 + N12	1,55E+007	4,51E-008	7,97E-008	5,18E-008	1,98E-009
N16 + R1n12 = R1n16 + N12	3,09E+006	8,98E-009	1,59E-008	1,03E-008	3,95E-010
R5n12 = R1n6 + O6	4,45E+002	9,40E-010	8,22E-009	1,09E-008	3,97E-009
R3n12 = R1 + O11	9,27E+001	1,44E-010	1,63E-009	2,16E-009	7,63E-010
R1n12 = R1n10 + O2	3,78E+002	2,99E-010	7,41E-010	8,37E-010	2,58E-010
R1n12 = R5n12	2,24E+005	1,77E-007	4,40E-007	4,97E-007	1,53E-007
R5n12 = R1n12	1,24E+004	2,61E-008	2,28E-007	3,02E-007	1,10E-007
R5n12 = R4n12	9,32E+004	1,97E-007	1,72E-006	2,27E-006	8,30E-007
R4n12 = R5n12	9,32E+004	1,61E-007	1,67E-006	2,22E-006	8,12E-007
R1 + R0 = N1	1,00E+014	1,83E-018	2,84E-018	5,63E-018	5,33E-017
2 R1 = N2	2,00E+013	3,21E-014	4,95E-014	9,97E-014	6,13E-013
2 R0 = N0	1,75E+015	3,63E-022	5,71E-022	1,11E-021	1,62E-020
R5n12 + R0 = N12	2,00E+013	1,93E-017	2,11E-016	3,89E-016	5,43E-016
R5n12 + R1 = TR13	2,00E+013	1,69E-012	1,84E-011	3,45E-011	3,12E-011
R1n12 + R0 = N12	2,00E+013	7,21E-018	2,24E-017	3,53E-017	4,16E-017
R1n12 + R1 = N13	2,00E+013	6,33E-013	1,95E-012	3,13E-012	2,39E-012
τ [s]		1,50E+001	3,20E+002	1,05E+003	8,50E+003
ξ_{C16} [%]		2,05	30,32	59,90	95,01

3.2.3 Simulazioni del modello cinetico 3

In questa sezione sono state introdotte le reazioni di terminazione incrociate, quelle di addizioni di radicali H e CH₃ ai doppi legami delle olefine ed è stato tenuto conto della reattività delle specie ramificate, attraverso un particolare pseudo componente PR₃₂. Inoltre tutti i radicali secondari con lo stesso peso molecolare sono stati considerati come un unico pseudo componente.

Il cambiamento più significativo effettuato in questa fase è l'introduzione delle terminazioni incrociate, le quali fanno diminuire sensibilmente la conversione. Purtroppo però le costanti cinetiche di tali reazioni non sono note e quindi, più avanti, sarà necessario effettuare un'analisi di sensitività riguardo a tali parametri.

In questa fase è stato utilizzato un valore differente del rapporto superficie su volume: 1.5 cm, perché dovrebbe essere più vicino al valore sperimentale che verrà utilizzato in prove future.

Nel capitolo successivo verrà valutata l'influenza dei valori delle costanti cinetiche delle reazioni di terminazione incrociate. In questa sezione invece esse sono state ritenute dipendenti dalle frazioni reattive mediante le relazioni descritte nel paragrafo 2.2.3, supponendo k_{t0} pari a 5E+12 cm³/mol s.

Effetto delle terminazioni incrociate

In questa sezione verrà valutato l'effetto delle reazioni di terminazione incrociate. Esse riducono di molto la conversione del sistema perché fanno diminuire la concentrazione dei radicali totali. In figura 3.11 è riportato l'andamento del tempo di residenza medio τ in funzione della temperatura T a conversione di cetano ξ_{C16} costante e pari al 30% nel caso del modello attuale (modello cinetico 3) e di quello del capitolo 3.2.2 (modello cinetico 2).

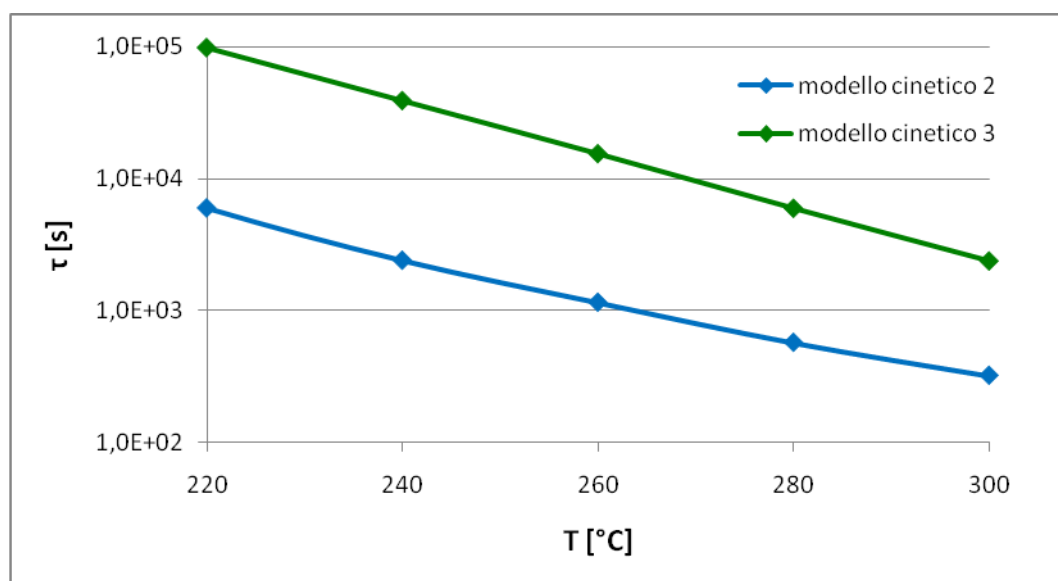


Figura 3.11: Andamento di τ in funzione di T a conversione pari al 30%

Come si può notare, se τ è espresso in scala logaritmica, l'andamento sembrerebbe lineare. Ciò verrà spiegato successivamente. In fase2 tale andamento non era proprio lineare perché le terminazioni sono date quasi esclusivamente da CH_3 , il quale si forma anche da beta decomposizioni con energia di attivazione maggiore di quelle più frequenti.

Rispetto al modello precedente, qualitativamente non cambia in modo significativo la distribuzione delle concentrazioni degli idrocarburi lineari più leggeri del cetano, a parità di conversione, come mostrato in Figura 3.12.

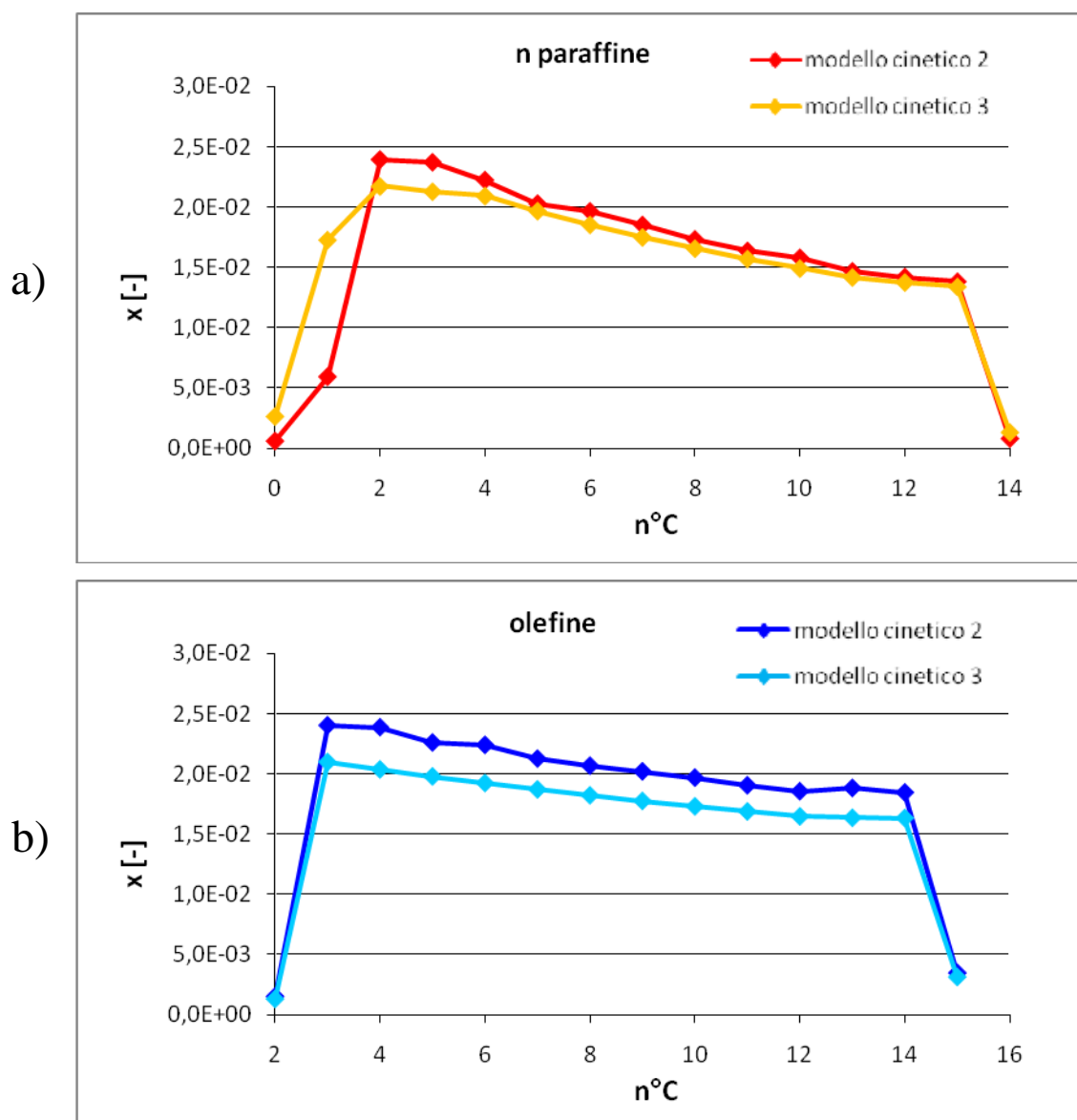


Figura 3.12: Distribuzione delle frazioni molari di olefine e n paraffine a conversione pari al 30%

Ciò deriva dal fatto che i prodotti formati dalle reazioni di terminazione incrociate sono presenti in quantità molto ridotta. Inoltre, anche se le costanti cinetiche di combinazione dipendessero in maniera molto marcata dalla lunghezza di catena e dalla posizione dei radicali, la distribuzione dei

prodotti non dovrebbe venire modificata comunque, perché le reazioni di estrazioni di idrogeno sono molto veloci. Perciò i radicali tendono ad essere all'equilibrio termodinamico tra di loro (come definito nel capitolo 3.2.2) e questo compensa rapidamente eventuali differenze causate dalle terminazioni incrociate.

La leggera differenza nella distribuzione delle olefine è spiegata in parte dalle reazioni di addizione ed in parte dal fatto che sono presenti anche delle specie ad elevato peso molecolare, le quali fanno abbassare la loro frazione molare. Per le normal paraffine invece, si riscontrano maggiori concentrazioni di idrogeno e metano perché nel modello cinetico 2 i loro radicali erano gli unici in grado di dare reazioni di terminazione e tali reazioni avvenivano con una maggiore costante cinetica, quindi la loro concentrazione risultava molto minore e di conseguenza anche la concentrazione di idrogeno e metano.

Un'ulteriore considerazione può essere fatta riguardo all'equilibrio termodinamico **relativo**: se la conversione è bassa, i radicali delle specie a basso peso molecolare non riescono a raggiungerlo. Questo perché, come già accennato, la concentrazione di tali componenti e delle paraffine corrispondenti è bassa per conversioni limitate. Perciò le velocità delle loro estrazioni miste sono molto ridotte in confronto a quelle delle beta decomposizioni dei radicali del cetano, le quali portano alla formazione di soli radicali primari. A conferma di ciò si è verificato che il rapporto tra i radicali primari e quelli secondari θ , a parità di peso molecolare (esclusi R_{16}), parte da valori molto elevati a bassa conversione per poi diminuire rapidamente fino ad arrivare ad un valore asintotico già intorno al 20% di conversione (dati a $T=260^\circ\text{C}$ riferiti a R_{14}), come mostrato in Figura 3.13.

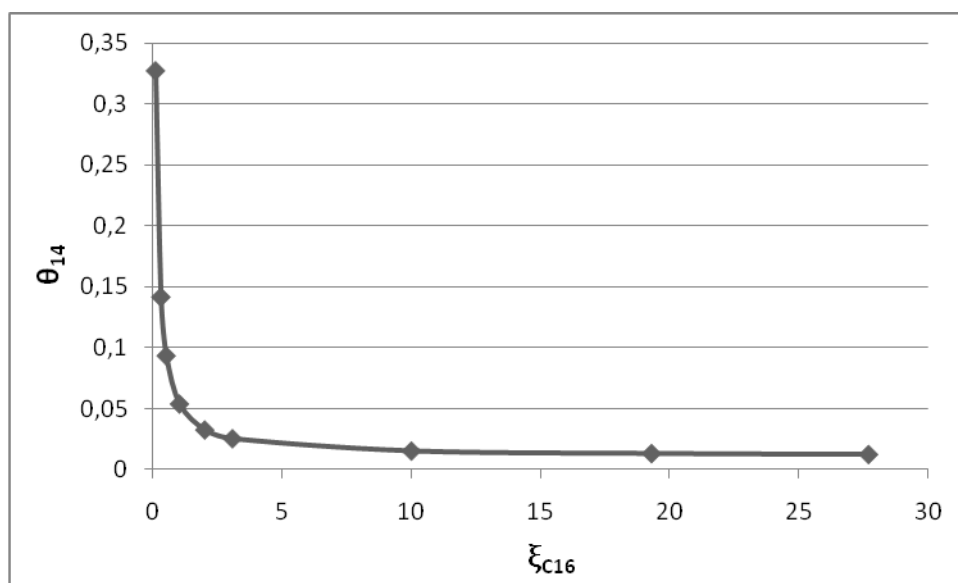


Figura 3.13: Andamento di θ_{14} con la conversione

Tabella 3.8: Distribuzione dei prodotti in caso di modello con le addizioni e senza addizioni

specie	no addizioni	con addizioni	specie	no addizioni	con addizioni
O2	2,17E-004	2,10E-004	N0	6,56E-005	3,05E-005
O3	5,09E-003	4,93E-003	N1	2,08E-003	1,58E-003
O4	6,61E-003	6,38E-003	N2	3,62E-003	3,64E-003
O5	8,04E-003	7,76E-003	N3	5,14E-003	5,24E-003
O6	9,40E-003	9,06E-003	N4	6,52E-003	6,80E-003
O7	1,07E-002	1,03E-002	N5	7,63E-003	7,95E-003
O8	1,19E-002	1,15E-002	N6	8,62E-003	8,97E-003
O9	1,31E-002	1,26E-002	N7	9,48E-003	9,86E-003
O10	1,42E-002	1,36E-002	N8	1,03E-002	1,07E-002
O11	1,52E-002	1,47E-002	N9	1,10E-002	1,14E-002
O12	1,63E-002	1,56E-002	N10	1,16E-002	1,20E-002
O13	1,75E-002	1,68E-002	N11	1,21E-002	1,26E-002
O14	1,88E-002	1,81E-002	N12	1,28E-002	1,33E-002
O15	3,88E-003	3,72E-003	N13	1,35E-002	1,40E-002
O16	6,23E-005	6,21E-005	N14	9,06E-004	1,44E-003
O17	6,37E-005	6,34E-005	N15	6,02E-005	4,57E-004
O18	6,30E-005	6,28E-005	N17	9,44E-005	9,16E-005
O19	6,02E-005	6,00E-005	N18	8,49E-005	8,99E-005
O20	5,62E-005	5,60E-005	N19	1,67E-004	1,73E-004
O21	5,11E-005	5,09E-005	N20	2,23E-004	2,33E-004
O22	4,53E-005	4,52E-005	N21	2,51E-004	2,62E-004
O23	3,89E-005	3,89E-005	N22	2,72E-004	2,83E-004
O24	3,22E-005	3,22E-005	N23	2,81E-004	2,92E-004
O25	2,51E-005	2,52E-005	N24	2,87E-004	2,98E-004
O26	1,79E-005	1,81E-005	N25	2,84E-004	2,95E-004
O27	1,03E-005	1,06E-005	N26	2,84E-004	2,94E-004
O28	2,21E-006	2,65E-006	N27	2,75E-004	2,84E-004
O29	1,64E-007	4,28E-007	N28	2,80E-004	2,89E-004
O30	1,11E-008	5,27E-008	N29	2,86E-004	2,94E-004
O31	0,00E+000	0,00E+000	N30	1,92E-005	2,99E-005
R0	6,85E-019	3,16E-019	N31	1,98E-006	9,81E-006
R1	1,17E-013	8,82E-014	N32	2,48E-002	2,46E-002

Come si può notare, la distribuzione dei prodotti cambia, ma solo leggermente.

Nonostante in questo modello non siano presenti le altre reazioni di addizione, è possibile comprendere qualitativamente il loro effetto confrontando i valori delle velocità di qualche generica reazione di questo tipo con quelli delle addizioni di H e CH₃. Se le addizioni incrociate dovessero avere un peso considerevole, cambierebbe in modo significativo la distribuzione dei prodotti, in particolare esse spiegherebbero la presenza di idrocarburi ramificati molto meglio delle sole reazioni di terminazione incrociate.

Invece la conversione non dovrebbe cambiare di molto perché esse non influenzano in modo diretto la concentrazione totale di radicali. La quantità di cetano convertito dovrebbe cambiare leggermente a causa della variazione della distribuzione dei prodotti e quindi dei loro radicali.

Reattività delle paraffine pesanti

Per i motivi spiegati nel capitolo 3.2.3, si descriverà la reattività delle paraffine ramificate attraverso il solo pseudo componente PR₃₂. A tale scopo si sono utilizzati due modelli leggermente differenti: nel primo la specie PR₃₂ viene considerata non reattiva; nel secondo invece sono attive le sue reazioni di beta decomposizione.

Per confermare il fatto che PR₃₂ è più abbondante delle altre paraffine più pesanti del cetano, in Tabella 3.9 sono riportate le loro frazioni molari nel caso di modello non reattivo e con conversione pari al 30%.

Tabella 3.9: Distribuzione delle paraffine pesanti in caso di modello non reattivo

specie	x [-]
N17	6,65E-005
N18	6,16E-005
N19	1,12E-004
N20	1,44E-004
N21	1,54E-004
N22	1,59E-004
N23	1,57E-004
N24	1,53E-004
N25	1,46E-004
N26	1,40E-004
N27	1,30E-004
N28	1,28E-004
N29	1,26E-004
N30	1,23E-005
N31	3,92E-006
PR32	9,53E-003

Ovviamente all'aumentare della conversione diminuisce il rapporto tra la concentrazione di PR₃₂ e quella delle paraffine con un numero di atomi compreso tra 17 e 31.

In Figura 3.14 sono riportati gli andamenti in funzione della conversione di cetano ξ_{C16} , a diverse temperature, della frazione massiva di PR₃₂ del modello in cui esso non è reattivo, w_{C32S} , e quella del modello in cui PR₃₂ può decomporsi, w_{C32} , ed anche la sua conversione ξ_{C32} calcolata facendo riferimento a w_{C32} nei due modelli. Le simulazioni sono state svolte utilizzando le costanti cinetiche stimate con appositi calcoli quantomeccanici ab initio.

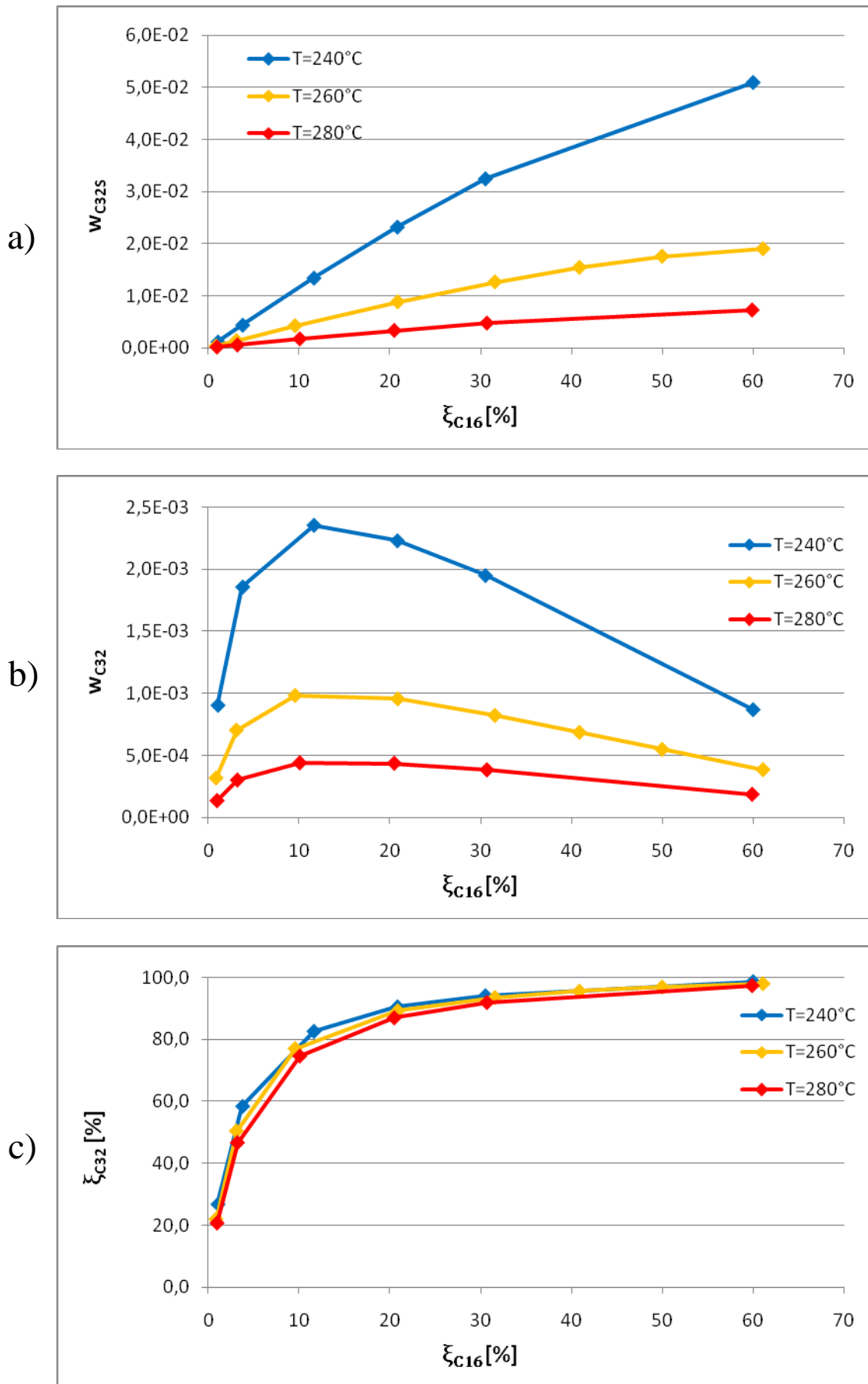


Figura 3.14: Andamento di w_{C32S} di w_{C32} e ξ_{C32} con la conversione di cetano ξ_{C16}

Come si può notare dalla Figura 3.14a, la quantità di componenti pesanti che tenderebbero a formarsi a causa delle reazioni di terminazione, aumenta con la conversione di cetano. D'altro canto anche la loro tendenza a decomporsi aumenta con ξ_{C16} , come mostrato in Figura 3.14c. Ciò spiega l'andamento a massimo della frazione massiva di PR₃₂ residuo evidenziata in Figura 3.14b.

In particolare, dato che PR₃₂ è una paraffina ramificata, esso risulta essere più reattivo rispetto alle normal paraffine. Perciò ξ_{C32} è sempre maggiore rispetto a ξ_{C16} corrispondente, come mostrato in Figura 3.14c. Inoltre qualcosa di analogo avviene anche per le altre specie ramificate con un peso molecolare sufficientemente elevato. Ciò spiega il fatto che sperimentalmente non vengono rilevate, in quantità apprezzabili, specie più pesanti del cetano, soprattutto se le costanti cinetiche delle reazioni di terminazione incrociate non sono particolarmente elevate. Per esempio, con ξ_{C16} pari al 30%, come nei risultati di Kong [Kong 2006] e [Kong et al. 2007], si decompone più del 90% del componente PR₃₂ che si formerebbe a causa delle reazioni di terminazione incrociate.

Le leggere variazioni a con la temperatura, rilevate in Figura 3.13c, sono dovute alle differenze tra le energie di attivazione delle reazioni di beta decomposizione dei composti lineari e quelle dei composti ramificati. Le velocità di queste reazioni sono state riportate in Tabella 3.10 a varie temperature e ad un valore di conversione di cetano fissato al 30%. Le costanti cinetiche di tali reazioni k sono espresse in s⁻¹, mentre le velocità di reazione R in mol/cm³s.

Tabella 3.10: Velocità delle reazioni di beta decomposizione di PR₃₂ al variare della temperatura

	k(T=200°C)	R(T=200°C)	k(T=220°C)	R(T=220°C)	k(T=240°C)	R(T=240°C)
Dnorm	5,65E+001	8,31E-011	1,62E+002	9,89E-011	4,31E+002	1,18E-010
DAbeta	1,28E+002	1,88E-010	3,24E+002	1,98E-010	7,68E+002	2,10E-010
DBbeta	1,48E+003	2,17E-009	3,34E+003	2,04E-009	7,15E+003	1,96E-009
Dgamma	1,53E+002	2,25E-010	3,85E+002	2,35E-010	9,07E+002	2,48E-010
DAalfa	1,08E+001	1,16E-011	2,97E+001	1,18E-011	7,59E+001	1,23E-011
DBalfa	4,12E+001	4,43E-011	1,14E+002	4,52E-011	2,92E+002	4,71E-011

Dato che la costante cinetica di DBbeta è molto più elevata di tutte quelle delle altre beta scissioni, allora gran parte del PR₃₂ si consuma per ridare nuovamente specie con 16 atomi di C, come si può dedurre osservando l'esempio di una reazione di questo tipo nel capitolo 2.2.3. Le altre reazioni di beta decomposizione invece formano specie ramificate, le quali tendono ancora a decomporsi maggiormente rispetto alle paraffine lineari.

In conclusione, pur non essendo noto con chiarezza il meccanismo di terminazione, è stato possibile spiegare il comportamento delle specie ramificate ad elevato peso molecolare, formate da reazioni di combinazione bimolecolare di due radicali secondari. Inoltre tali specie potrebbero anche essere instabili termicamente alle condizioni di esercizio e perciò, le loro reazioni di scissione omolitica

potrebbero avvenire anche alle temperature considerate in maniera piuttosto significativa. Dato che tali reazioni sono le inverse di quelle di terminazione incrociate, le costanti cinetiche apparentemente osservate di queste ultime, dovrebbero risultare minori rispetto a quelle dirette e dipendenti dalla temperatura, in misura del peso delle reazioni di scissione omolitica rispetto ad esse.

3.3 Reattività del sistema globale

In questo capitolo verrà stimato il costo energetico associato ad una certa conversione di cetano. Perciò si considererà il sistema nella sua globalità, ovvero sia la fase gas che la fase liquida, le quali sono state discusse nei capitoli precedenti.

Osservando i risultati del capitolo 3.1, è possibile supporre un costo energetico associato alla generazione di radicali (energia specifica) E_{rad} di $2.11E+4$ kJ/mol, corrispondente ad un'efficienza di reazione circa dell'1%. Tale parametro rappresenta la frazione energetica spesa per generare radicali, che non viene persa a causa della reattività in fase gassosa di tali specie.

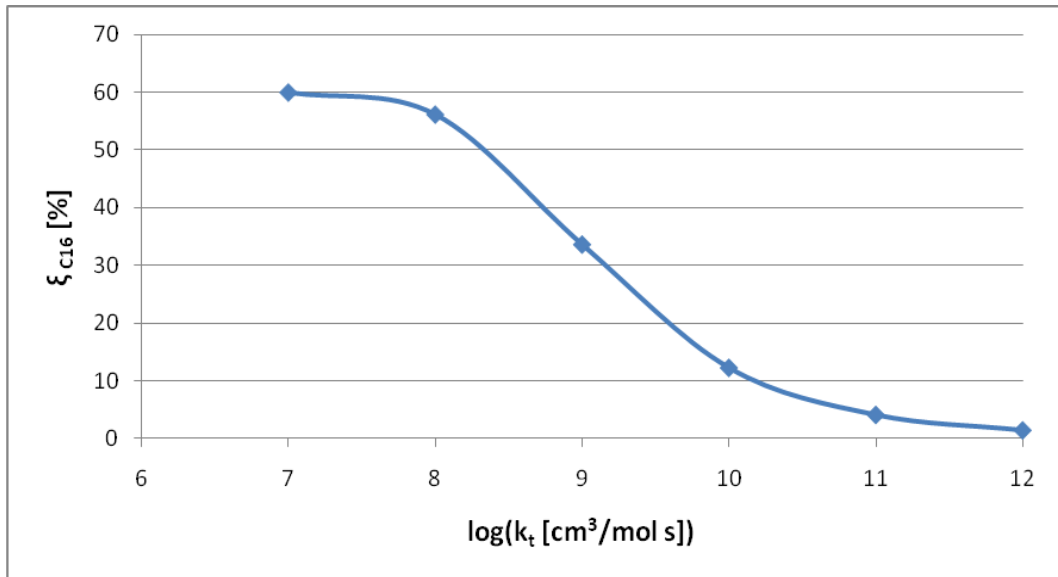
Quindi si simulerà il comportamento della fase liquida facendo un'analisi di sensitività sui parametri: costanti cinetiche di terminazione, temperatura e portata di radicali entrante nel liquido. Si valuterà perciò la loro influenza sulla conversione di cetano ξ_{C16} , la percentuale in peso di prodotti con peso molecolare maggiore del cetano w_{x17+} , il rapporto tra questo parametro e la conversione (ovvero la percentuale di idrocarburo convertito perso in composti pesanti loss+) e sull'efficienza globale η_{tot} , definita come la frazione di potere calorifico della carica trattata, tenendo conto che una parte di esso è stato speso per generare radicali, rispetto al potere calorifico totale.

In questo capitolo tutte le costanti cinetiche di terminazione incrociate sono state poste pari ad una costante k_t , mentre quelle ad opera di H e CH₃ sono state mantenute ancora pari ad i valori riportati in Tabella 2.7.

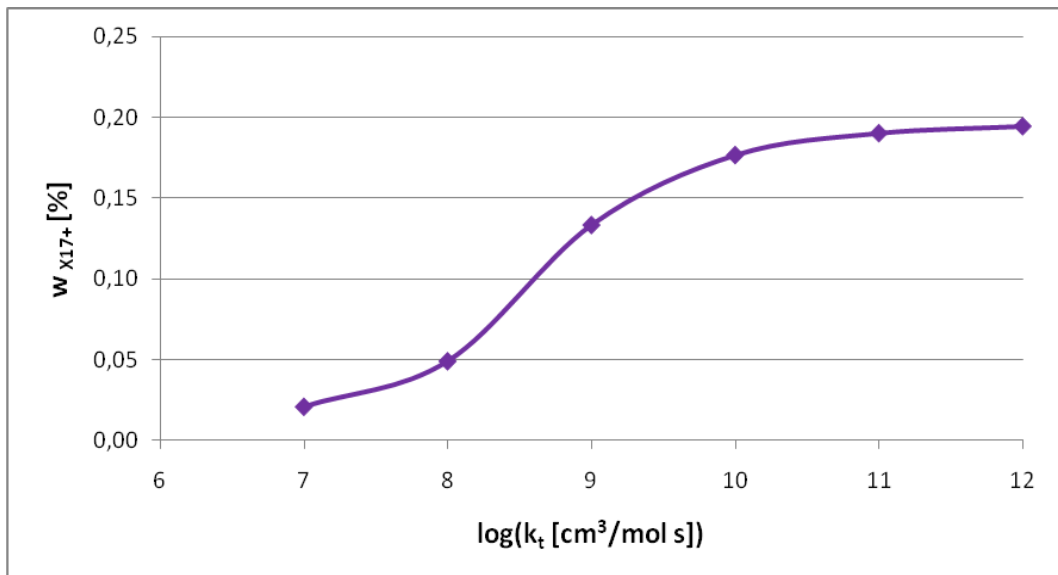
Influenza delle costanti cinetiche di terminazione

Dato che le costanti cinetiche delle reazioni di terminazione non sono note, per il momento verranno supposte tutte uguali (tranne le terminazioni con H e CH₃) e pari a k_t . Si sono imposti diversi valori di k_t e utilizzati i dati seguenti: portata massiva di cetano entrante nel reattore \dot{w}_{C16} pari a 0.17 g/s, rapporto tra volume e superficie di contatto GAP pari a 1.5 cm, tempo di residenza medio τ di 1000s, temperatura T di 300°C e portata di radicali in ingresso \dot{n}_{tot} di $1.48E-6$ mol/s. I risultati sono riportati in Figura 3.15.

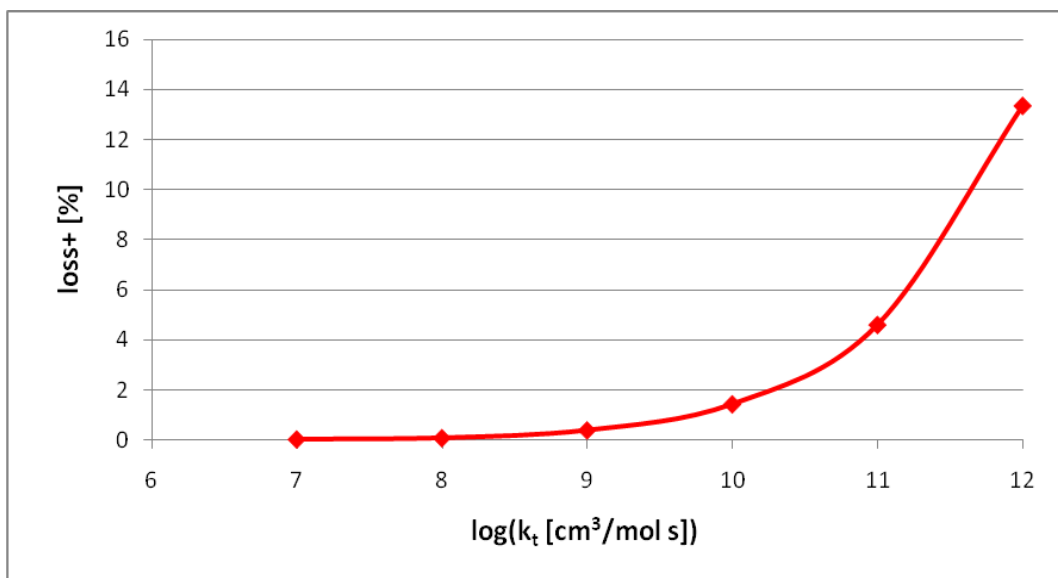
a)



b)



c)



d)

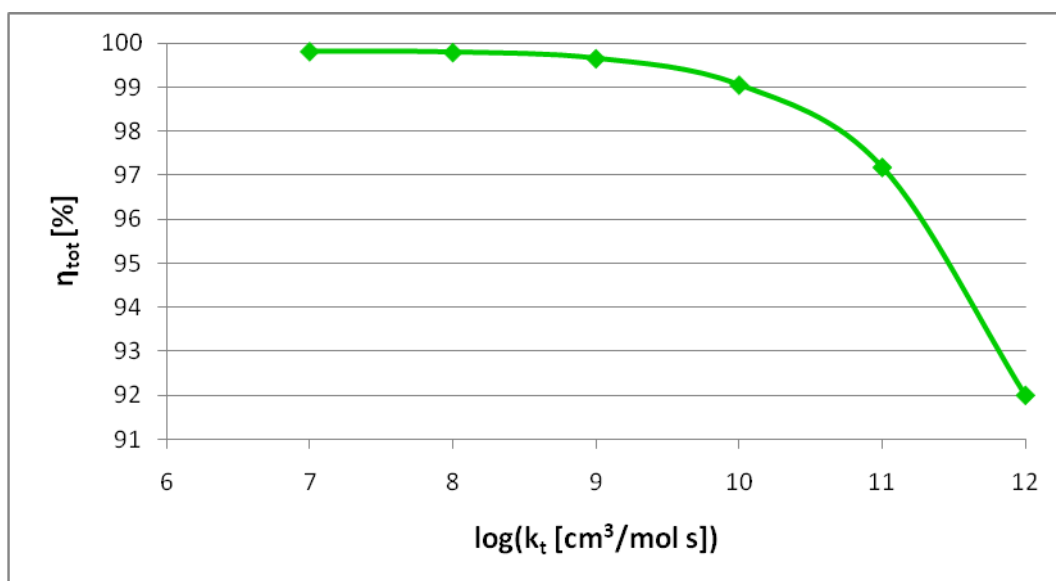


Figura 3.15: Andamenti di ξ_{C16} , w_{17+} , $loss+$ e η_{tot} variando k_t

Si può notare come un incremento di 2 ordini di grandezza di k_t causi una diminuzione della conversione di 1 ordine di grandezza (per bassi valori di conversione). Ciò è dovuto al fatto che essa è grossomodo inversamente proporzionale alla radice quadrata di k_t , come verrà spiegato successivamente. Mentre per valori di k_t inferiori a $1E+9$, per questo modello iniziano a diventare predominanti le terminazioni ad opera di H e CH_3 che sono state mantenute a valore di costante cinetica fisso.

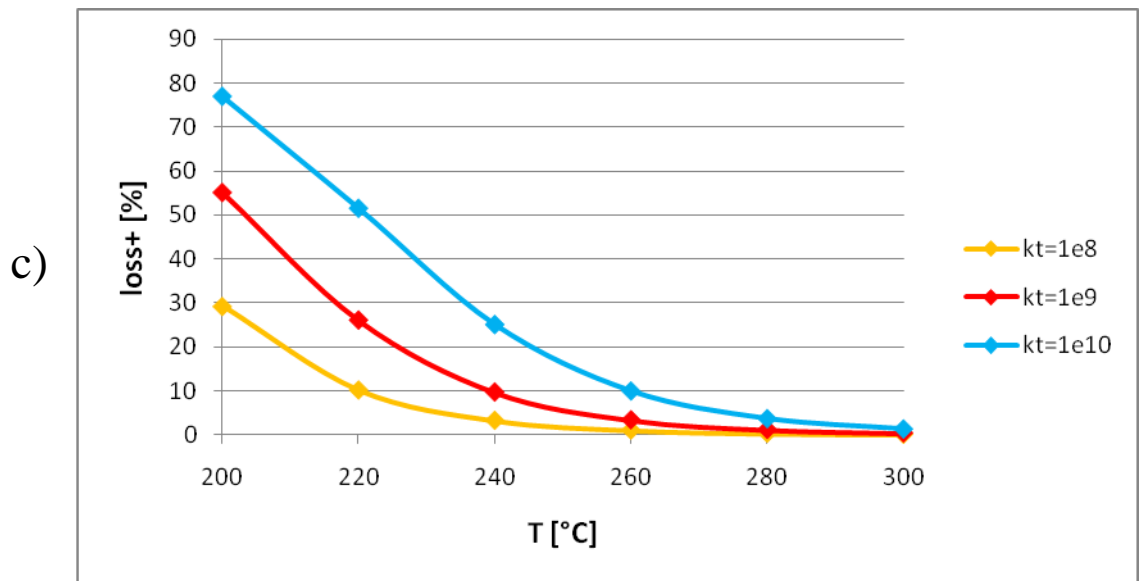
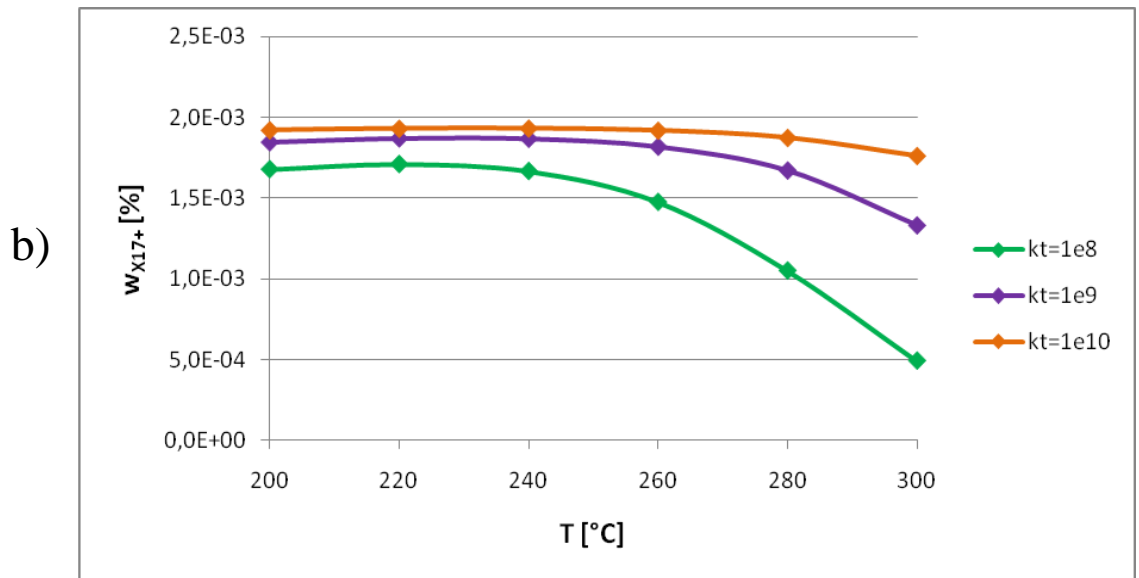
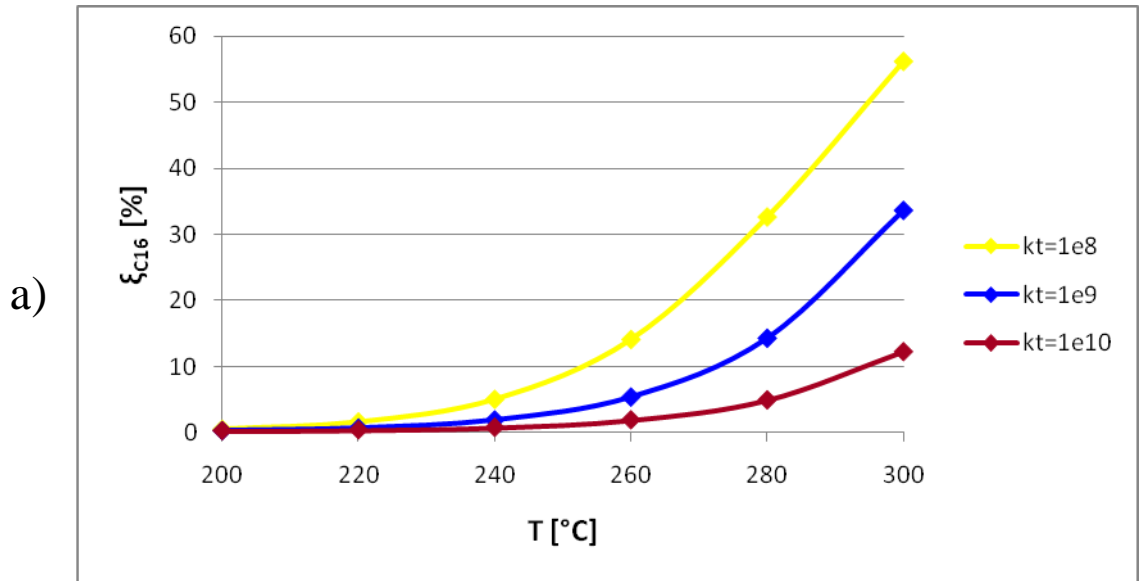
Il valore di w_{x17+} , per bassi valori di conversione, resta circa costante perché la portata di radicali in ingresso è costante e la quasi totalità dei radicali presenti nel sistema è costituito da R_{16} , i quali combinandosi tra loro formano idrocarburi ramificati pesanti (a 32 atomi di carbonio). A conversioni più elevate iniziano a diventare importanti anche le reazioni di combinazione tra radicali leggeri, i quali formano ovviamente alcani più leggeri. Ciò spiega perché poi w_{x17+} diminuisca leggermente con la conversione.

Gli andamenti di $loss+$ e di η_{tot} sono interpretabili in modo analogo a quelli di ξ_{C16} e di w_{x17+} .

Influenza della temperatura

In modo simile a quanto fatto per k_t , si è valutata l'influenza della temperatura T. Ciò è stato ampiamente discusso in precedenza: la temperatura influenza pesantemente le costanti cinetiche delle reazioni di beta decomposizione, mentre non cambia quelle delle reazioni di terminazione.

I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 3.16. I parametri di simulazione adottati sono i seguenti: \dot{w}_{C16} pari a 0.17 g/s, rapporto tra volume e superficie di contatto GAP pari a 1.5 cm, tempo di residenza medio τ di 1000s e portata di radicali in ingresso \dot{n}_{tot} di $1.48E-6$ mol/s.



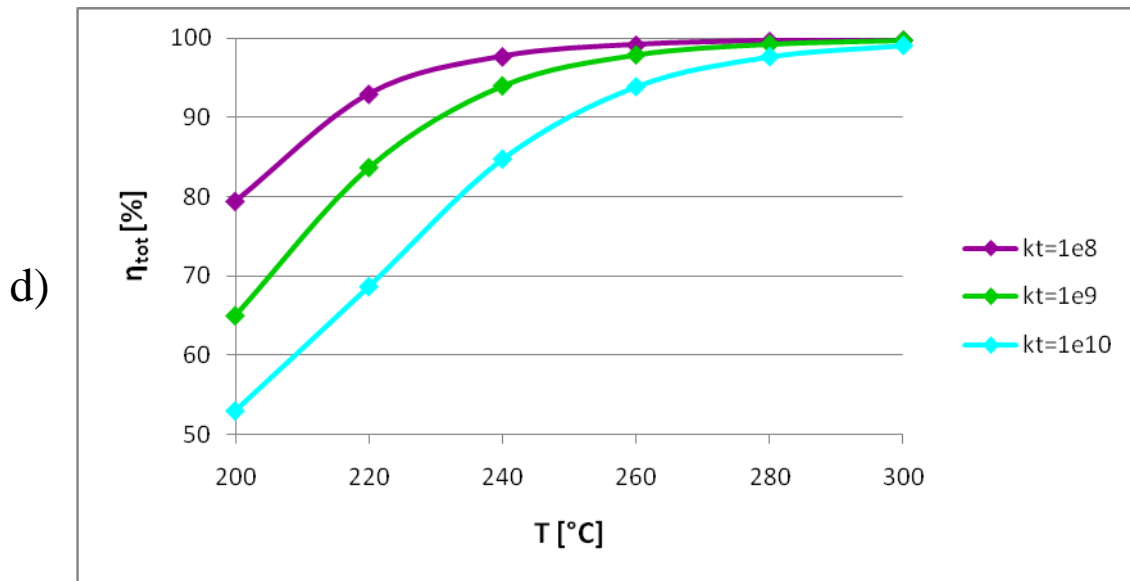
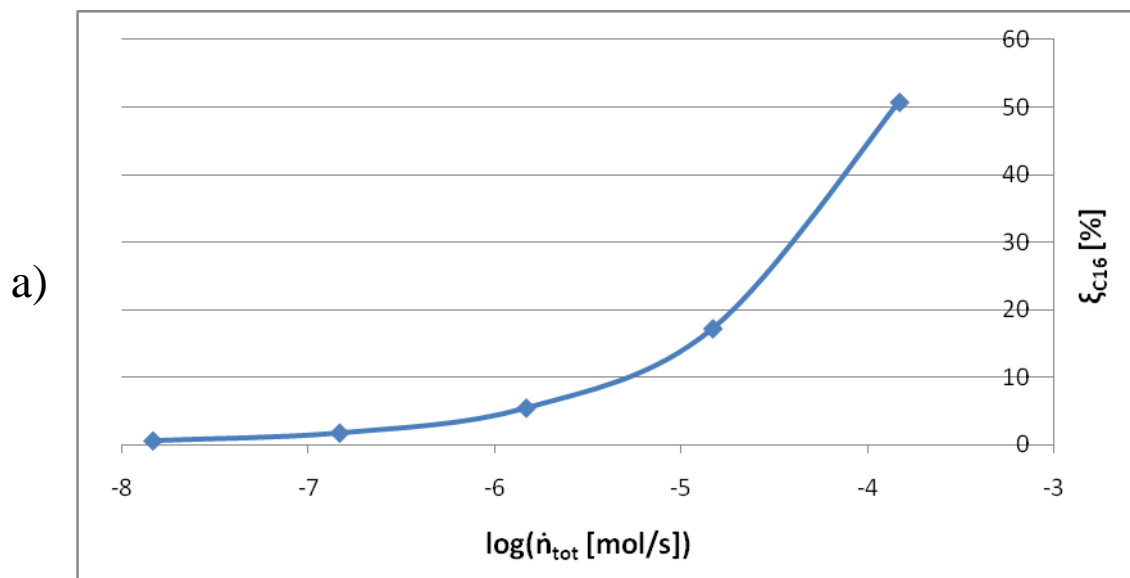


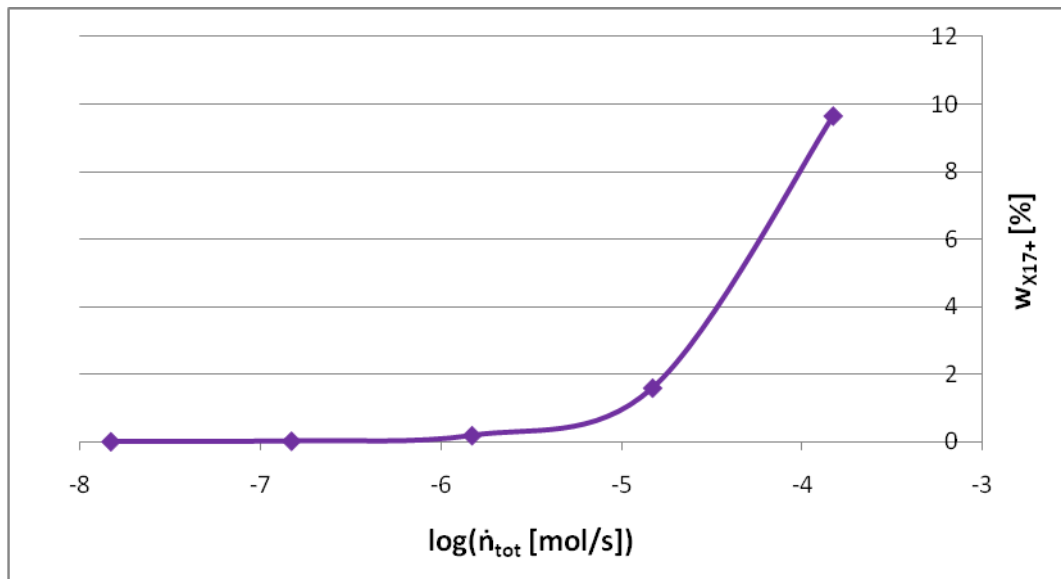
Figura 3.16: Andamenti di $\xi_{C16}, w_{17+}, loss+$ e η_{tot} variando la temperatura

Influenza della portata di radicali

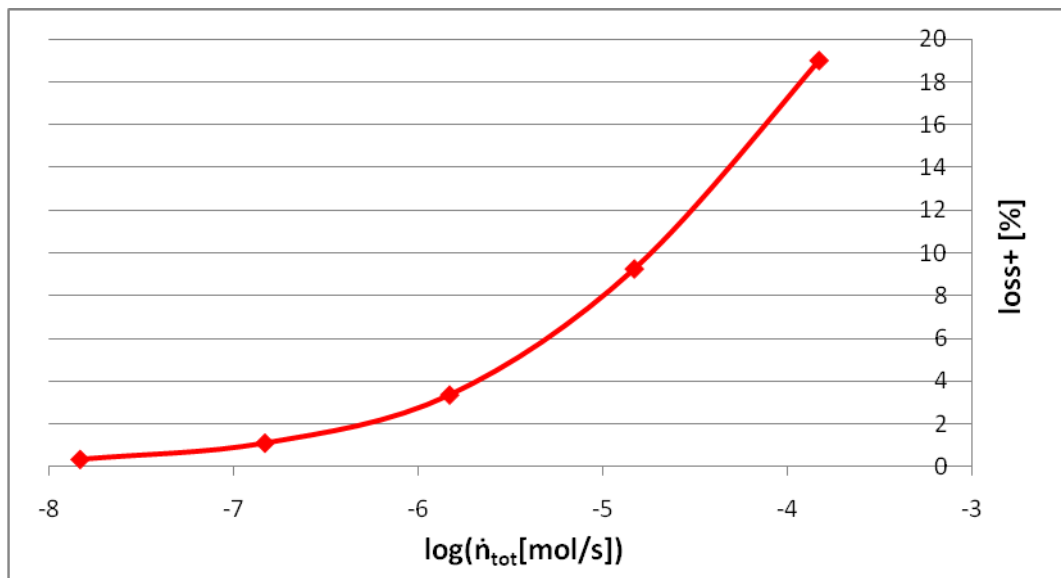
Infine si è fatta un'analisi di sensitività anche sulla portata di radicali entrante nel liquido \dot{n}_{tot} . I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 3.17. I parametri di simulazione adottati sono i seguenti: \dot{w}_{C16} pari a 0.17 g/s, rapporto tra volume e superficie di contatto GAP pari a 1.5 cm, tempo di contatto τ di 1000s, temperatura T di 260°C e costanti cinetiche di terminazione k_t pari ad 1E+9 cm³/mol s.



b)



c)



d)

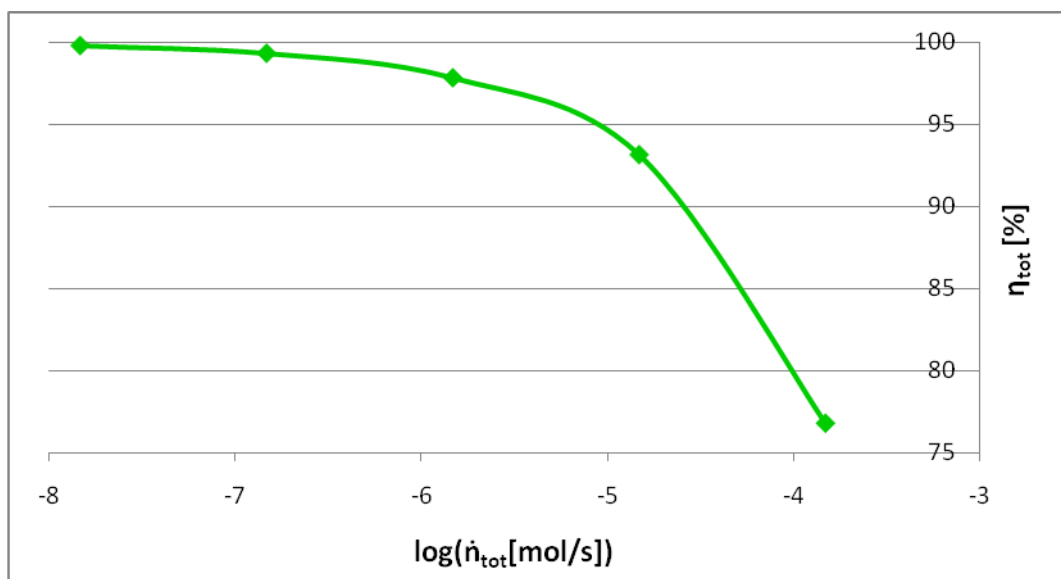


Figura 3.17: Andamenti di ξ_{C16} , w_{17+} , $loss+$ e η_{tot} variando la temperatura

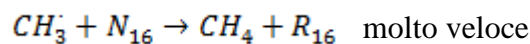
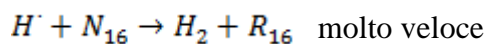
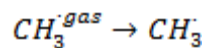
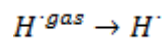
Si può notare come aumentando la portata di radicali, da una parte aumenti la conversione, ma dall'altra aumenti anche la quantità di composti pesanti e diminuisca η_{tot} . Questo perché la conversione è direttamente proporzionale alla concentrazione di radicali presenti nel sistema, mentre la velocità di terminazione ha un legame di tipo quadratico con essa. Quindi aumentando di 10 volte la portata di radicali in ingresso, la conversione aumenta di $\sqrt{10}$ volte, mentre il costo energetico, essendo stato assunto direttamente proporzionale alla portata di radicali, diventa 10 volte maggiore. Perciò $1-\eta_{\text{tot}}$ aumenta di $\sqrt{10}$ volte. In pratica per avere un incremento di conversione, in caso di reattore CSTR, è necessaria una spesa energetica molto maggiore. Ciò verrà meglio chiarito nel paragrafo seguente.

3.4 Modello semplificato

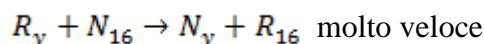
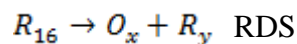
Per meglio comprendere il comportamento del sistema e le principali dipendenze parametriche e per poter provare a simulare anche sistemi con idrocarburi di lunghezza maggiore, o con caratteristiche differenti (per esempio ramificati o aromatici), si è sviluppato un modello semplificato, valido per bassi valori di conversione. Tale modello verrà discusso in questo capitolo.

Nel caso in cui la conversione venga supposta tendente a 0, si avrebbe un sistema in fase liquida costituito quasi esclusivamente da cetano. Di conseguenza i radicali presenti nel sistema sarebbero praticamente soltanto quelli del cetano R_{16} . Quindi il meccanismo di reazione potrebbe essere semplificato in modo seguente, utilizzando la simbologia definita nel capitolo 2.2.1:

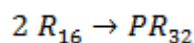
INIZIAZIONE:



PROPAGAZIONE:



TERMINAZIONE:



Si assume che tutti i radicali presenti nel sistema siano all'equilibrio termodinamico tra loro, quindi che tutti i radicali secondari R_{jn16} abbiano la stessa concentrazione e che solo una piccola parte $(1-\alpha)$ dei radicali R_{16} siano radicali primari (circa l'1%), con α leggermente dipendente dalla temperatura. Come stabilito in precedenza, PR_{32} è una paraffina ramificata data dalla combinazione di 2 molecole di R_{sn16} , perché i radicali primari R_{1n16} sono in quantità molto minore rispetto ai secondari.

Calcolo della concentrazione totale di radicali

In questa sezione si è calcolata la concentrazione totale di radicali presenti nel sistema. Considerando che tali specie sono molto reattive, la loro velocità totale di scomparsa può essere ragionevolmente considerata pari alla loro velocità di generazione:

$$\dot{n}_{tot} - 2 \bar{k}_t R_{tot}^2 V = 0 \quad (3.1)$$

Dove R_{tot} rappresenta la concentrazione di radicali totale, \dot{n}_{tot} la portata di radicali in ingresso nel liquido, V il volume del reattore e \bar{k}_t una costante di terminazione media.

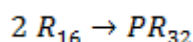
Dalla relazione 3.1 è possibile ricavare R_{tot} :

$$R_{tot} = \sqrt{\frac{\dot{n}_{tot}}{2 \bar{k}_t V}} \quad (3.2)$$

L'assunzione di conversione tendente a 0 implica che i radicali del cetano R_{16} praticamente coincidano con i radicali totali presenti nel sistema. Per cui la relazione 3.2 può essere riscritta in modo seguente:

$$R_{16} = \sqrt{\frac{\dot{n}_{tot}}{2 \bar{k}_t V}} \quad (3.3)$$

Il fatto che i radicali presenti nel sistema siano quasi esclusivamente R_{16} comporta che l'unica reazione di terminazione significativa sia:



Allora la costante di terminazione media \bar{k}_t può essere ragionevolmente considerata pari alla costante cinetica di tale reazione.

Calcolo della conversione

Una volta nota la concentrazione totale di radicali, è possibile calcolare la velocità della reazione globale di beta decomposizione r_β , ovvero del rate determining step del meccanismo attraverso la relazione 3.4. Essa è data dalla somma delle velocità di tutte le possibili reazioni di beta decomposizione dei radicali R_{16} , facendo riferimento alle seguenti reazioni, già spiegate nel capitolo 2.2.1:

- A) *rad prim* → *etilene* + *rad prim'*
- B) *rad sec* → *1n olefina* + CH_3
- C) *rad sec* → *1n olefina* + *rad prim'*

$$r_{\beta} = \left[(1 - \alpha)k_{\beta A} + 2 \frac{\alpha}{NR_s} k_{\beta B} + 2 \frac{\alpha}{NR_s} (NR_s - 2)k_{\beta C} \right] R_{16} \quad (3.4)$$

$$r_{\beta} = \bar{k}_{\beta} R_{16} \quad (3.5)$$

Si può notare che per un numero di radicali secondari, della normal paraffina in ingresso, NR_s tendente a ∞ (ciò vale per specie ad elevato peso molecolare), ovvero α tendente ad 1, la costante cinetica di beta decomposizione media \bar{k}_{β} approssima asintoticamente il valore della relazione 3.6.

$$\bar{k}_{\beta} = 2 k_{\beta C} \quad (3.6)$$

Questo perché per i radicali più interni della molecola sono possibili 2 tipi di scissione, una a destra ed una a sinistra del centro radicalico, entrambe di tipo C. Se la molecola fosse molto lunga e i radicali riuscissero a raggiungere l'equilibrio termodinamico tra loro, quelli interni (i radicali secondari R_{jni} con $j > 3$) diventerebbero la quasi totalità di questo tipo di specie.

Da questa velocità di reazione e da quella totale delle reazioni di terminazione, è possibile stimare la conversione di cetano ξ_{C16} , attraverso la relazione 3.8. Essa è stata ricavata a partire dal bilancio materiale di tale componente (relazione 3.7). Con \dot{n}_{16} si intende la portata molare di cetano entrante nel sistema, mentre l'apice "out" si riferisce alla portata uscente.

$$\dot{n}_{16} - \dot{n}_{16}^{out} = r_{\beta} V + 2 \bar{k}_t R_{16}^2 V \quad (3.7)$$

$$\xi_{C16} = \frac{\bar{k}_{\beta}}{\sqrt{2} \bar{k}_t} \frac{\sqrt{\dot{n}_{tot} V}}{\dot{n}_{C16}} + \frac{\dot{n}_{tot}}{\dot{n}_{C16}} \quad (3.8)$$

Il primo termine dell'ultima equazione rappresenta la frazione di prodotti leggeri ottenuti per beta decomposizione, mentre il secondo termine rappresenta la quantità di prodotti pesanti ottenuti a causa delle reazioni di terminazione, circa pari alla frazione in peso di PR_{32} , se tale componente non reagisse. Come visto nel capitolo 3.2.3 tale ipotesi non si dovrebbe verificare. Ci si aspetta che il secondo termine sia molto minore del primo, altrimenti il processo sarebbe poco efficiente.

È infine possibile riscrivere la relazione 3.8 in funzione di altri parametri caratteristici del sistema, quali il flusso di radicali Flux, la portata massiva di liquido \dot{w}_{C16} , il rapporto tra volume e superficie GAP, il tempo di residenza medio τ , la densità del liquido ρ_{liq} ed il peso molecolare del cetano PM_{C16} .

$$\xi_{C16} = \frac{\bar{k}_{\beta}}{\sqrt{2} \bar{k}_t} \frac{\sqrt{Flux} PM_{C16}}{\rho_{liq} \sqrt{GAP}} \tau + \frac{\dot{n}_{tot} PM_{C16}}{\dot{w}_{C16}} \quad (3.9)$$

Come si può notare da questa relazione, a parità di altre condizioni, una carica più pesante dovrebbe decomporsi più efficacemente sia a causa del peso molecolare maggiore che della minore costante

cinetica media di terminazione, dovuta alla minor frazione reattiva delle molecole pesanti e alla maggiore viscosità della carica.

Il fatto che l'efficienza globale del processo diminuisca all'aumentare della portata di radicali in ingresso nel liquido si spiega attraverso la dipendenza della conversione di cetano da tale parametro. Infatti essa è direttamente proporzionale alla radice quadrata della portata di radicali, mentre il costo energetico è stato ragionevolmente supposto direttamente proporzionale a tale variabile.

Convalida del modello semplificato

In questa sezione verrà verificata l'attendibilità del modello semplificato. A tal fine verranno confrontati i risultati del modello semplificato con quelli del modello cinetico 3 al variare della conversione di cetano e della temperatura.

Per testare il comportamento del modello semplificato al variare della temperatura, sono stati presi come riferimento i risultati che erano stati riportati in Figura 3.11, nel capitolo 3.2.3. A tal fine è necessario esprimere il modello semplificato esplicitamente in funzione della temperatura. L'unico parametro di tale modello dipendente da tale variabile, considerando le approssimazioni effettuate, è la costante cinetica media di beta decomposizione \bar{k}_β . Essa è stata espressa utilizzando la relazione 3.6.

$$\bar{k}_\beta = 2 k_{\beta C} = 2 A T^n \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Dalle relazioni 3.9 e 3.10 è possibile esplicitare il tempo di residenza medio τ attraverso la relazione 3.11.

$$\tau = \frac{\left(\xi_{C16} - \frac{\dot{n}_{tot} PM_{C16}}{\dot{w}_{C16}}\right) \sqrt{2 GAP \bar{k}_t \rho_{liq}}}{2 A PM_{C16} \sqrt{Flux}} T^{-n} \exp\left(\frac{E_{att}}{RT}\right) \quad (3.11)$$

Perciò il logaritmo decimale di τ equivale alla relazione 3.12.

$$\log(\tau) = \log(e) \left(\ln(C) - n \ln(T) + \frac{E_{att}}{RT} \right) \quad (3.12)$$

$$con \quad C = \frac{\xi_{C16} \sqrt{2 GAP \bar{k}_t \rho_{liq}}}{2 A PM_{C16} \sqrt{Flux}}$$

Perciò si è utilizzata la relazione 3.12 (modello cinetico 4) per descrivere i dati che erano stati simulati utilizzando il modello cinetico 3 in Figura 3.11. Si sono quindi ottenuti i risultati mostrati in Figura 3.18.

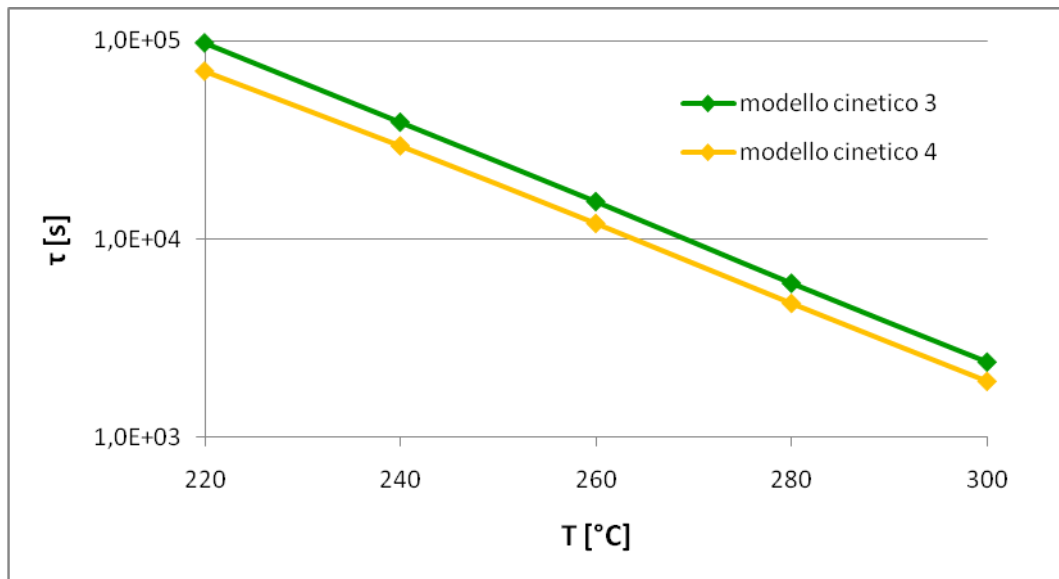


Figura 3.18: Andamento di τ in funzione di T a conversione pari al 30%

Nonostante le approssimazioni fatte, la corrispondenza tra i risultati dei due modelli sembra piuttosto buona ed, in particolare, la dipendenza dalla temperatura è rappresentata molto bene.

Il problema principale di questo modello è che teoricamente sarebbe adeguato solo per simulare sistemi in cui la conversione di cetano è limitata. Nel momento in cui si aumenta questa variabile, si ottiene una concentrazione di radicali R_{16} maggiore di quella reale perché essi non costituiscono più la quasi totalità dei radicali presenti nel sistema. Di conseguenza si ottengono tempi di residenza inferiori rispetto a quelli stimati nel modello cinetico 3.

Questa sottostima del tempo di residenza in funzione della conversione di cetano è accentuato da un ulteriore fattore. Infatti, aumentando il valore di conversione imposto, iniziano a diventare importanti per il calcolo della concentrazione totale di radicali anche le reazioni di terminazione tra radicali più leggeri. Come è stato detto nel capitolo 3.2.3, le velocità di terminazione dipendono dalle dimensioni delle specie coinvolte. Quindi ad elevate conversioni, essendoci una concentrazione maggiore di radicali a basso peso molecolare, la costante cinetica di terminazione media è più elevata. Di conseguenza ci si aspetta una concentrazione totale di radicali reale inferiore rispetto a quella stimata utilizzando il modello semplificato.

Sarebbe interessante estendere questo modello semplificato a valori maggiori di conversione. Per fare ciò si è introdotto un nuovo parametro γ , pari al rapporto tra la concentrazione dei radicali del cetano R_{16} e i radicali totali. Supponendo trascurabile il termine di conversione derivante dalle reazioni di terminazione, rispetto a quello dovuto alle reazioni di beta decomposizione (approssimazione ragionevole, e verificata per i dati che verranno simulati) è possibile riscrivere il modello attraverso la relazione 3.13, utilizzando un valore di \bar{k}_p calcolato tenendo conto di tutte le reazioni di beta decomposizione possibili, come nella relazione 3.4.

$$\xi_{C16} = \gamma \frac{\bar{k}_\beta}{\sqrt{2} \bar{k}_t} \frac{\sqrt{Flux} PM_{C16}}{\rho_{liq} \sqrt{GAP}} \tau \quad (3.13)$$

In Figura 3.19 sono rappresentati i risultati, a $T=260^\circ\text{C}$, che erano stati riportati in Figura 3.14, nel capitolo 3.2.3, posti a confronto con quelli ottenuti dal modello semplificato (modello cinetico 4) e dal modello semplificato corretto (modello cinetico 5).

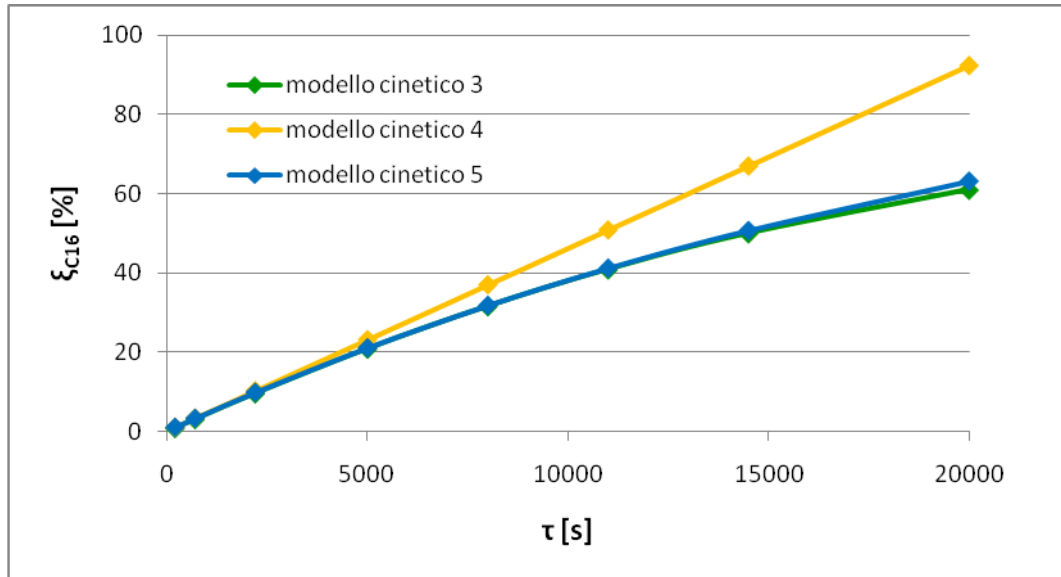


Figura 3.19: Andamento della conversione di cetano in funzione della conversione a $T=260^\circ\text{C}$

Come si può notare, il modello cinetico 4 sembra simulare in maniera soddisfacente i risultati del modello cinetico 3 fino a valori di conversione dell'ordine del 30%. Tuttavia, introducendo nel modello semplificato le modifiche sopra descritte (modello cinetico 5), esso diventa in grado di approssimare i risultati delle simulazioni del modello cinetico 3 in modo molto soddisfacente, anche per valori di conversione elevati.

Ciò significa che l'effetto delle maggiori costanti cinetiche delle reazioni di terminazione che coinvolgono specie a peso molecolare minore, è trascurabile. Ciò è valido nell'intervallo di conversione considerato. In realtà è lecito aspettarsi un peso maggiore di tale contributo, per i motivi spiegati nel capitolo 2.2.3. Però anche in questo caso, tale fattore non dovrebbe influenzare sensibilmente i risultati.

Infine è interessante analizzare il comportamento di γ in funzione della conversione di cetano ξ_{C16} . Esso è riportato in Figura 3.20.

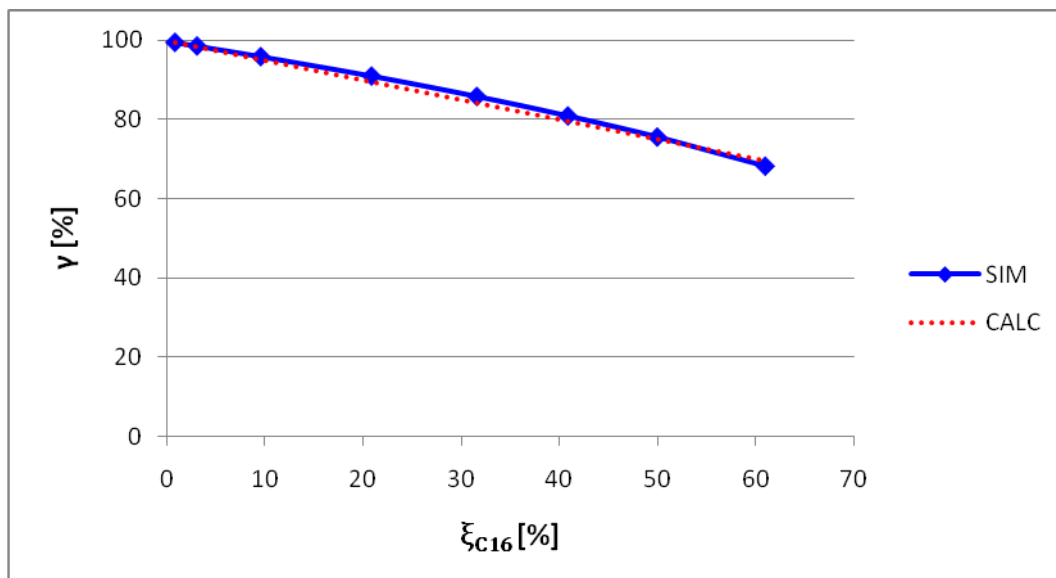


Figura 3.20: Andamento del rapporto γ tra R_{16} ed i radicali totali in funzione della conversione ξ_{C16}

Come si può notare, i valori di γ ottenuti dalle simulazioni del modello cinetico 3 (SIM) sono circa pari ai valori calcolati mediante l'espressione 3.14 (CALC).

$$\gamma = 1 - \frac{\xi_{C16}}{2} \quad (3.14)$$

La concentrazione dei radicali primari presenti nei diversi sistemi simulati con il modello cinetico 3 è trascurabile rispetto a quella dei radicali secondari, per cui questi ultimi rappresentano la quasi totalità dei radicali. Inoltre, in prima approssimazione, i prodotti sono costituiti per la metà da paraffine lineari e per il resto da olefine, considerate non reattive. Infine i radicali secondari si trovano all'equilibrio termodinamico relativo. Questi tre fattori giustificano la relazione sopra descritta.

La dipendenza di γ dalla temperatura risulta trascurabile (a parità di ξ_{C16}) perché, come mostrato nel capitolo 3.2.2, la distribuzione dei prodotti principali non risente in modo sensibile di tale variabile. Tuttavia nel modello cinetico 3 manca la possibilità di estrarre H dalle olefine. Ciò influenzerebbe sicuramente la distribuzione delle concentrazioni dei radicali e, di conseguenza, la reattività del cetano. Infatti i radicali allilici dovrebbero essere in concentrazione maggiore rispetto ai radicali secondari corrispondenti perché stabilizzati per risonanza. Per cui è lecito aspettarsi che:

$$\gamma < 1 - \xi_{C16} \quad (3.15)$$

Il valore di γ dovrebbe essere dipendente, oltre che dalla conversione di cetano, anche dalla temperatura, così come lo sono le concentrazioni relative dei radicali secondari e di quelli allilici. Quindi, una volta introdotti nel sistema anche i radicali delle olefine, ci si aspetta un andamento di γ più vicino a quello reale.

4. Conclusioni

Il modello sviluppato è in grado di descrivere qualitativamente in maniera soddisfacente il processo di upgrading di idrocarburi pesanti associato alla valorizzazione di gas naturale mediante plasma di tipo pulsed corona. Infatti, nonostante siano state effettuate alcune semplificazioni, con questo studio è stato possibile delineare le principali caratteristiche di tale processo.

L'approssimazione più significativa è stata quella di simulare un sistema in cui è alimentato cetano, per rappresentare un olio pesante. Infatti la simulazione di una carica di quest'ultimo tipo sarebbe eccessivamente gravosa a causa del numero praticamente infinito di specie chimiche e di reazioni coinvolte. Tale scelta è giustificata dal fatto che, nonostante le caratteristiche del cetano siano molto differenti da quelle degli oli pesanti, esso è un composto che può fornire indicazioni ragionevoli sulle principali reazioni attive all'interno del liquido idrocarburico. Inoltre sono disponibili in letteratura anche dei risultati sperimentali inerenti a questo tipo di carica [Kong 2006] e [Kong et al. 2007].

Le simulazioni della fase liquida e di quella gassosa sono state svolte separatamente. Per quanto concerne quest'ultima, sono state effettuate delle analisi di sensitività sui parametri del plasma utili a caratterizzare l'efficienza globale del sistema, ossia la portata di radicali entrante in fase liquida e la potenza elettrica media da applicare al sistema. Da essi è stato possibile definire un'efficienza di reazione, la quale risulta avere un andamento a massimo in funzione della durata del tempo di scarica. L'effetto della frequenza di scarica è invece quello di diminuire l'efficienza di reazione. Perciò è necessario operare a frequenze non troppo elevate, ma comunque in grado di garantire un apporto di radicali sufficiente. Infine, dato che la concentrazione elettronica non è un parametro noto, anche se ne è conosciuto un valore ragionevole, è stata effettuata un'analisi di sensitività anche su di essa. Tale analisi ha evidenziato un comportamento simile a quello del tempo di scarica perché anch'essa influenza la reattività del sistema in modo analogo.

Dopo aver analizzato le caratteristiche del plasma, si è simulato il comportamento del liquido. I risultati sembrano essere in discreto accordo con quelli ottenuti sperimentalmente da Kong [Kong 2006] e [Kong et al. 2007]. In particolare è stato possibile chiarire il motivo per cui nei prodotti non vengono rilevate quantità significative di idrocarburi con peso molecolare superiore rispetto al cetano. Inoltre è stata giustificata la presenza di specie ramificate all'interno del liquido. La distribuzione dei prodotti a peso molecolare inferiore sembra essere descritta qualitativamente in maniera soddisfacente, nonostante le approssimazioni effettuate. In particolare, coerentemente con i risultati sperimentali, i prodotti insaturi risultano essere in quantità molto simili a quelle dei

composti saturi corrispondenti. Le discrepanze riscontrate possono essere spiegate dal fatto che non è stata considerata la reattività delle olefine.

In particolare sarebbe interessante in un futuro lavoro studiare le prestazioni predette da un modello che contenga i seguenti tipi di reazione:

- Le estrazioni di idrogeno incrociate anche con le olefine, oltre che con le paraffine. Tali reazioni introdurrebbero nel sistema anche i radicali dei composti insaturi ed in particolare quelli allilici, che dovrebbero essere in concentrazione molto maggiore rispetto ai radicali delle normal paraffine corrispondenti. La presenza di tali specie è necessaria per descrivere la reattività delle olefine e dovrebbe causare una leggera diminuzione della conversione.
- Le addizioni ai doppi legami delle olefine di radicali alchilici. Esse spiegherebbero la presenza di specie ramificate molto meglio delle sole reazioni di terminazione.
- Le ciclizzazioni dei radicali secondari delle olefine. Tali reazioni spiegherebbero la presenza di nafteni nei prodotti, la cui reattività potrebbe giustificare in parte anche la presenza di aromatici.
- Le beta decomposizioni delle olefine. Alcune di queste reazioni porterebbero anche alla formazione di dieni, i quali potrebbero reagire dando una grande varietà di specie, tra cui anche aromatici.
- Le reazioni di terminazione incrociate anche con i radicali delle paraffine ramificate e delle olefine. Tali reazioni modificherebbero solo leggermente la distribuzione dei prodotti, ma influenzerebbero la concentrazione di radicali totali presenti nel sistema, specialmente a conversioni di cetano elevate.

Quindi l'introduzione di questi tipi di reazioni sarebbe in grado di giustificare la presenza di nafteni e composti aromatici rilevata nei risultati sperimentali, che il modello non è in grado di motivare. Tali reazioni, unite all'evaporazione di specie leggere, spiegherebbero inoltre le differenze riscontrate nella distribuzione delle quantità di paraffine in funzione del peso molecolare. Nonostante ciò, al livello di modellazione attuale, tale distribuzione è descritta qualitativamente in modo piuttosto soddisfacente.

Dopo aver analizzato i comportamenti del gas e del liquido, si è valutata l'efficienza globale del sistema. Purtroppo non è stato possibile calcolare con esattezza tale valore perché non sono note le costanti cinetiche delle reazioni di terminazione incrociate. Per questo motivo è stata svolta un'analisi di sensitività su tale parametro. Da essa risulta che l'efficienza globale aumenta al diminuire del valore delle costanti cinetiche delle reazioni di terminazione. Oltre a ciò si è valutata l'influenza della temperatura. Essa condiziona pesantemente il valore delle costanti cinetiche delle

reazioni di beta decomposizione, le quali sono risultate essere il rate determining step del meccanismo. Perciò la temperatura del sistema dovrebbe essere sufficientemente elevata da rendere attive tali reazioni, ma non eccessivamente, altrimenti si avrebbe una notevole deposizione di coke. Infine la conversione è risultata essere grossomodo direttamente proporzionale alla radice quadrata della portata di radicali in ingresso nel liquido. Considerando anche che il costo energetico è stato ragionevolmente supposto direttamente proporzionale alla portata di radicali, può essere giustificato il fatto che l'efficienza globale risulta essere decrescente all'aumentare di tale parametro. Per cui sarà necessario operare ad una portata di radicali sufficientemente elevata da garantire una conversione adeguata, ma non eccessivamente alta, per non compromettere l'efficienza globale del sistema.

È stato possibile comprendere più chiaramente tali risultati attraverso un modello semplificato che è stato ricavato per il calcolo della conversione di cetano. Nonostante le assunzioni fatte, il modello è in grado di descrivere in maniera accurata i risultati delle simulazioni, anche per valori elevati di conversione.

Infine, data l'importanza delle reazioni di beta decomposizione per la stima dell'efficienza globale, sono stati svolti dei calcoli quantomeccanici ab initio per stimarne i parametri. Conti di questo tipo sono serviti anche a valutare la tendenza alla scissione di altre specie idrocarburiche presenti negli oli pesanti, come le paraffine ramificate e gli aromatici. Questi ultimi componenti sono risultati avere una maggior tendenza a decomporsi rispetto alle paraffine lineari.

A partire da queste ultime considerazioni e dalle indicazioni fornite dal modello semplificato, è possibile concludere che gli oli pesanti hanno una reattività maggiore rispetto al sistema simulato, nonostante la loro maggiore densità. Infatti il loro peso molecolare è molto superiore rispetto a quello del cetano e ciò implica una loro decomposizione più efficace. Inoltre la viscosità molto elevata di tali cariche dovrebbe inibire le reazioni di terminazione molto di più rispetto al caso esaminato. Infine la presenza di specie più reattive dovrebbe incrementare ulteriormente la conversione degli oli pesanti.

5. Bibliografia

- 1) Maffioletti M., Bertino S., “Conversione di gas naturale ad acetilene mediante reattori al plasma: analisi cinetica e simulazioni”, (2009)
- 2) Kong P.C.,”Atmospheric-pressure plasma process and applications”, (2006)
- 3) Kong P.C., Detering B.A., Grandy G.D., Zuck L.D., “Plasma processing of hydrocarbon”, (2007)
- 4) Gary J.H. , Handwerk G.E., “Petroleum refining. Technology and economics M.”, Dekker
- 5) Meyers R.A., “Handbook of Petroleum Refining Processes”, McGraw-Hill
- 6) www.gazzanigasrl.it
- 7) www.seatlaboratories.com
- 8) Locke B.R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M.R., Chang J.S., “Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment”, (2006)
- 9) Kado S., Sekine Y., Nozaki T., Okazaki K., “Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and applications to high efficient methane conversion”, (2004)
- 10) Dente M., Bozzano G., Bussani G., “A comprehensive program for visbreaking simulations: products amounts and their properties prediction”, (1997)
- 11) Mehl M., Vanhove G., Pitz W.J., Ranzi E., “Oxidation and combustion of the n-hexene isomers: a wide range kinetic modeling study”, (2008)
- 12) Dahm K.D., Virk P.S., Bounaceur R., Battin-Leclerc F., Marquaire P.M., Fournet R., Daniau E., Bouchez M., “Experimental and modeling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane”, (2004)
- 13) Ranzi E., Frassoldati A., Granada S., Faravelli T., “Wide-range kinetic modeling study of Pyrolysis, partial oxidation and combustion of heavy n-alkanes”, (2005)
- 14) Burklè-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.M., “Mechanistic modeling of the thermal cracking of decylbenzene. Applications to the predictions of its thermal stability at geological temperature”, (2003)
- 15) Tsang W., “Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3. Propane”, (1988)
- 16) Curran H.J., “Rate constant estimated for C-1 to C-4 alkyl and alkoxy radical decomposition”, (2006)

- 17) Yamauchi N., Miyoshi A., Kosaka K., Koshi M., Matsui H., "Thermal decomposition and isomerization processes of alkyl radicals", (1999)
- 18) Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just T.H., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., "Evaluated kinetic data for combustion modeling", (1992)
- 19) Tsang W., Hampson R.F., "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 1. Methane and related compounds", (1986)
- 20) Tsang W., "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 4. Isobutane", (1990)
- 21) Buback M., Kuchta F.D., "Termination kinetics of free-radical polymerization of styrene over an extended temperature and pressure range", (1997)
- 22) Buback M., Kowollik C., "Termination kinetic of methyl methacrylate free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments", (1998)
- 23) Buback M., Kowollik C., "Termination kinetic in free-radical bulk terpolymerization- the systems methyl acrylate – butyl acrylate dodecyl acrylate and methyl methacrylate – butyl methacrylate – dodecyl methacrylate", (1999)
- 24) Beuermann S., Buback M., Schmaltz C., "Termination rate coefficients of butyl acrylate free-radical homopolymerization in supercritical CO₂ and in bulk", (1999)
- 25) Buback M., Kowollik C., Kurz C., Wahl A., "Termination kinetics of styrene free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments", (2000)
- 26) Buback M., Kuelpmann A., Kurz C., "Termination kinetic of methyl acrylate and dodecyl acrylate free-radical homopolymerization up to high pressure", (2002)
- 27) Buback M., Müller E., Russell G.T., "SP-PLP-EPR Study of chain length dependent termination in free-radical polymerization of n-dodecyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and benzyl methacrylate: evidence of composite behavior", (2005)
- 28) Beuermann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R.A., Kukuchova S., Lacík I., "Termination kinetics of free-radical polymerization of nonionized methacrylic acid in aqueous solution", (2008)