

**POLITECNICO DI MILANO**

**Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali**

**Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica**

**“Giulio Natta”**



**PRODOTTI DA BIOMASSE:**

**CINETICA DELLA PIROLISI DI ANISOLO E FENOLO**

**Relatori: Prof.ssa Ing. Giulia Luisa BOZZANO**

**Correlatore: Chiar.mo Prof. Ing. Mario DENTE**

**Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica di:**

**Mattia Giulio BRESSAN**

**Matr. Nr. 734459**

**Davide CARRARA**

**Matr. Nr. 734457**

**Anno Accademico 2009-2010**



# INDICE

<b>Premessa .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduzione.....</b>	<b>6</b>
<b>CAPITOLO 1: LE BIOMASSE E LA PIROLISI.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Stato attuale dello sfruttamento delle biomasse come fonte energetica.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 Composizione macroscopica delle biomasse lignocellulosiche .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 La cellulosa.....	14
1.2.2 L'emicellulosa.....	17
1.2.3 La lignina .....	18
1.2.4 Gli estrattivi.....	21
1.2.5 Composti inorganici .....	21
1.2.6 L'acqua .....	22
<b>1.3 Composti alimentati alla pirolisi .....</b>	<b>22</b>
1.3.1 Anisolo .....	23
1.3.2 Fenolo .....	24
<b>1.4 Processi di conversione delle biomasse.....</b>	<b>25</b>
1.4.1 Combustione diretta .....	27
1.4.2 Gassificazione .....	30
1.4.3 Pirolisi.....	33
1.4.3.1 Diverse tipologie di pirolisi.....	33
<b>1.5 Biodiesel da microalghe in ENI.....</b>	<b>34</b>
<b>CAPITOLO 2: TERMODINAMICA &amp; CINETICA CHIMICA .....</b>	<b>36</b>
<b>2.1 Richiami.....</b>	<b>36</b>
<b>2.2 Studio della stabilità termodinamica .....</b>	<b>39</b>
<b>2.3 Cinetica chimica .....</b>	<b>43</b>
<b>2.4 Esempi di studio di cinetica chimica.....</b>	<b>45</b>
2.4.1 Reazione di addizione del radicale idrogeno su fenolo in posizione meta .....	46
2.4.2 Reazione di addizione del radicale idrogeno su orto-cresolo in posizione meta.....	60
2.4.3 Reazione di decomposizione del radicale ciclopentadienile.....	73
<b>2.5 Conclusioni .....</b>	<b>75</b>



<b>CAPITOLO 3: IL MODELLO MATEMATICO E LA SUA IMPLEMENTAZIONE.....</b>	<b>76</b>
<b>3.1 Formulazione matematica del problema.....</b>	<b>76</b>
<b>3.2 Programma di calcolo.....</b>	<b>80</b>
3.2.1 COSTED .....	82
3.2.2 BUILD COST .....	83
3.2.3 DERCONC .....	84
3.2.4 MOLCONC .....	87
3.2.5 SUBROUTINES ACCESSORIE .....	88
<b>CAPITOLO 4: CAPACITÀ PREDITTIVE DEL MODELLO D&amp;B: CONFRONTO CON DATI SPERIMENTALI ED ALTRI MODELLI.....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 Pirolisi dell’anisolo .....</b>	<b>89</b>
4.1.1 Grafici e confronti .....	93
<b>4.2 Pirolisi del fenolo .....</b>	<b>104</b>
4.2.1 Grafici e confronti .....	105
<b>4.3 Pirolisi dell’anisolo in condizioni idrogenanti .....</b>	<b>111</b>
4.3.1 Previsioni e confronti .....	113
<b>Conclusioni.....</b>	<b>126</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>128</b>
<b>Indice delle figure.....</b>	<b>130</b>
<b>Ringraziamenti.....</b>	<b>132</b>



## Premessa

Il consumo energetico a livello mondiale si aggira al momento attorno ai 12 TW, e si prevede un incremento fino a 28 TW per l'anno 2050. Per sopperire alla richiesta energetica crescente e poter fare fronte a indisponibilità temporanee o permanenti di una o più fonti energetiche, si rende essenziale la possibilità di accedere ad uno scenario di fonti di energia più ampio e variegato possibile.

Al fine di rendere sfruttabili nuove fonti energetiche, “alternative” a quelle il cui utilizzo sia maggiormente consolidato, occorre ricercare nuovi processi di trasformazione, nonché incrementare l'efficienza e l'affidabilità di quelli già utilizzati. Un esempio molto importante è costituito dalle biomasse, per le quali sono essenziali i processi finalizzati alla trasformazione di materiale generalmente solido in sostanze più facilmente sfruttabili e distribuibili anche su piccola scala.

Nella presente tesi si studierà uno schema cinetico predittivo per la “fast pyrolysis” di due molecole derivabili dalla decomposizione di biomasse, anisolo e fenolo; l'interesse verso questo obiettivo è nato in seguito ad alcune ricerche di letteratura, le quali hanno mostrato le sostanziali lacune presenti in questo ambito, non solo in riferimento alle condizioni di lavoro ed ai composti analizzati, ma anche per la difficoltà di predire l'andamento dei prodotti principali e in alcuni casi, fortunatamente limitati, l'incoerenza con la teoria stessa.

L'analisi cinetica non si vuole limitare a questi due composti aromatici, ma si pone come punto di partenza metodologico per successivi lavori volti allo studio della decomposizione termica della biomassa stessa nelle condizioni più generali.



## Introduzione

La creazione di uno schema cinetico generalizzato in grado di descrivere nella maniera più completa e corretta possibile il processo di pirolisi della biomassa è un obiettivo molto arduo da raggiungere e presuppone la necessità di impadronirsi di una metodologia di lavoro molto complessa e non semplicemente applicabile attraverso regole rigide ed ordinate: la possibilità di utilizzare principi delineati solamente nei loro tratti generali fa sì che la stesura di un sistema di centinaia/migliaia di reazioni che coinvolgono altrettanti composti sia molto difficile e la capacità di predire l'andamento dei prodotti di reazione, legato alla decomposizione termica, a partire da composti aromatici puri (anisolo e fenolo) rappresenta un ottimo punto di partenza per una descrizione più generalizzata.

Prima di poter iniziare l'effettivo lavoro di stesura di reazioni da inserire nello schema è stata svolta una notevole attività di ricerca bibliografica, non solo atta ad individuare dati sperimentali, ma anche informazioni relative alla cinetica e a metodi per valutare le costanti cinetiche necessarie.

Nella stesura di questo elaborato, la scala logica di presentazione degli argomenti è la stessa seguita nello svolgimento dell'attività di tesi:

- ⇒ Nel primo capitolo saranno proposte una breve descrizione delle caratteristiche della biomassa lignocellulosica e del processo studiato.
- ⇒ La seconda parte riporta un'esposizione del metodo di lavoro adottato per lo studio termodinamico e cinetico dei composti interessati.
- ⇒ Sarà quindi presentato il metodo di calcolo prescelto per la risoluzione dello schema cinetico e la sua implementazione numerica.
- ⇒ Si conclude con una serie di simulazioni del modello proposto dai professori Mario Dente e Giulia Bozzano confrontate con dati sperimentali ed altri modelli.

*“Meglio aggiungere una reazione con costanti sbagliate  
che non averla nello schema cinetico”*

Mario Dente



# CAPITOLO 1

## LE BIOMASSE E LA PIROLISI

Con il termine *biomassa* si indicano tutti quei materiali aventi origine organica, sia vegetale che animale, che vengono utilizzati per produrre energia ma non hanno subito il processo di fossilizzazione: residui agricoli e colture energetiche specializzate, residui forestali, scarti dell'industria agro-alimentare e dell'industria del legno, reflui degli allevamenti zootecnici e parti organiche dei rifiuti urbani. Nel seguito si prenderanno in considerazione solo le biomasse di origine vegetale lignocellulosiche.

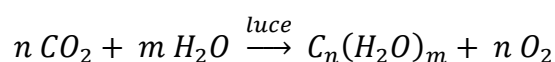
La differenza rispetto ai combustibili fossili sta nel fatto che la CO<sub>2</sub> emessa per la produzione di energia non provoca un incremento della quantità presente nell'ambiente, ma è in effetti la medesima che le piante avevano assorbito durante il loro sviluppo e che alla morte delle stesse tornerebbe autonomamente in atmosfera a seguito dei processi di degradazione.

Nell'utilizzo dei combustibili fossili invece il carbonio

che viene immesso in atmosfera sotto forma di CO<sub>2</sub> è carbonio inizialmente fissato nel sottosuolo e che quindi non sarebbe autonomamente rientrato nel ciclo del carbonio.

Non introducendo di fatto nuovo carbonio in atmosfera, la produzione di energia da biomasse o loro derivati risulta sostanzialmente in un equilibrio tra CO<sub>2</sub> emessa e assorbita.

L'anidride carbonica viene assorbita dai vegetali mediante il processo di "fotosintesi clorofilliana" sottoforma di massa biologica (i carboidrati):



Tutta questa biomassa può essere:

1. bruciata per produrre calore ed, eventualmente, energia elettrica;
2. sottoposta a processi *termochimici* per produrre syngas e bio-oli;
3. sottoposta a processi *biochimici* per la produzione di bio-gas e bio-etanolo.

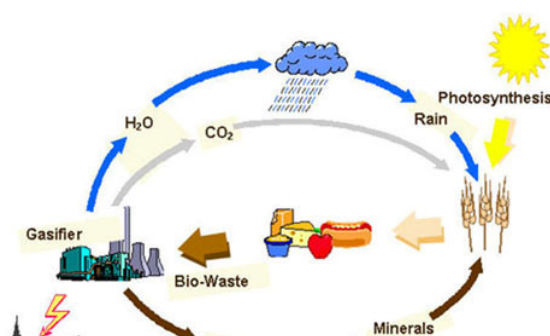


Figura 1. Ciclo della CO<sub>2</sub> per le biomasse

Tuttavia lo sfruttamento delle biomasse, oltre che dal potere calorifico moderato (attorno a 4000Kcal/Kg sost. secca, circa la metà del carbone per il quale vale 7400 Kcal/Kg), è in realtà limitato anche da alcuni fattori strettamente legati alla loro natura:

- **disponibilità:** le biomasse non sono disponibili in ogni momento dell'anno. Basti pensare ad esempio a tutte quelle che derivano da colture stagionali; anche il legno, che in via teorica potrebbe essere disponibile tutto l'anno, di fatto viene tagliato prevalentemente d'inverno, poiché durante questa stagione esso contiene meno umidità. Per questo motivo impianti di potenza alimentati a biomasse richiedono grandi zone per lo stoccaggio del materiale;
- **resa per ettaro:** uno dei limiti principali allo sfruttamento delle biomasse è che la loro produzione avviene generalmente su aree molto vaste. Ad esempio, volendo alimentare a biomasse l'impianto di generazione elettrica di Porto Tolle (4 gruppi da 660 MW, di cui è in discussione la trasformazione a carbone) sarebbe necessario dedicare alla loro coltura una superficie pari al 75% della superficie agricola del Veneto;
- **sostanze inquinanti:** la combustione di biomassa produce grandi quantità di sostanze inquinanti soprattutto in forma di particolato fine. Alla combustione diretta sarebbero dunque preferibili processi di trasformazione, condotti in condizioni di maggior controllo della reazione.

Le piante costituiscono la forma di biomassa più comune e maggiormente utilizzata sotto forma di legno, torba e paglia. Nella società preindustriale la biomassa era la fonte di energia dominante. Recenti stime indicano che la biomassa ad oggi soddisfa per il 33% il fabbisogno di energia primaria dei paesi in via di sviluppo, pur con bassissimo rendimento energetico, mentre quelli industrializzati il loro utilizzo si attesti sul 3%. Ciononostante uno sfruttamento oculato delle biomasse potrebbe costituire un'ottima fonte energetica: le piante possono essere coltivate direttamente per la produzione di energia o raccolte nell'ambiente naturale e, in generale, vengono scelte colture capaci di riprodursi in tempi brevi, sia alberi (pini, pioppi, eucalipti) che specie annuali a basso fusto (canna da zucchero, mais, soia).

Le difficoltà dello sviluppo del settore dello sfruttamento energetico delle biomasse derivano da questioni principalmente di natura non tecnica (finanziamento dei costi di investimento, Politica Agricola Comunitaria, diffusione del Know-How); inoltre il costo dell'energia prodotta a partire da questa fonte è in genere superiore rispetto al caso dei combustibili fossili, ma vi è attualmente una tendenza verso la competitività in tempi brevi, da valorizzare e sostenere.

L'ottimizzazione delle potenzialità di sfruttamento delle piante a fini energetici si basa sulla individuazione delle specie colturali, dette "energy crops", caratterizzate da un alto tasso di efficienza fotosintetica e limitata richiesta di pratiche agronomiche quali lavorazioni del terreno, concimazioni e





irrigazioni. Per questo motivo vengono considerate anche specie infestanti come il cardo, la ginestra e la robinia e altre tipiche della fascia sub-tropicale come il sorgo zuccherino o specie estremamente resistenti come la canapa, che contiene il 77% di cellulosa e cresce molto velocemente.

A fianco alla ricerca agronomica, per abbassare i costi di produzione, si cerca di migliorare le tecniche di raccolta, stoccaggio e trasporto delle biomasse.



**Figura 2. Campo di Sorgo Zuccherino, tipica Energy Crop**

## 1.1 Stato attuale dello sfruttamento delle biomasse come fonte energetica

Le biomasse rivestono un ruolo primario nell'ambito delle fonti rinnovabili, rappresentando il 79,9% dell'energia prodotta da queste ultime (dati del 2003). Del resto esiste un'ampia gamma di opzioni per la conversione di biomasse in una forma utile di energia, attraverso processi sia termochimici sia di biotrasformazione (vedi capitolo 1.4).

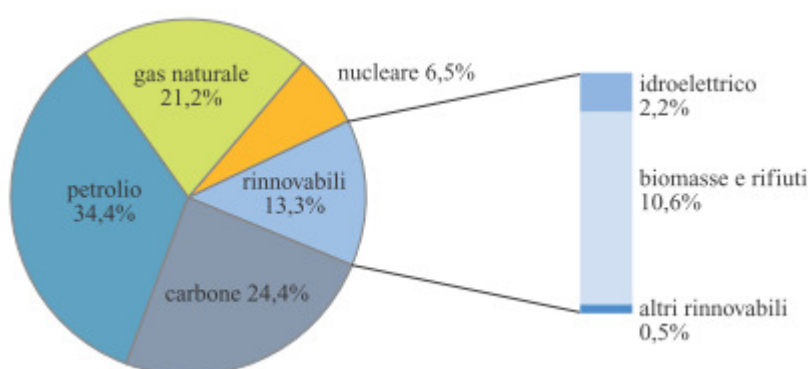


Figura 3. Fonti energetiche per la produzione mondiale di energia nel 2003

Il peso relativo delle biomasse nella produzione di energia è, d'altronde, molto differente nei vari Paesi, in particolare se ne fa grande uso (in forma grezza e generalmente solida) in quelli in via di sviluppo dell'Asia sud-orientale e dell'Africa sub-sahariana per il riscaldamento e la cottura dei cibi, mentre negli Stati industrializzati (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) la produzione di energia da biomasse (compresi anche i rifiuti solidi urbani, i biocarburanti e il biogas) corrispondeva nel 2003 a circa  $6.8 \cdot 10^{18}$  J (162.4 MTEP) e il contributo alla produzione totale di energia era pari al 3%.

Di particolare interesse, ed in costante crescita, risulta l'impiego delle biomasse per la produzione di energia elettrica che, se non può ancora considerarsi competitivo rispetto alle fonti energetiche convenzionali (combustibili fossili, idroelettrico di grande taglia e nucleare), è dello stesso ordine di grandezza, se non più conveniente, delle altre fonti rinnovabili, per quel che riguarda il costo di generazione.

Per quanto riguarda la situazione europea, l'impiego delle biomasse rappresenta una quota abbastanza marginale dei consumi di energia primaria, infatti circa il 5% dell'energia consumata (pari a circa 69Mtep/anno) viene da bio-combustibili, con punte del 20% in Finlandia, 16% in Svezia, 10% in

Austria; l'Italia, con l'1,5% resta al di sotto della media UE, nonostante l'elevato potenziale di cui disporrebbe.

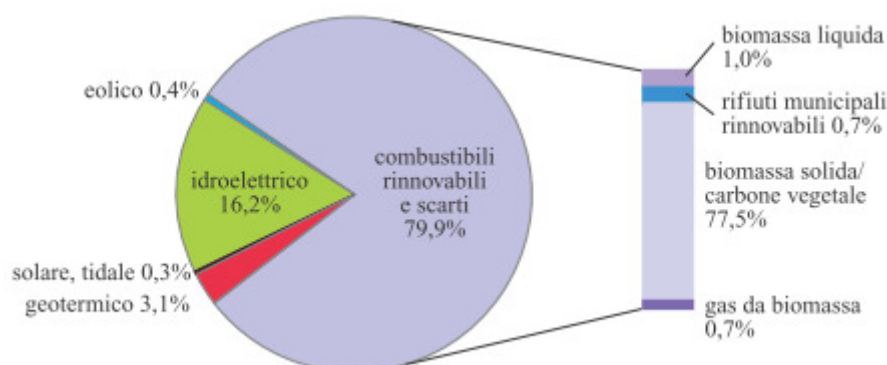


Figura 4. Ripartizione delle fonti energetiche rinnovabili nel 2003

Proiezioni fatte dal Renewable Energy Road Map 2 del gennaio 2007 indicano che ci si possa aspettare che l'uso delle biomasse raddoppi entro il 2020, raggiungendo la metà del contributo totale del 20%, posto come obiettivo per le energie rinnovabili: infatti un incremento nell'utilizzo di questa fonte di energia potrebbe contribuire agli obiettivi posti da Kyoto oltre che dal White Paper della stessa UE, consistenti rispettivamente nella riduzione delle emissioni di gas serra dell'8% tra il 2008 e il 2012 e, come indicato sopra, il raddoppio dell'utilizzo delle fonti rinnovabili entro il 2020.

Una delle applicazioni più interessanti nello sfruttamento delle biomasse è la produzione di elettricità e calore sostituendo i combustibili tradizionali, ad esempio con legna e prodotti dei processi di trasformazione della stessa, come il bio-olio e il gas metano; in questo sono all'avanguardia i Paesi del centro-nord Europa, che hanno installato grandi impianti di cogenerazione per la produzione di energia elettrica e calore, nonché impianti di teleriscaldamento.

L'interesse dell'Italia verso lo sfruttamento delle biomasse sarebbe giustificato dalla produzione energetica fortemente deficitaria, che costringe all'importazione di oltre l'80% del suo fabbisogno energetico primario, di cui circa il 15% come energia elettrica.

Per quanto riguarda le possibilità di sfruttamento, sono stimati terreni agricoli abbandonati pari a circa 3 milioni di ettari, con alto rischio di desertificazione e di dissesto idrogeologico, su cui si dovrebbe procedere con una intensa politica di riforestazione, così come sono necessari interventi di manutenzione e riconversione del patrimonio forestale, valutato in oltre 7 milioni di ettari tra alto-fusto e ceduo. Infine la presenza di sottoprodotti e residui agricoli, agro-industriali e forestali, è di circa 24 milioni di tonnellate di sostanza secca per anno, che potrebbero non solo essere smaltiti in maniera ecologicamente corretta, ma anche convertiti in energia.

## 1.2 Composizione macroscopica delle biomasse lignocellulosiche

La biomassa di origine vegetale è costituita per circa l'80% in peso dai tre polimeri *cellulosa*, *emicellulosa* e *lignina*, le cui quantità relative dipendono sia dalla specie che dall'età della pianta.

A queste tre macromolecole si aggiungono l'acqua più una serie di sostanze organiche che vanno sotto il nome di estrattivi, in quanto possono essere separate dal resto della biomassa mediante estrazione fisica o chimica.

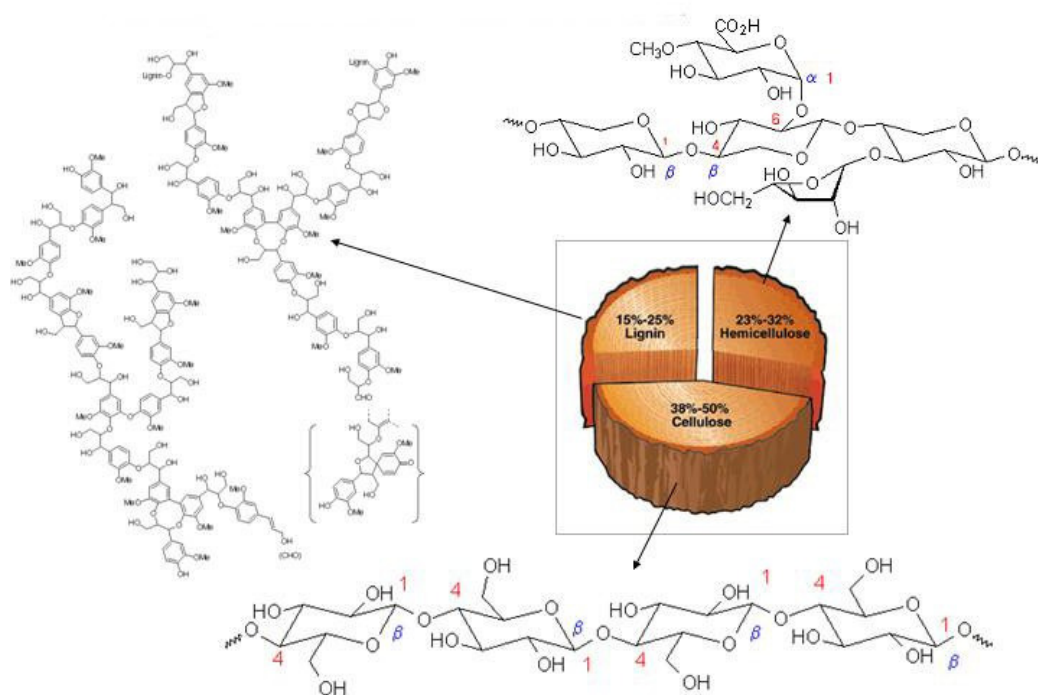


Figura 5. Composizione media di una biomassa lignocellulosica

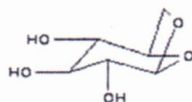


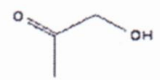
Cellulose	
Levoglucosan C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	
Hydroxyacetaldehyde C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Acetic acid CH <sub>3</sub> COOH	
Hydroxypropanone C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	

Table 1: model compounds for cellulose.

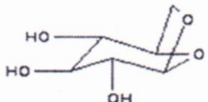


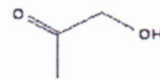
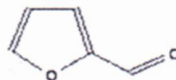
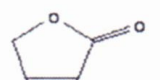
Hemicellulose	
Levoglucosan C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	
Hydroxyacetaldehyde C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Acetic acid CH <sub>3</sub> COOH	
Hydroxypropanone C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
2-Furancarboxaldehyde C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
2(5H)-Furanone C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	

Table 2: model compounds for hemicellulose.

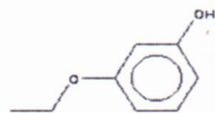
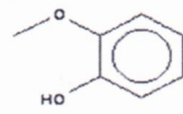
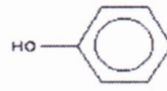
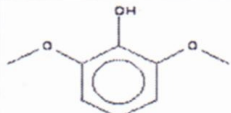
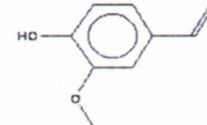
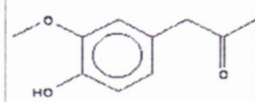
Lignin	
3-Ethoxyphenol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
Phenol, 2-methoxy- C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	
Phenol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	
Phenol, 2,6-dimethoxy- C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	
2-Methoxy-4-vinylphenol C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	

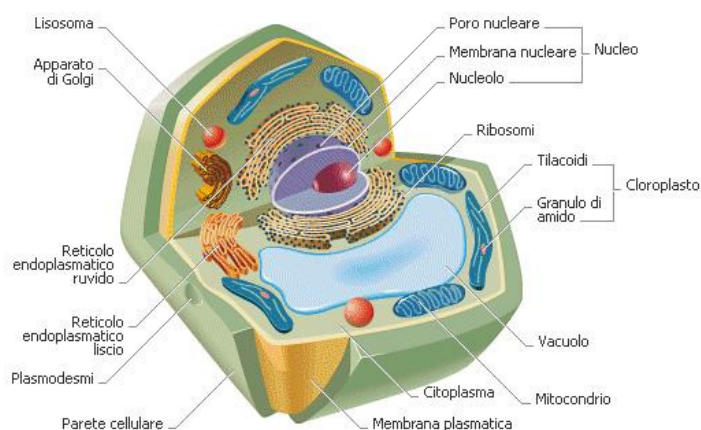
Table 3: model compounds for lignin.

Figura 6. Molecole principali dei costituenti della biomassa



## 1.2.1 La cellulosa

La cellulosa costituisce il 50% del peso secco del legno, è il costituente principale della parete della cellula vegetale in forma di micro fibrille e vi conferisce particolare robustezza e resistenza agli agenti chimici, pur limitandone la permeabilità come conseguenza della sua idrofobicità in forma cristallina. Tale inconveniente ostacola gli scambi molecolari e citoplasmatici con le altre cellule, per cui è essenziale la funzione svolta dai plasmodesmi, minuscoli fori che attraversano la parete cellulare e la sottostante membrana. In natura è sempre accompagnata dalla presenza delle altre due macromolecole principali salvo alcuni casi particolari rappresentati dalle piante annuali come il cotone e il lino.



**Figura 7. Struttura di una cellula vegetale**

La cellulosa è un polisaccaride, costituito da un gran numero di molecole di glucosio (da circa 3000 a 10.000 unità) unite tra loro da un legame 1-4  $\beta$  glicosidico, avente un peso molecolare medio complessivo di 100.000 u.m.a. (Unità di Massa Atomica).

Il glucosio è un monosaccaride, appartenente alla classe degli aldosesi, è costituito da una catena lineare di sei atomi di carbonio con un gruppo aldeidico terminale; durante la chiusura dell'anello possono formarsi due isomeri:  $\alpha$ , in cui il gruppo ossidrile legato al primo carbonio è in posizione *trans* rispetto al gruppo metossile, e  $\beta$ , in cui i due gruppi sono in posizione *cis*. Il glucosio è presente all'interno della cellulosa in forma ciclica e prende il nome di  $\beta$ -D-glucopiranosio.

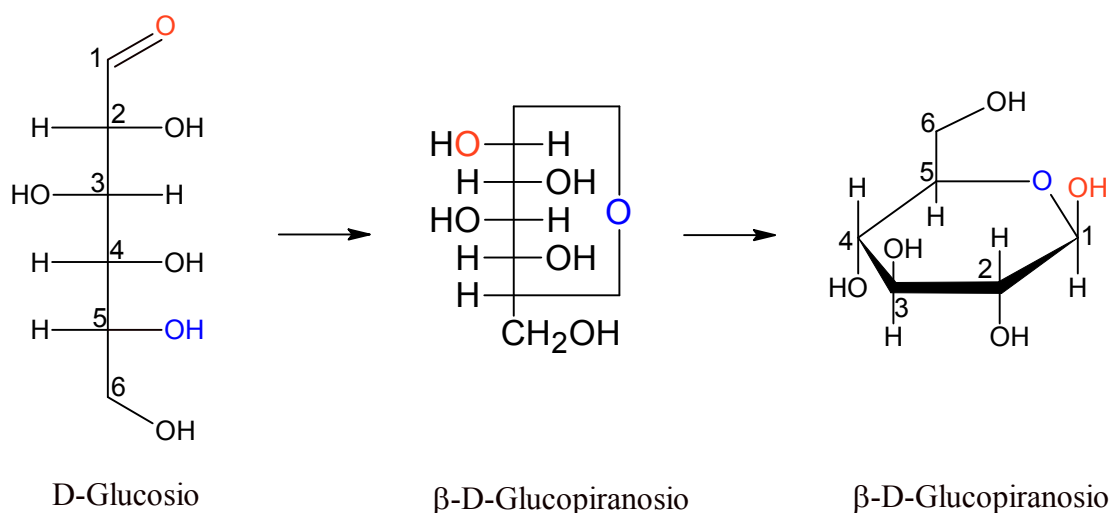


Figura 8. Chiusura della struttura lineare del glucosio

All'interno della catena di cellulosa le molecole di glucosio sono legate mediante un legame del tipo 1,4  $\beta$ -glicosidico in cui vengono coinvolti gli atomi di carbonio in posizione 1 e 4 e la cui formazione determina l'espulsione di una molecola d'acqua e una rotazione di  $180^\circ$ . Il disaccaride che si ottiene da due molecole di glucosio legate in questo modo prende il nome di cellobiosio, avente la stessa formula bruta del maltosio, dal quale si distingue per il fatto che quest'ultimo ha un legame di tipo  $\alpha$ .

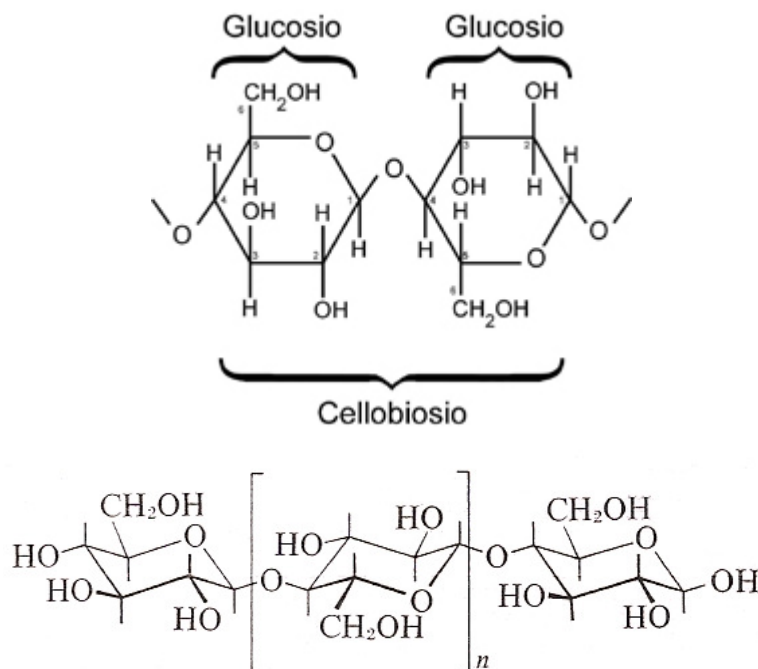


Figura 9. Legame 1,4  $\beta$ -glicosidico

Le suddette catene sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di legami a idrogeno, formando microfibrille, formazioni microscopiche dalla forma allungata, presenti sia isolate che unite in fibre.

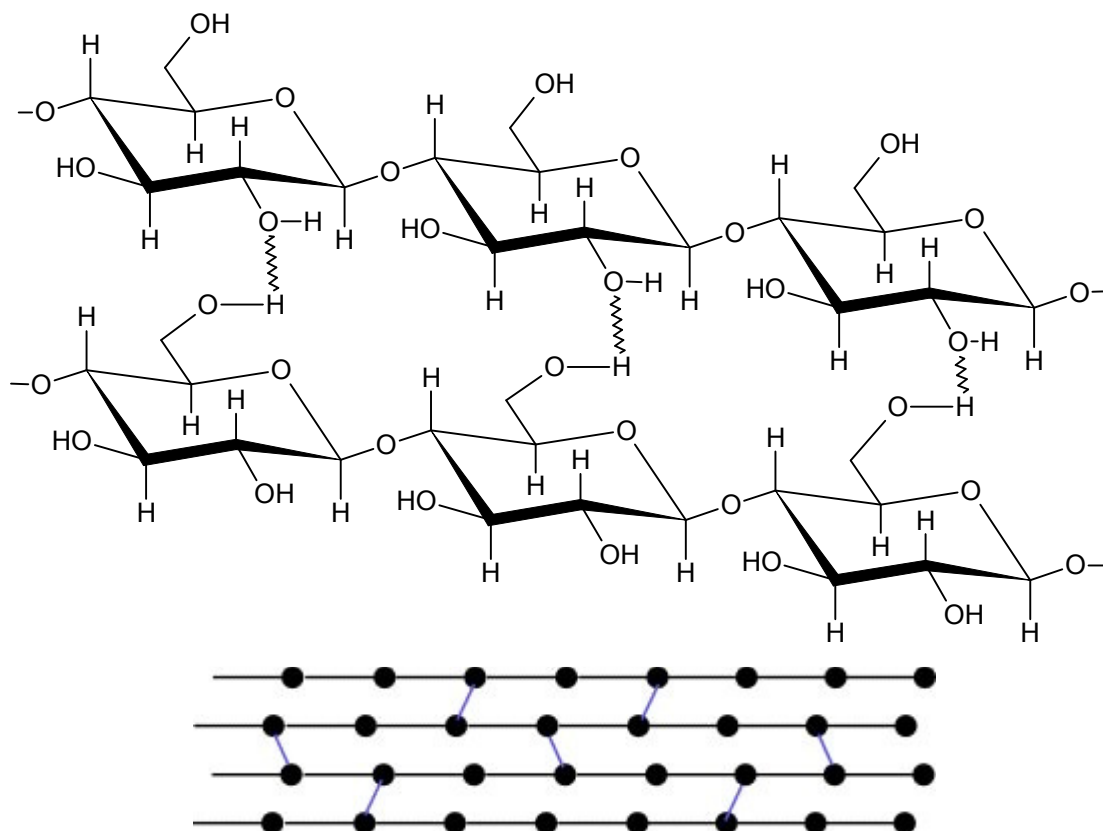


Figura 10. Struttura del polimero cellulosa

Le zone con maggior presenza di legami a idrogeno, con struttura più ordinata e accorpata, sono quelle maggiormente cristalline e con minore presenza di specie estranee, mentre vi sono zone a minore ordinamento, con catene più diradate e connesse da un minor numero di legami a idrogeno, e nelle quali si concentrano la maggior parte dell'acqua, inquinanti e microorganismi.

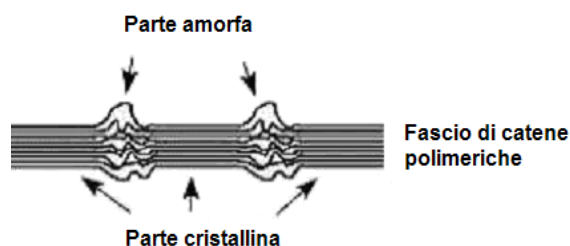


Figura 11. Microfibrilla



Sottoponendo la cellulosa a degradazione primaria mediante la fornitura di calore si ottengono primariamente levoglucosano (marker univoco per la valutazione delle emissioni da combustione di biomassa cellulosa) e idrossiacetaldeide (nota anche come aldeide glicolica o glicol-aldeide).

## 1.2.2 L'emicellulosa

L'emicellulosa costituisce dal 10% al 40% del peso secco del legno ed è presente nella parete cellulare e negli spazi lasciati liberi dalla cellulosa. Anch'essa è un polisaccaride ma, a differenza di quest'ultima, ha una struttura molto ramificata e un grado di polimerizzazione ridotto (150 - 200): i polimeri di emicellulosa sono dunque più piccoli di quelli di cellulosa con i quali formano dei legami idrogeno fungendo sinergicamente da materiale strutturale nel legno. La caratteristica principale delle emicellulose è la facile idratibilità: conferiscono infatti flessibilità ed elasticità alle fibre vegetali dato che in presenza di acqua sono soggette a rigonfiamento, che a sua volta porta alla lubrificazione degli strati. In natura le emicellulose sono amorfe e possiedono proprietà adesive, tendono pertanto a cementare o ad assumere un aspetto corneo tipico quando si disidratano.

La catena dell'emicellulosa, oltre che da glucosio, è costituita anche da acido glucuronico e da altri monosaccaridi, soprattutto zuccheri a 5 atomi di carbonio (xilosio e arabinosio) e a 6 atomi di carbonio (galattosio, mannosio e ramnosio); la struttura inoltre, a differenza di quella della cellulosa, presenta anche legami 1,3  $\beta$ -glicosidici e 1,6  $\beta$ -glicosidici. In molti casi la catena principale del polimero (che può essere un omopolimero o un eteropolimero) presenta diramazioni con diverse unità monomeriche.

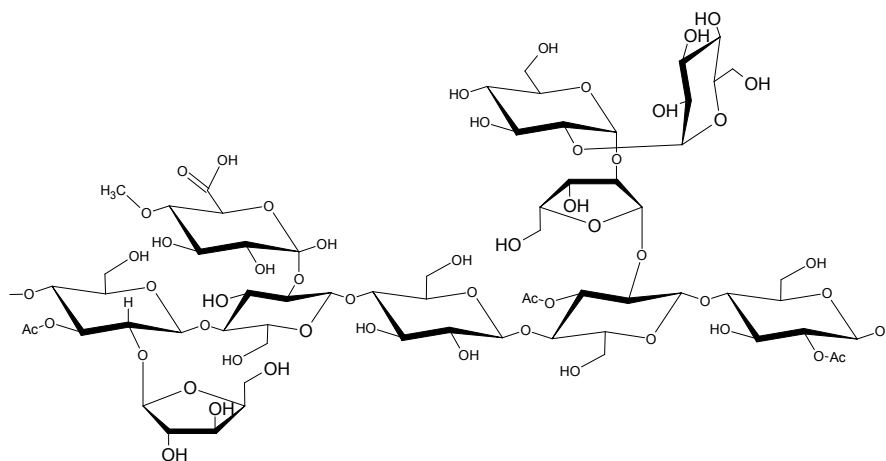


Figura 12. Struttura dell'emicellulosa

I metodi per separare le emicellulose da altre matrici organiche e dividerle nelle diverse tipologie coinvolgono tecniche di precipitazione e centrifugazione, spesso usate in combinazione sfruttando la diversa reattività delle emicellulose stesse: il metodo più vecchio consiste nel precipitare i complessi insolubili che si formano con i sali di rame, mentre la separazione frazionata delle emicellulose acide dalle neutre utilizza sali d'ammonio quaternario a catena lunga (esempio il Cetavlon).

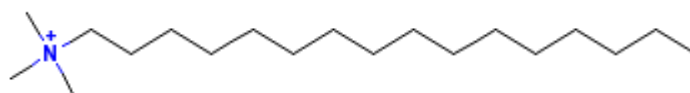


Figura 13. Cetavlon

Mannani e glucomannani reagiscono con soluzioni di idrossido di bario, probabilmente sfruttando gli idrossili cis-vicinali dei carboni 2 e 3, per formare complessi insolubili.

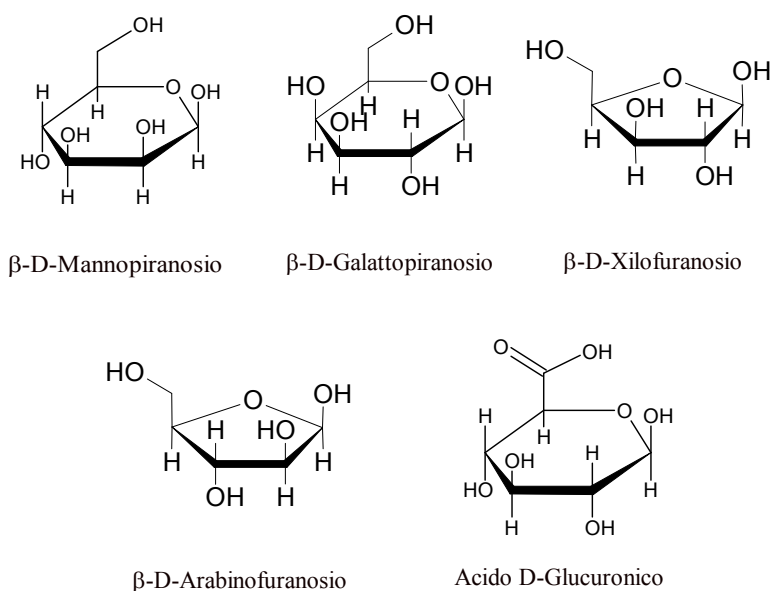


Figura 14. Strutture dei monosaccaridi costituenti l'emicellulosa

### 1.2.3 La lignina

La lignina è un polimero di struttura molto variabile ed irregolare, risultato di un ampio numero di combinazioni di siti di polimerizzazione (legami eterici C-O-C e C-C) e quindi estremamente ramificato.

E' situata principalmente nella parete cellulare, compie un'azione adesiva tra le fibre vegetali ed è il componente che differenzia le biomasse legnose da quelle non legnose. Ad esse si attribuiscono le proprietà meccaniche del legno, resistenza alla compressione e agli urti, nonché la sua idrofobicità (essendo la lignina stessa idrofoba); inoltre il suo carattere eterogeneo è un fattore importante all'origine della grande diversità di composizione tra le specie, tra i soggetti all'interno della stessa specie ed anche entro la stessa pianta in funzione della posizione nei tessuti.

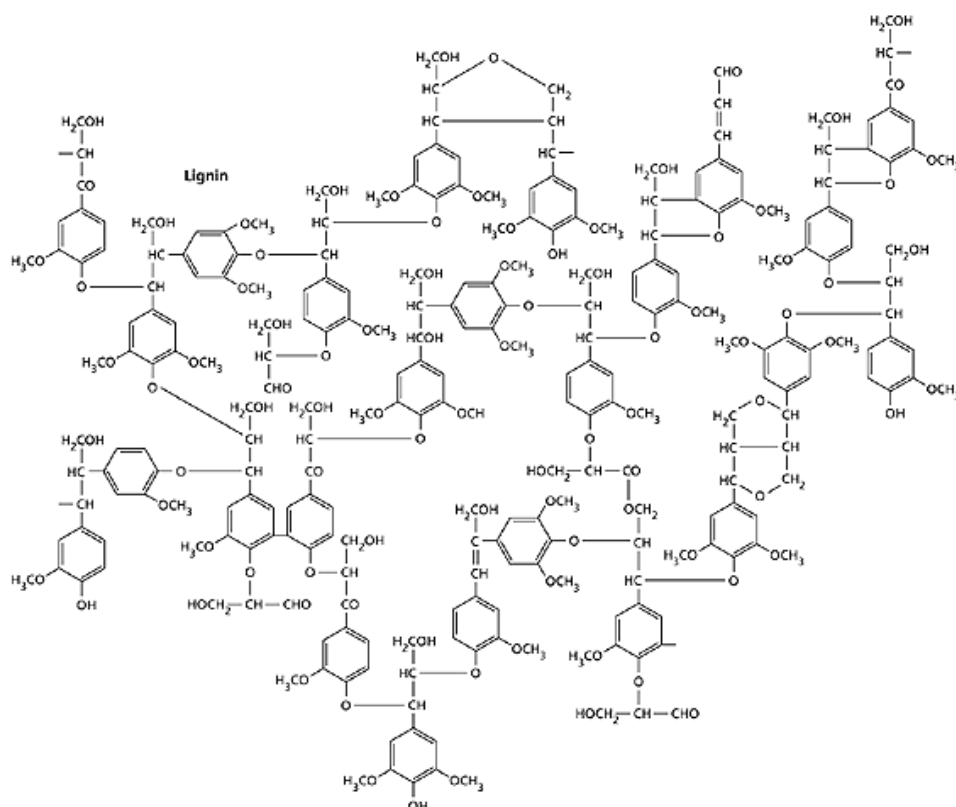


Figura 15. Esempio di struttura della lignina

La struttura della lignina è molto incerta ma in linea di massima si ritiene che sia costituita fondamentalmente dalla sequenza di tre monomeri derivati da un particolare metabolismo dell'amminoacido fenilalanina: l'alcool cumarilico (alcool 4-idrossicinnamico), l'alcool sinapilico (alcool 4-idrossi-3,5-dimetossicinnamico) e l'alcool coniferilico (alcool 4-idrossi-3-metossicinnamico). Queste specie, dette monolignoli, in seguito a diversi processi di metossilazione producono rispettivamente p-idrossifenile, siringolo e guaiacolo.

La struttura della lignina è ulteriormente complicata dalla presenza, seppur in misura minore, di altri monomeri di origine fenolica.

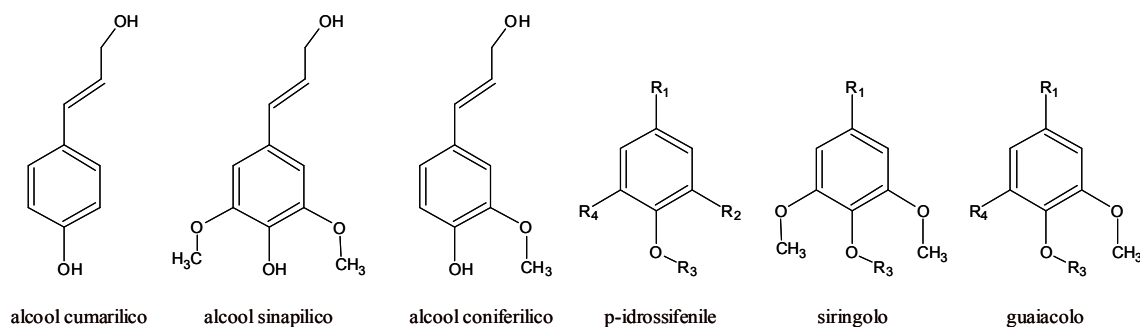


Figura 16. Monolignoli e derivati

Una classificazione usuale delle lignine distingue:

- *lignina softwood* in cui prevale l'alcool coniferilico ed è presente scarso poco alcool cumarilico. È caratterizzata dalla presenza di soli composti di tipo guaiacilico (un solo gruppo metossile nell'anello benzenico), ed è tipica delle gimnosperme;
- *lignina hardwood* in cui predominano l'alcool coniferilico e sinapilico. È tipica delle angiosperme ed è caratterizzata da composti sia di tipo guaiacilico che siringilico (due gruppi metossile nell'anello benzenico);
- *lignina grass* o *erbacea* che contiene quantità significative di derivati dell'alcool p-cumarilico ed è tipica di specie monocotiledoni erbacee.

Tutte hanno un peso molecolare molto variabile nell'intorno di 20.000 u.m.a., la polimerizzazione può avvenire in seguito a reazioni tra monomero e oligomero (con legami  $\beta$ -O-4 e  $\beta$ -5( $\alpha$ -O-4)), a reazioni tra oligomero e oligomero (con legami 5-5 e 4-O-5) oppure tra monomero e monomero (con legami  $\beta$ - $\beta$  e  $\beta$ -1).

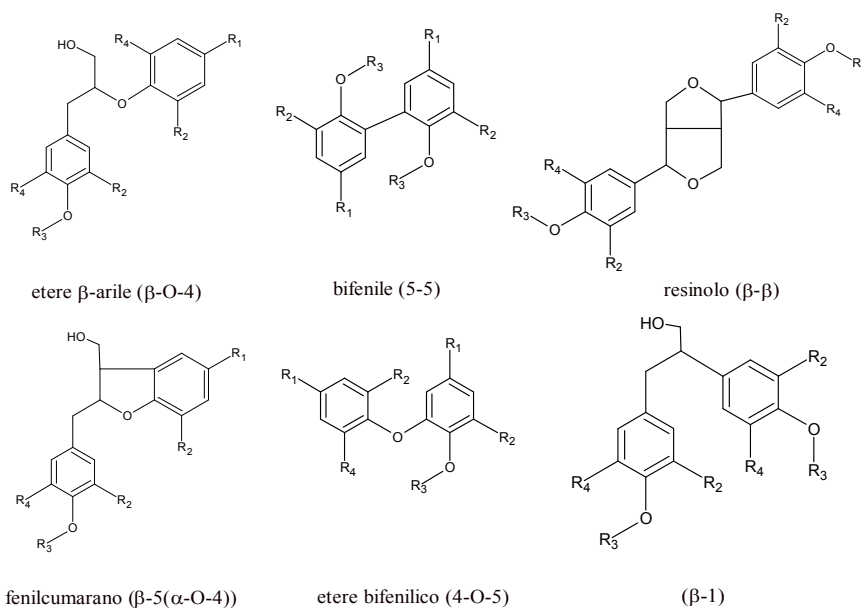


Figura 17. Principali legami polimerici tra le specie costituenti la lignina

## 1.2.4 Gli estrattivi

Oltre ai tre componenti principali, nel legno sono presenti numerosi altri composti organici, localizzati nel lume e nella parete cellulare che hanno una struttura estranea a quella di una lignina o di un polisaccaride: terpeni, resine, grassi, gomme, zuccheri non-strutturali, tannini, alcaloidi, cere, ecc.. Alcune di queste sostanze possono essere separate, attraverso l'impiego di mezzi fisici o chimici (sono ad esempio utilizzati solventi come acqua, vapore, benzene, acetone, eteri e alcoli) e da questa proprietà deriva il loro nome di "estrattivi".

Questi vengono prodotti dal metabolismo secondario della cellula vegetale e hanno la funzione di difendere le piante dagli erbivori, dai raggi UV e dagli agenti patogeni nonché di attirare gli animali utili all'impollinazione e alla dispersione dei semi.

In base alla loro natura vengono classificati in:

- composti fenolici;
- terpeni;
- composti azotati;
- acidi grassi;
- composti pectici.

## 1.2.5 Composti inorganici

Una frazione importante del legno è costituita dai composti inorganici (sali di calcio, magnesio, sodio, potassio, silicio, ecc.), che solitamente si ritrovano, in seguito alla combustione, nelle ceneri. La percentuale di tali composti è variabile in funzione di diversi fattori: terreno, specie arborea e parte della pianta che si considera (si passa dallo 0,4% della base del tronco al 7% delle foglie e 10% della corteccia).



## 1.2.6 L'acqua

L'acqua all'interno della biomasse può essere presente sotto forma di:

- vapor d'acqua;
- liquido libero;
- liquido adsorbito.

Tra le varie catene di cellulosa si instaurano dei legami a idrogeno con la creazione di una struttura di elevata resistenza meccanica, tuttavia alcuni siti restano liberi e disponibili per le molecole di acqua che vi si legano adsorbendosi. In questo caso l'acqua diviene un vero e proprio elemento costitutivo della biomassa e un suo eccesso può provocare dei rigonfiamenti nelle fibre; solo una volta che ha occupato tutti gli spazi liberi potrà accumularsi tra i pori del vegetale come liquido libero o vapore. La presenza della lignina e degli estrattivi contrasta il fenomeno dell'adsorbimento dell'acqua sulla cellulosa.

## 1.3 Composti alimentati alla pirolisi

Questa tesi si basa sulla formulazione di uno schema cinetico, nonché delle corrispondenti velocità di reazione, che adeguatamente ampliato possa fornire uno strumento efficace nella simulazione della decomposizione della biomassa.

Per questo motivo si è scelto di simulare inizialmente un'alimentazione costituita da **fenolo**, presente negli schemi di reazione da composti aromatici, o da **anisolo** (o methoxybenzene), in quanto rappresentativo dei gruppi funzionali metossilici presenti nella lignina.



### 1.3.1 Anisolo

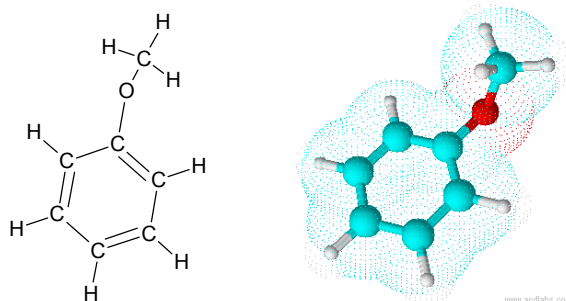


Figura 18. Anisolo

L'anisolo è un composto organico avente formula bruta  $C_7H_8O$  e peso molecolare 108.14 g/mol. Ha temperatura di fusione e di ebollizione rispettivamente di  $-37^\circ\text{C}$  e di  $154^\circ\text{C}$ , quindi a temperatura ambiente si presenta come liquido incolore e di odore simile a quello dell'anice, mentre alle condizioni di interesse per la fast pyrolysis si trova allo stato gassoso.

L'anisolo è più elettronegativo del benzene a causa del gruppo metossilico che genera un effetto di risonanza con l'anello benzenico; questo fa sì che questa molecola reagisca con sostanze elettrofile in reazioni di sostituzione elettrofila più rapidamente della molecola di benzene che a sua volta è più reattiva del nitrobenzene.

Velocità di reazione:



Il sostituito metossilico inoltre agisce come un attivante orto/meta orientante.

### 1.3.2 Fenolo

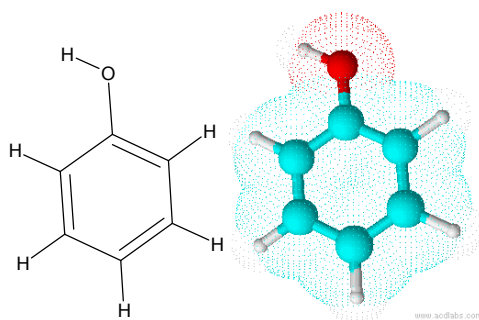


Figura 19. Fenolo

Sono state svolte simulazioni imponendo un'alimentazione costituita da fenolo. Infatti recenti studi<sup>1</sup> hanno dimostrato che questa molecola svolge un ruolo chiave nell'ossidazione di composti aromatici e sono presenti in letteratura studi sul suo ruolo in reazioni di pirolisi<sup>2</sup>.

Il fenolo ( $C_6H_5OH$ ) è il più semplice composto della classe dei *fenoli*, composti aromatici derivati dal benzene recanti un gruppo ossidrilico legato all'anello, ha temperatura di ebollizione di  $181.8^\circ C$ , temperatura di fusione di  $40.8^\circ C$ , si presenta dunque solido in condizioni standard.

Nonostante posseggano il gruppo ossidrilico (OH), i fenoli non hanno il comportamento tipico degli alcoli, a differenza di questi, infatti sono acidi poiché la carica negativa dell'anione che si forma per dissociazione dell'idrogeno del gruppo OH viene stabilizzata per risonanza, disperdendola sull'intero anello benzenico.

<sup>1</sup> Davis, S. G.; Wang, H.; Brezinsky, K.; Law, C. K. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 1996; pp 1025-1033.

Shandross, R. A.; Longwell, J. P.; Howard, J. B. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 1996; pp 711-719.

Lindstedt, R. P.; Maurice, L. Q. Combust. Sci. Technol. 1996, 120, 119-167.

Emdee, J. L.; Brezinsky, K.; Glassman, I. A. Kinetic Model for the Oxidation of Toluene near 1200 K. J. Phys. Chem. 1992, 96, 2151.

<sup>2</sup> K. Brezinsky, M. Pecullan, I. Glassman; Pyrolysis and Oxidation of Phenol; Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University



## 1.4 Processi di conversione delle biomasse

*“A biorefinery is a facility that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, and chemicals from biomass. The biorefinery concept is analogue to today’s petroleum refineries, which produce multiple fuels and products from petroleum. Industrial biorefineries have been identified as the most promising route to the creation of a new domestic biobased industry”*

NREL (National Renewable Energy Laboratory, US)

Il concetto di bioraffineria si fonda sulla base dei principi di corretta gestione delle risorse per uno sviluppo sostenibile. Si intende, in pratica, impostare lo stesso approccio riservato finora nei confronti delle risorse fossili, non rinnovabili, come il petrolio, gas naturale, carbone, minerali, su risorse rinnovabili da cui ricavare bio-energia, bio-combustibili e prodotti industriali di origine naturale.

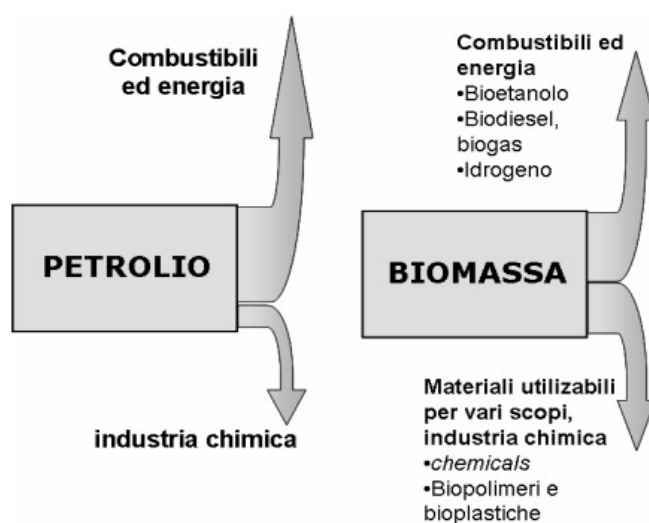


Figura 20. Confronto tra le vie da bioraffinerie e da processi su fonti fossili

La composizione chimica delle biomasse è particolarmente complessa, e la conversione a prodotti più semplici ad elevato potere energetico avviene industrialmente attraverso opportuni processi di trasformazione di tipo biochimico e termochimico.

- ✓ I **processi biochimici** procedono attraverso reazioni chimiche dovute al contributo di funghi, enzimi e microrganismi, vengono in genere impiegati per biomasse aventi rapporto C/N inferiore a 30 e umidità alla raccolta superiore al 30%. Tra le metodologie utilizzate troviamo:

- *digestione anaerobica*;
  - *digestione aerobica*;
  - *idrolisi*;
  - *biofotolisi*.
- ✓ I **processi termochimici** sono basati sull'azione del calore per la rottura delle molecole di biomasse a dare molecole più piccole. Vengono condotti attraverso diverse tecnologie a dare prodotti con composizioni finali differenti:
- *combustione diretta*;
  - *gassificazione*;
  - *pirolisi*.

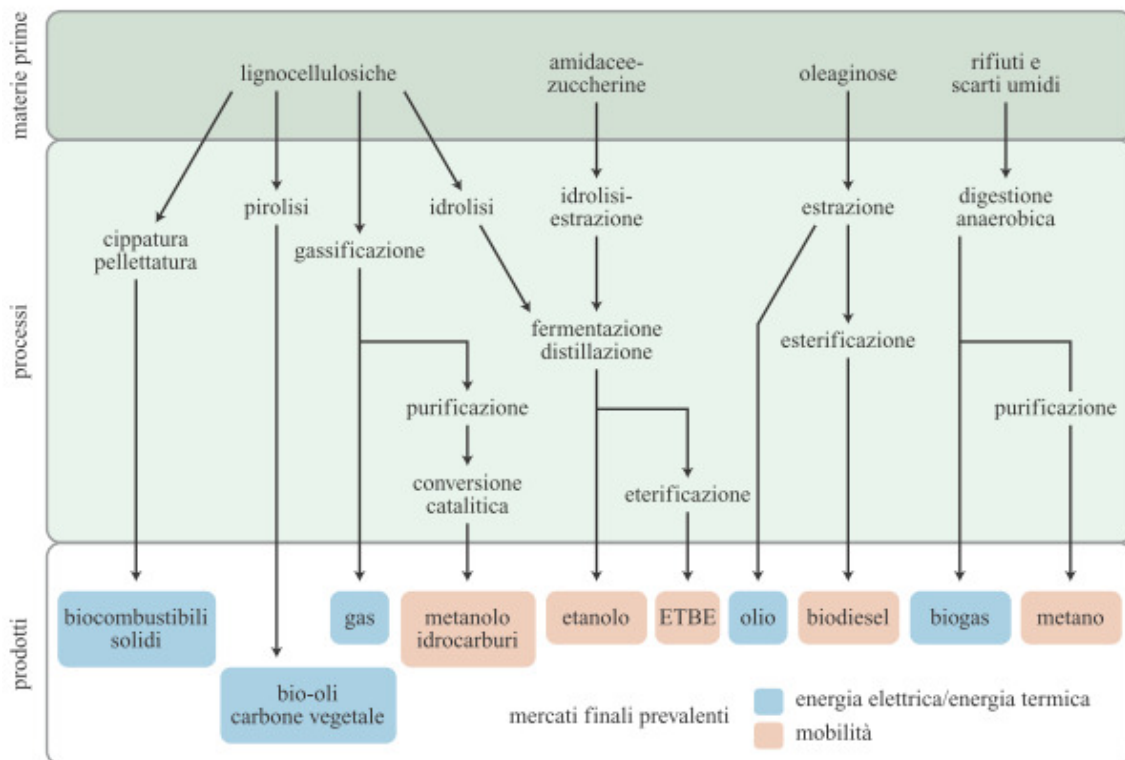


Figura 21. Filiere di produzione per i vettori energetici da biomasse

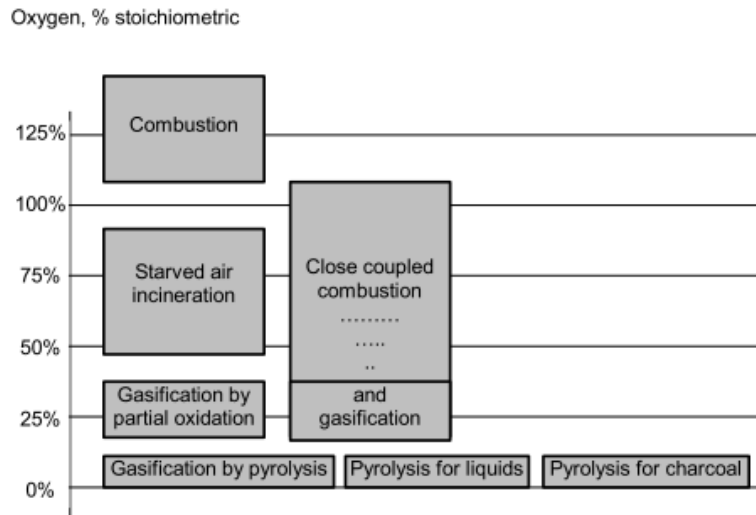


Figura 22. Processi di conversione termica e richiesta di ossigeno

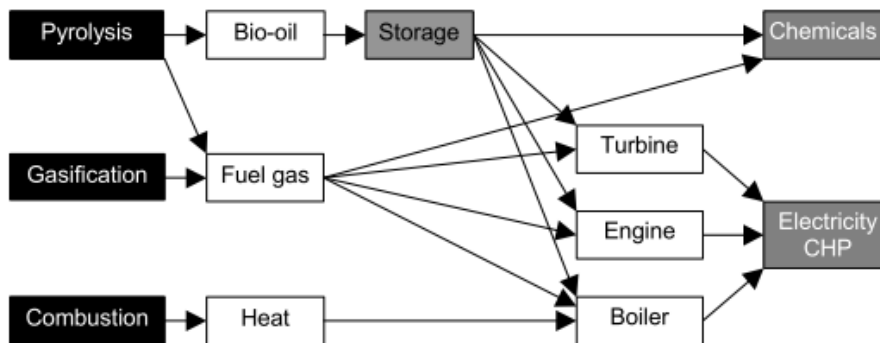


Figura 23. Prodotti da processi di conversione termica di biomasse

### 1.4.1 Combustione diretta

La combustione è una reazione chimica di ossidoriduzione esotermica che comporta l'ossidazione di un combustibile e la riduzione di un comburente (che in genere è rappresentato dall'ossigeno presente nell'aria), con rilascio di energia e formazione di nuovi composti, principalmente anidride carbonica ed acqua.

Pur essendo una forma conveniente di produzione di energia elettrica, tale che in Italia, in base alla dimensione delle biomasse, si potrebbero installare impianti da 5 a 25 MW, non viene presa in considerazione all'interno di una bioraffineria in quanto il processo non è integrabile in un ciclo e porta alla formazione di un unico prodotto da spendere direttamente come energia elettrica o termica.

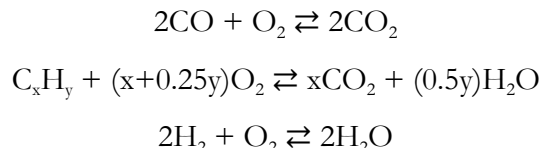


I prodotti della combustione dipendono dalla natura del combustibile e dalle condizioni di reazione; ad esempio, nel caso del metano si ottiene esclusivamente anidride carbonica e vapore se vi è ossigeno in eccesso (combustione completa); in difetto di  $O_2$  è invece favorita la produzione di monossido di carbonio accompagnata da fumi, nerofumo, in caso di forte carenza di ossigeno.

La convenienza maggiore si ha utilizzando biomasse vegetali essiccate, particolarmente ricche di glucidi strutturati (cellulosa e lignina), ma in ogni caso vi è il lato negativo dell'impossibilità di trattamenti secondari per il recupero di prodotti chimici.

Quando la biomassa viene immessa in una camera di combustione subisce inizialmente una essiccazione; successivamente, man mano che la temperatura aumenta, si hanno processi di pirolisi, di gassificazione e, infine, di combustione. Con appropriati rapporti combustibile/aria, la biomassa si decompone e volatilizza, lasciando un residuo carbonioso (ceneri) formato principalmente dai composti minerali inerti.

Il composto volatile, che costituisce circa l'85% della biomassa iniziale, consiste in una frazione gassosa, una frazione condensabile, una frazione carboniosa e, infine, fumo. La *frazione gassosa* contiene, oltre a biossido di carbonio ( $CO_2$ ), il monossido di carbonio ( $CO$ ), alcuni idrocarburi ( $C_xH_y$ ) e idrogeno ( $H_2$ ), che vengono ulteriormente ossidati mediante le seguenti principali reazioni esotermiche:



La *frazione condensabile* contiene acqua e composti organici con basso peso molecolare, come le aldeidi, gli acidi, i chetoni e gli alcoli che, con l'aumentare della temperatura, tendono a frammentarsi in composti più leggeri che in seguito subiranno un ulteriore processo di ossidazione con le stesse modalità indicate in precedenza.

La *frazione carboniosa* può reagire con l'ossigeno per dare  $CO$  e  $CO_2$ . Infine, il fumo è composto da particelle di carbone di dimensioni molto piccole, da catrame e da ceneri (fly ashes).

Il risultato complessivo di tali reazioni è la produzione di energia termica, che viene recuperata mediante scambiatori di calore in cui viene trasferita ad altri fluidi vettori, quali aria o acqua.

I principali problemi di impatto ambientale connessi con la combustione della biomassa sono legati alla natura del combustibile solido, per esempio, la sua composizione chimica, il contenuto delle sostanze volatili, il tasso di umidità, la disomogeneità fisica, il contenuto e il comportamento delle ceneri.

Anche a seconda delle caratteristiche del combustibile potranno variare le tipologie di combustori:



- *Combustione a griglia (fissa o mobile)*. Le griglie fisse sono generalmente usate per i combustori di piccola taglia, mentre per gli impianti industriali si adoperano le griglie mobili che facilitano la movimentazione, il rimescolamento del combustibile e la rimozione delle ceneri;
- *Combustione in sospensione*. È indicata per le biomasse polverulente e leggere tipo la lolla di riso, la segatura, la polvere di legno e la paglia tritурata, in cui la biomassa viene alimentata nella parte superiore del combustore e brucia mentre cade sulla griglia sottostante, che ha principalmente la funzione di scarico delle ceneri;
- *Combustione a tamburo rotante*. È utilizzata per applicazioni in cui il combustibile ha caratteristiche termofisiche particolarmente povere e contiene elevati carichi di inquinante. La biomassa in combustione è continuamente rimescolata dalla lenta rotazione del tamburo e il percorso dei prodotti di combustione può essere in equicorrente o in controcorrente con la direzione di avanzamento della biomassa stessa;
- *Combustione a doppio stadio*. In questo tipo di combustione si verificano preliminarmente la gassificazione e la pirolisi del materiale in una prima camera e poi una completa combustione dei prodotti gassificati in una seconda, che costituisce il corpo principale del trasferimento dell'energia al fluido vettore;
- *Combustione in letto fluido*. Può trattare diversi tipi di biomassa, inclusi i materiali carboniosi 'difficili' quali ligniti, torbe, rifiuti solidi urbani selezionati, fanghi di varia natura, anche a elevata percentuale di umidità (superiore al 40%). La camera di combustione è parzialmente riempita con materiale inerte, quale sabbia o allumina, che viene fluidificato dall'aria di combustione primaria, in modo da costituire il letto bollente o, nel caso di maggiore velocità dell'aria e di trascinarsi del materiale, il cosiddetto letto ricircolato, il quale viene recuperato e reimpresso nella camera di combustione. Oltre al materiale inerte può essere immesso anche del materiale che permette di variare le condizioni dell'ambiente nel quale si verifica la combustione: infatti, nel caso di combustibili inquinati con composti acidi o contenenti ceneri bassofondenti, si può usare del calcare o della dolomite per abbattere gli inquinanti acidi ed evitare la fusione delle ceneri nelle condizioni operative del combustore.



## 1.4.2 Gassificazione

La gassificazione è un processo di degradazione termica di sostanze ricche in carbonio, condotto a temperature elevate in presenza di una percentuale sotto stechiometrica di un agente ossidante, tipicamente aria o vapore. La miscela gassosa risultante costituisce quello che viene definito *gas di sintesi* (syngas) e rappresenta essa stessa un combustibile.

Il processo di gassificazione fu inizialmente sviluppato per la produzione di “gas di città” per l’illuminazione e per cucinare, ma fu in seguito sostituito per quegli scopi dall’elettricità e dal gas naturale. Le principali reazioni coinvolte nel processo di gassificazione sono:

### Carbossidazione



### Reazione di Boudouard



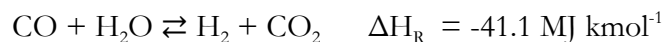
### Reazioni tra carbonio e acqua



### Idrogenazione



### Passaggio da vapore acqueo a gas



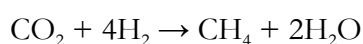
### Metanazione





**Figura 24. Impianto pilota di gassificazione delle biomasse a letto fluido ricircolante del centro ENEA della Trisaia**

Il syngas può essere bruciato direttamente in motori a combustione interna, utilizzato per produrre composti chimici, convertito tramite il processo Fischer-Tropsch in combustibile sintetico simile al gasolio, o convertito in metano attraverso la reazione di Sabatier:



Ad oggi tuttavia impianti che producono combustibili sintetici da gassificazione sono assai poco numerosi ed utilizzano principalmente il carbone come materia prima. La gassificazione può anche utilizzare materie prime altrimenti poco utili, come i rifiuti organici. Inoltre il processo rende possibile la rimozione, insieme alle ceneri residue, di elementi problematici, e.g. cloro e potassio.

Se applicato alla biomassa, il processo ha un bilancio neutro rispetto al carbonio, e gode quindi di un ruolo significativo nel panorama delle energie rinnovabili. La gassificazione inoltre si dimostra versatile dato l'ampio spettro di prodotti combustibili che produce.

Tipo di gassificatore	Costituenti gassosi (% v/v, secco)					HHV (Mj m <sup>-3</sup> )	Qualità del gas	
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>		Tar	polveri
Letto fisso "updraft"	11	24	9	3	53	5.5	Alto (10 g m <sup>-3</sup> )	basso
Letto fisso "downdraft"	17	21	13	1	48	5.7	Basso (1 g m <sup>-3</sup> )	medio
Letto fluido con aggiunta di aria	9	14	20	7	50	5.4	Medio (10 g m <sup>-3</sup> )	alto
Letto fluido con aggiunta di O <sub>2</sub>	32	48	15	2	3	10.4	Basso (1 g m <sup>-3</sup> )	basso
Letto fluido con riscaldamento indiretto	31	48	0	21	0	17.4	Medio (10 g m <sup>-3</sup> )	alto

Tabella 1. Composizione del syngas in funzione del reattore utilizzato

Attualmente la gassificazione delle biomasse su scala industriale è poco diffusa nel mondo. Il *Renewable Energy Network Austria* (RENET) si è fatto promotore di diversi impianti dimostrativi di gassificazione delle biomasse, incluso un impianto a doppio letto fluido che fornisce la città di Güssing di 2 MW di elettricità e 4 MW di energia termica, sfruttando pezzetti di legno, sin dal 2002.

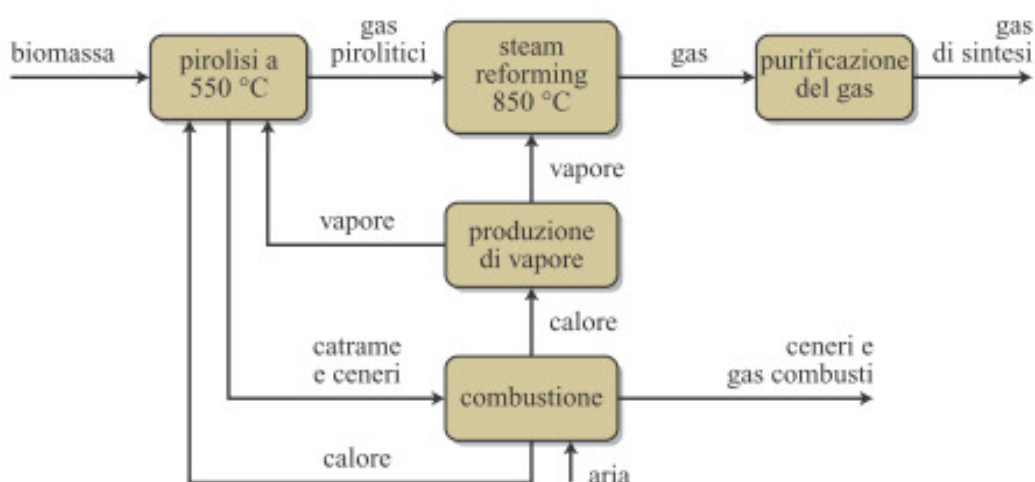


Figura 25. Schema di un processo avanzato per la produzione di gas di sintesi da biomasse



### 1.4.3 Pirolisi

La pirolisi (o piroscissione) è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore ma in completa assenza di ossigeno (escluso quello delle strutture stesse) come invece avverrebbe nella combustione. In queste condizioni essa subisce la scissione dei legami chimici originari (omolisi termicamente indotta), dando inizio ad una serie di reazioni molecolari e radicaliche a catena che porteranno alla formazione di molecole più semplici, essenzialmente vapori, aerosol e gas, lasciando un residuo solido ricco in carbonio (char). Tra i principali processi pirolitici sfruttati su larga scala spiccano il cracking industriale e il trattamento termico dei rifiuti. Prima del 1925 la pirolisi del legno costituì la fonte principale di metanolo.

Nel successivo processo di raffreddamento i composti organici condensabili formano una fase liquida scura (bio olio o tar) che ha potere calorifico pari a circa la metà di quello dei combustibili convenzionali.

#### 1.4.3.1 Diverse tipologie di pirolisi

Variando le condizioni sperimentali del processo, è possibile realizzare tre diversi tipi di pirolisi: pirolisi lenta, pirolisi convenzionale, pirolisi veloce (Bridgwater et al., 1999).

- La **pirolisi lenta** (*slow pyrolysis*) è caratterizzata da velocità di riscaldamento del combustibile molto basse, con temperature di reazione anch'esse piuttosto modeste (200°C-350°C) e con tempi di residenza molto lunghi. Questo particolare tipo di pirolisi può essere impiegato per produrre elevate quantità di char (oltre il 30%);
- La **pirolisi convenzionale** può essere realizzata mediante moderate velocità di riscaldamento, temperature di reazione minori di 600°C, e con tempi di residenza variabili da 10 s a 10 min. Questo secondo tipo di pirolisi dà luogo a quantità comparabili di char, gas e liquido;
- La **pirolisi veloce** (*fast pyrolysis*), infine, è caratterizzata da velocità di riscaldamento molto alte (superiore a 100°C/s), che possono essere raggiunte mediante un'alimentazione a granulometria molto fine, da tempi di residenza della fase gas molto brevi (<2 s) e da rese



molto basse di char (per temperature superiori a 700°C si parla di *flash pyrolysis*). La temperatura che consente di massimizzare la resa in prodotti liquidi è intorno ai 500°C.

## 1.5 Biodiesel da microalghe in ENI

Lasciando da parte brevemente le biomasse lignocellulosiche, si riporta a titolo informativo una soluzione applicata presso ENI per lo sfruttamento di una particolare tipologia di biomassa: le microalghe.



Figura 26. Viste dell'impianto bench in esercizio a Gela

Queste presentano alcune interessanti caratteristiche:

- non impattano sul mercato dei prodotti alimentari;
- non necessitano di terreno agricolo;
- possono crescere su correnti di acque reflue consentendo la loro depurazione (rimozione di nutrienti e anche di sostanze organiche disciolte);
- presentano rese di produzione di oli vegetali convertibili in carburanti per motori diesel sensibilmente più alte di altre specie vegetali;
- contrariamente alle coltivazioni agricole e forestali, consentono l'utilizzo delle più recenti innovazioni tecnologiche normalmente impiegate per il controllo dei processi biotecnologici (dosaggio delle fonti di carbonio, dosaggio dei nutrienti, controllo dei principali parametri di processo, monitoraggio delle specie in fase di crescita, etc.).

Le microalghe contengono sia lipidi e carboidrati, convertibili in combustibili per autotrazione, sia sostanze di pregio come carotenoidi ed acidi grassi polinsaturi.

Per passare ad un settore caratterizzato da elevati volumi di produzione, quali quelli richiesti per fornire materia prima all'industria energetica, si richiedono grandi sforzi di ricerca finalizzati a:

- ✓ sviluppare sistemi di coltivazione ad alta efficienza fotosintetica e capacità produttiva, stabili ed economici;
- ✓ usare correnti di anidride carbonica e acque reflue provenienti da stabilimenti industriali;
- ✓ sviluppare procedure per l'estrazione delle frazioni convertibili in biodiesel e valorizzare, preferibilmente a fini energetici, il materiale residuo.

Visti i promettenti risultati ottenuti in laboratorio e su scala bench (disponibilità di specie algali capaci di crescere su flue gas dall'impianto Texaco della raffineria di Gela e su correnti acquose provenienti dall'impianto di trattamento acque industriali di questa raffineria, capacità produttive interessanti, etc.) è stato deciso il passaggio della sperimentazione su scala più grande in modo da ottenere campioni di biomasse significativi da utilizzare per le successive operazioni di estrazione dell'olio vegetale e testare nuovi ceppi e condizioni di coltivazione capaci di innalzare il contenuto lipidico.

Parallelamente alla ricerca sulla coltivazione, vengono svolte attività finalizzate all'ottenimento di materiale lipidico convertibile in biocarburanti in grado di sostituire il diesel fossile; sono state inoltre individuate e brevettate procedure che si basano sia sull'impiego di solventi sia su trattamento termico.



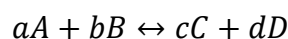
## CAPITOLO 2

### TERMODINAMICA & CINETICA CHIMICA

#### 2.1 Richiami

Gran parte del lavoro di tesi si è basato, in primo luogo sull'individuazione delle reazioni elementari importanti ed in seguito sulla determinazione delle costanti cinetiche in termini di fattore di frequenza e di energia di attivazione; per fare ciò sono state applicate le relazioni e metodologie della termodinamica e della cinetica chimica. Procedendo con ordine, nel seguito si richiameranno i punti più rilevanti per la comprensione dei concetti e degli esempi presentati in seguito.

Procediamo inizialmente allo studio termodinamico della generica reazione elementare:



Occorre innanzitutto disporre delle entalpie di formazione di tutte le sostanze presenti nella reazione (nel nostro caso sono stati recuperati da letteratura o calcolati con metodi basati sui contributi di gruppo), fornite rispetto ad uno *stato di riferimento comune*<sup>3</sup>.

Dovranno inoltre essere espresse rispetto alla fase gassosa, infatti è in tale stato che avverranno le reazioni prese in considerazione date le condizioni operative di interesse.

Si definisce quindi la proprietà nota come entalpia di reazione:

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum v_i \Delta H_f^i$$

quindi

$$\Delta H^{\circ}_R = c \Delta H_f^C + d \Delta H_f^D - (a \Delta H_f^A + b \Delta H_f^B)$$

<sup>3</sup> In genere per le entalpie di formazione ci si riferisce allo stato di riferimento *standard* di 298 K e 1 bar



Fisicamente il  $\Delta H^\circ_R$  rappresenta la variazione di entalpia associata alla trasformazione completa dei reagenti nei prodotti nelle condizioni di riferimento.

Se il  $\Delta H^\circ_R$  risulta **positivo** significa che la trasformazione porta a sostanze dal contenuto energetico maggiore e si dice **endotermica** dato che comporta assorbimento di energia dall'esterno, se invece risulta **negativo** la trasformazione porta a sostanze dal contenuto energetico minore, emettendo la differenza di energia verso l'esterno, e si dice **esotermica** (generalmente le reazioni di questo tipo procedono con una velocità superiore, se confrontate con le precedenti).

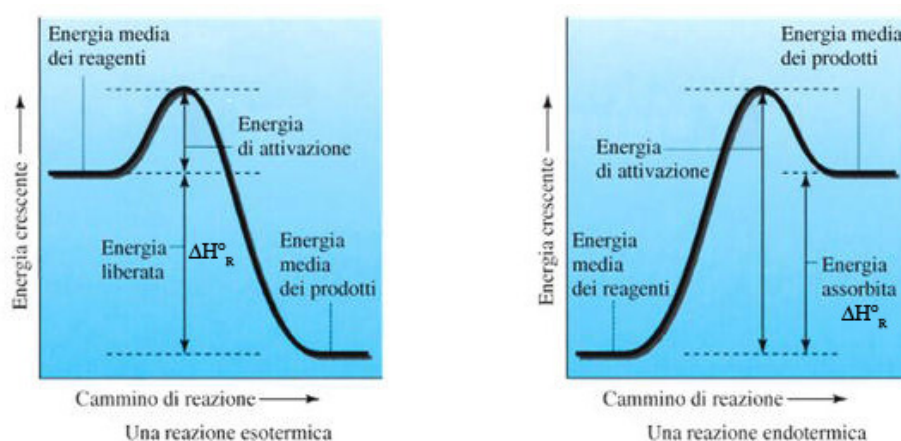


Figura 27. Rappresentazione grafica di reazione esotermica ed endotermica

Allo stesso modo si può definire il termine di entropia di reazione:

$$\Delta S^\circ_R = \sum v_i \Delta S_f^i$$

quindi

$$\Delta S^\circ_R = c \Delta S_f^C + d \Delta S_f^D - (a \Delta S_f^A + b \Delta S_f^B)$$

Esso rappresenta la variazione di entropia associata alla trasformazione completa dei reagenti nei prodotti nelle condizioni di riferimento. Partendo da questi due dati è possibile calcolare la costante di equilibrio  $K_{eq}$ , che assume la seguente forma:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_R}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ_R}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_R}{RT}\right) \quad 4$$

Quando la reazione in fase gas è in **condizioni di equilibrio** deve valere la seguente relazione:

$$K_{eq} = K_P = \sum \frac{P_i^{v_i}}{P_{rif}} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} P_{rif}^{a+b-(c+d)} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad 5$$

In questo modo è possibile determinare le pressioni parziali dei composti (o in modo equivalente il grado di avanzamento della reazione) che rappresentino la condizione di equilibrio termodinamico e quindi descrivano lo stato corrispondente alla minima variazione di energia libera.

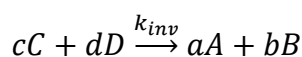
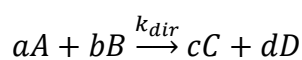
La precedente relazione contiene le pressioni parziali, mentre per la nostra analisi dovrà essere espressa in concentrazioni, quindi ipotizzando gas ideali ed applicando la semplice relazione  $C = \frac{P}{RT}$  si ottiene:

$$K_{eq}^P = \frac{P_C^c (P_D)^d}{P_A^a (P_B)^b} = \frac{P_C^c (P_D)^d (RT)^{a+b} (RT)^{c+d}}{P_A^a (P_B)^b (RT)^{c+d} (RT)^{a+b}} = \frac{C_C^c (C_D)^d (RT)^{c+d}}{C_A^a (C_B)^b (RT)^{a+b}} = K_{eq}^C (RT)^\Delta$$

Essendo  $\Delta = c + d - (a + b)$ , ovvero la differenza, secondo la stechiometria, tra le moli prodotte e quelle consumate.

$$K_{eq}^C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{K_{eq}^P}{RT^\Delta}$$

La costante di equilibrio gode dell'importante proprietà di legare le costanti cinetiche della reazione diretta e della reazione inversa: consideriamo infatti la reazione diretta  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , e la corrispondente reazione inversa  $cC + dD \rightarrow aA + bB$ , caratterizzate rispettivamente dalle costanti cinetiche  $k_{dir}$  e  $k_{inv}$ .



$$v_{dir} = k_{dir} C_A^a C_B^b$$

$$v_{inv} = k_{inv} C_C^c C_D^d$$

<sup>4</sup> Si è utilizzata la relazione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

<sup>5</sup> L'ultimo passaggio sfrutta il fatto che in genere la  $P_{rif}$  di riferimento è di 1bar, quindi a patto di esprimere in bar le pressioni parziali delle sostanze coinvolte nella reazione è possibile eliminare il termine di  $P_{rif}$  perché identicamente unitario.



Ponendoci in condizioni di equilibrio termodinamico le velocità di reazione diretta e inversa dovranno per definizione essere uguali (principio di reversibilità microscopica).

$$k_{dir} C_A^a C_B^b = k_{inv} C_C^c C_D^d$$

$$\frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = K_{eq}^c$$

Grazie alla precedente relazione è possibile ricavare una costante cinetica quando è nota l'altra. Per la determinazione di una di queste, si metteranno in pratica considerazioni di natura cinetica che, tra l'altro, sfruttano similitudini con reazioni note e correzioni di natura meccanicistica di cui si daranno in seguito degli esempi esplicativi.

## 2.2 Studio della stabilità termodinamica

La conoscenza delle proprietà termodinamiche dei composti è estremamente importante per lo studio della loro stabilità termodinamica: una minore entalpia di formazione, implica solitamente una stabilità superiore e quindi una maggiore tendenza del composto a formarsi (questo concetto deve essere inquadrato all'interno di una più completa analisi di tutte le sostanze coinvolte nella reazione, della loro entalpia ed entropia).

Quanto appena scritto è riassumibile, ad esempio, con lo studio, svolto durante il lavoro di tesi, sulla tautomeria cheto-enolica del fenolo e dei suoi due isomeri tautomerici 2,4-cicloesadienone e 2,5-cicloesadienone.

Si chiama tautomeria il fenomeno per cui si hanno due strutture in equilibrio tra loro, che differiscono nella disposizione degli atomi, in genere per il punto di attacco di un idrogeno; non bisogna però confondere la tautomeria con la risonanza (o mesomeria), ove le strutture differiscono per la disposizione degli elettroni. Occorre inoltre ricordare che nella risonanza, le strutture limite non esistono come entità reali, mentre le forme tautomere esistono entrambe e sono in equilibrio fra loro; nell'esempio alcoli-aldeidi tale equilibrio è normalmente molto spostato verso la forma chetonica (o aldeidica).



La tautomeria gioca un ruolo rilevante nei meccanismi di numerose sintesi organiche, processi biochimici ed enzimatici.

Il fenolo è una specie fondamentale nella combustione e nella pirolisi dei composti aromatici ed è stato dimostrato essere un precursore dei dibenzofurani e delle dibenzo-p-diossine nei processi termici: l'isomerizzazione di questa specie è quindi una reazione molto importante nel metabolismo degli aromatici e forse il primo passo nella decomposizione termica del fenolo stesso, in competizione con la rottura del legame O-H.

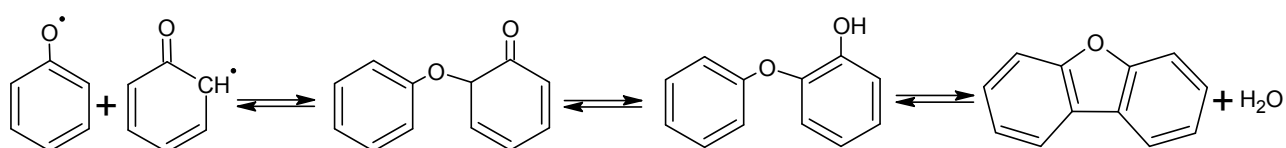
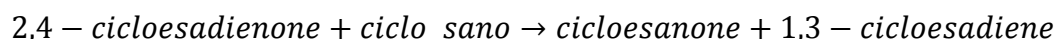


Figura 28. Esempio di formazione di dibenzofurano per via cheto-enolica

Il  $C_6H_5OH$  rappresenta un'eccezione alla regola empirica prima indicata a causa dell'aromaticità, per cui la sua perdita nelle forme chetoniche porta ad una maggiore stabilità dell'alcol. Anche se energeticamente sfavoriti, il 2,4- ed il 2,5-cicloesadienone, sono spesso considerati degli intermedi reattivi: esempi sono le reazioni di Kolbe-Schmitt e di Reimer-Tiemann, le sostituzioni elettrofile del fenolo e l'ossidazione degli aromatici ("NIH-shift").

Nell'articolo *Kinetics and Thermochemistry for the Gas-Phase Keto-Enol Tautomerism of Phenol* di Zhu e Bozzelli, per i tre isomeri viene stimata l'entalpia di formazione tramite lo studio di reazioni isodesmiche (per le quali non cambia né il numero né il tipo di doppietti elettronici) in grado di diminuire il valore di alcuni errori sistematici presenti nei metodi ab-inizio.

A titolo di esempio, una reazione dalla quale può essere calcolato il  $\Delta H_f^0$  di formazione del 2,4-cicloesadienone è



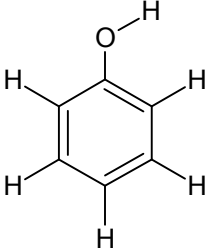
dove ci sono 2 legami C=O, 2 C=C, 9 C-C e 18 C-H per ogni "lato". Il  $\Delta H_f^0$  della specie di interesse è ottenuta dalla variazione di entalpia della reazione e dai  $\Delta H_f^0$  degli altri reagenti/prodotti.

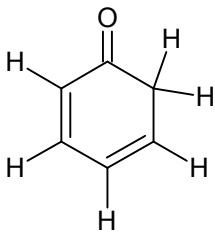
I valori stimati da Zhu e Bozzelli sono:

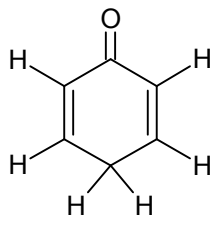


Specie	$\Delta H_f^0(298 K)$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298 K)$ [cal/mol K]
Fenolo	-23.04	75.64
2,4-cicloesadienone	$-4.4 \pm 2.4$	77.52
2,5-cicloesadienone	$-6.0 \pm 2.4$	74.48

Questi possono essere confrontati con quelli calcolati applicando il metodo dei contributi di gruppo

FENOLO		
	$\Delta H_f^0(298 K)$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298 K)$ [cal/mol K]
	-23.1 (valore di letteratura preso da "CRC Handbook of Chemistry and Physics", molto simile a quello calcolato con i contributi di gruppo)	75.1 (valore di letteratura preso da Benson, molto simile a quello calcolato con i contributi di gruppo)
Gruppo	$\Delta H_f^0(298 K)$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298 K)$ [cal/mol K]
$C_bO$	-0.9	-10.2
$O(H)(C_b)$	-37.9	29.1
$C_b-(H)$	3.3	10.7
$C_b-(H)$	3.3	10.7
$C_b-(H)$	3.3	10.7
$C_b-(H)$	3.3	10.7
$C_b-(H)$	3.3	10.7
<b>TOTALE</b>	-22.3	72.4

2,4-CICLOESADIENONE			
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	-2.8		75.7
<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
C <sub>d</sub> -(H)(CO)	5		8
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8		6.4
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8		6.4
C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6		8
C(H) <sub>2</sub> (CO)(C <sub>d</sub> )	-3.8		9.6
CO(C)(C <sub>d</sub> )	-31		15
Strain Cicloesadiene 1,3	4.8		22.3
<b>TOTALE</b>	-2.8		75.7

2,5-CICLOESADIENONE			
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	-5.6		79.5
<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
C <sub>d</sub> -(H)(CO)	5		8
C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6		8
C-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-4.3		10.2
C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6		8
C <sub>d</sub> -(H)(CO)	5		8

CO(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>	-29	15
Strain Cicloesadiene 1,4	0.5	22.3
<b>TOTALE</b>	-5.6	79.5

Si può notare come i  $\Delta H_f^0$  e i  $\Delta S_f^0$  ottenuti siano molto simili a quelli di Zhu e Bozzelli, fornendo un'ulteriore prova della corretta capacità di stima delle proprietà termodinamiche dei metodi applicati nel progetto di tesi.

Inoltre viene confermata l'ipotesi di maggiore stabilità del fenolo in confronto ai suoi isomeri chetonici: questo ha una notevole influenza sull'importanza dei cammini reattivi della suddetta specie rispetto ai possibili destini dei due cicloesadienoni (si sottolinea che affermare che un isomero sia più stabile rispetto ad un altro, non implica che la forma instabile non sia presente nel sistema, ma solo che la sua formazione sarà meno favorita).

## 2.3 Cinetica chimica

La stima dei valori di costanti cinetiche per analogia con classi di reazioni simili è uno strumento molto potente nello sviluppo di una rete di reazioni, tuttavia la sua applicazione risulta fattibile solo a seguito dell'uso di metodi più accurati ed impegnativi per il calcolo di alcune costanti particolarmente rilevanti in quanto identificative di macro-classi di reazioni (e.g. addizione di H· su carbonio benzilico, ricombinazioni di due radicali). Gran parte di queste stime sono state effettuate in tempi antecedenti lo svolgersi della presente tesi nell'ambito del programma SPYRO, alcune sono state tratte da lavori di letteratura, altre ancora si sono eseguite durante gli ultimi mesi.

Nell'effettuare le valutazioni ci si è basati principalmente sulla teoria dello stato di transizione di Eyring, secondo la quale una generica reazione monomolecolare del tipo  $A \rightarrow B$ , evolve passando attraverso un complesso transizionale indicato con l'apice #,  $A \rightleftharpoons A^\# \rightleftharpoons B^\# \rightleftharpoons B$  ( $A^\#$  e  $B^\#$  sono tra loro in equilibrio e praticamente indistinguibili potendosi avere evoluzione dallo stato di transizione sia verso i prodotti sia un ritorno verso i reagenti).

Elaborando la teoria si ottiene la seguente espressione per la costante diretta



$$k_{dir} = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

dove:

$E_A = \Delta H^\# + RT$  rappresenta l'energia di attivazione della reazione.

$e kT/h$  è un fattore di frequenza universale, che vale, a 1000 K,  $10^{13.7} \text{ s}^{-1}$ .

$\Delta S^\#$  rappresenta la variazione di entropia associata alla trasformazione a partire dal reagente fino al complesso di transizione.

Estendendo la trattazione a reazioni bimolecolari, del tipo  $A + B \rightleftharpoons AB^\# \rightleftharpoons \text{prodotti}$ , invece si ottiene la seguente espressione

$$k_{AB} = e^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

dove  $\Delta S^\#$  rappresenta la variazione di entropia tra i reagenti e  $[AB]^\#$  ovvero

$$\Delta S^\# = S_{(AB)^\#} - S(A) - S(B) + R \ln(RT_{rif})$$

L'utilizzo delle formule precedenti richiede però l'abilità di stabilire la conformazione del complesso di transizione oltre alla possibilità di stimarne le proprietà; si sono potute fare ipotesi sulla sua natura grazie al concetto di reversibilità sulla soglia di transizione secondo il quale deve poter rappresentare allo stesso tempo il discendente e il precursore sia dei reagenti che dei prodotti, nonché grazie all'esperienza maturata in tali ambiti dal Prof. Dente nel succitato progetto SPYRO.

Un esempio di quanto detto è la reazione tra la molecola di idrogeno ed un atomo spaiato di deuterio



nella quale si nota come lo stato di transizione si trovi strutturalmente in una configurazione intermedia tra prodotti e reagenti.

Per quanto riguarda invece la ricombinazione di radicali si è fatto riferimento alla trattazione per le reazioni che non richiedono trasferimento di energia; in questo caso si fa l'ipotesi che di tutti gli urti, risultino efficaci solo quelli che presentano un orientamento che esponga gli elettroni spaiati e con le



giuste posizioni angolari rispetto al legame che deve formarsi ed inefficaci in caso contrario (gli urti possono risultare tali anche a causa di particolari risonanze che si oppongono all'accoppiamento).

Per le reazioni comprese in questa casistica si è proceduto inizialmente a calcolare la costante di ricombinazione dei radicali con sé stessi con la seguente formula

$$k_{coll|AA} = 10^{11.6} \left( \frac{r_{A-A}}{r_{C-C}} \right) \left( \frac{E_{A-A}^{(0)} + 6}{94} \right)^{1/3} \left( \frac{T}{1000} \right)^{1/6} \left( \frac{15}{M_A} \right)^{1/2}$$

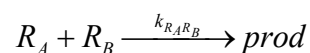
dove

$E_{A-A}^{(0)}$  rappresenta l'energia di dissociazione del legame tra gli atomi di base A-A, in kcal/mole;

$r_{A-A}$  è la distanza del legame A-A mentre  $r_{C-C}$  è distanza del legame C-C pari a 1.54 Å.

Al valore ottenuto si applicano poi dei fattori correttivi che tengono conto della frazione di angolo sterico effettivamente disponibile all'accoppiamento, dell'accessibilità locale alla parte attiva del radicale, dell'eventuale fattore accrescitivo per radicali simmetrici ed infine di possibili risonanze interne.

Infine, una volta stimate le costanti di ricombinazione dei radicali con sé stessi è stata applicata la nota relazione per il calcolo della costante di ricombinazione mista



$$k_{R_A R_B} = 2\sqrt{k_{R_A R_A} \cdot k_{R_B R_B}}$$

## 2.4 Esempi di studio di cinetica chimica

Verranno di seguito riportati alcuni esempi di come si può procedere per arrivare a formulare delle costanti cinetiche per reazioni complesse.

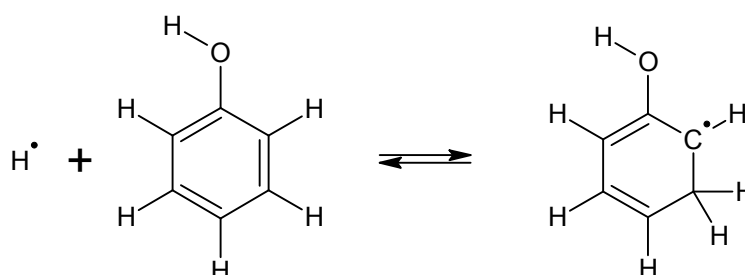


### 2.4.1 Reazione di addizione del radicale idrogeno su fenolo in posizione meta

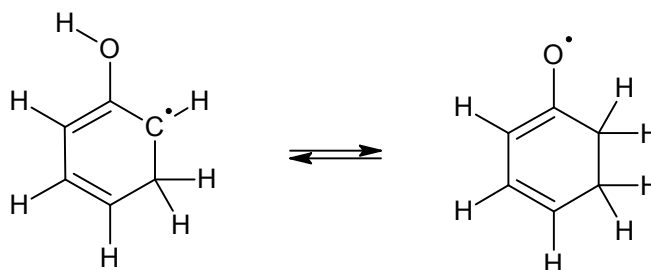
I prodotti finali conseguenti all'addizione di  $H^\cdot$  su fenolo in posizione meta sono il risultato di una reazione non elementare attraverso la quale vengono prodotti CO e ciclopentadiene (CPTD).

Il primo passo fondamentale è trovare un meccanismo plausibile: naturalmente saranno possibili differenti destini per i diversi intermedi coinvolti, ma la via che porta ai prodotti citati precedentemente risulta una delle più interessanti.

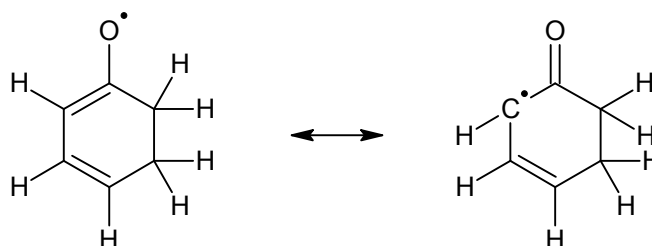
1. Innanzitutto si ha l'addizione in posizione meta del radicale idrogeno



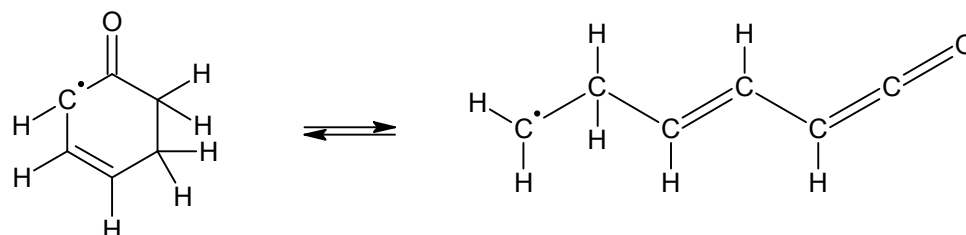
2. Segue l'estrazione da parte del radicale dell'idrogeno dell'idrossile



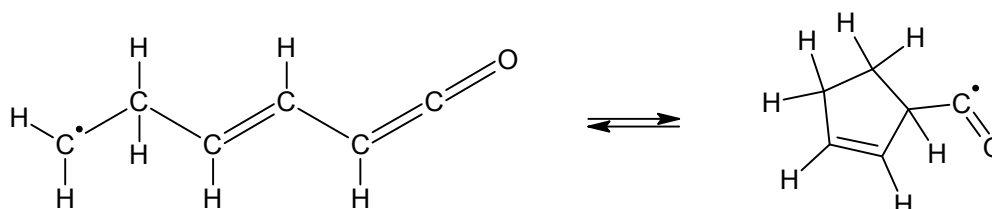
3. Il nuovo radicale ha differenti forme di risonanza e, nel caso in esame, quella su cui porre la maggiore attenzione risulta essere la struttura che possiede un gruppo carbonilico



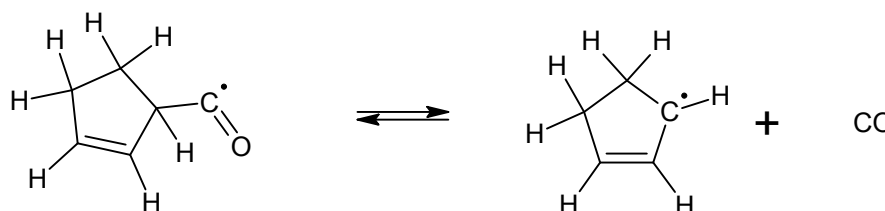
4. La reazione successiva porta all'apertura dell'anello



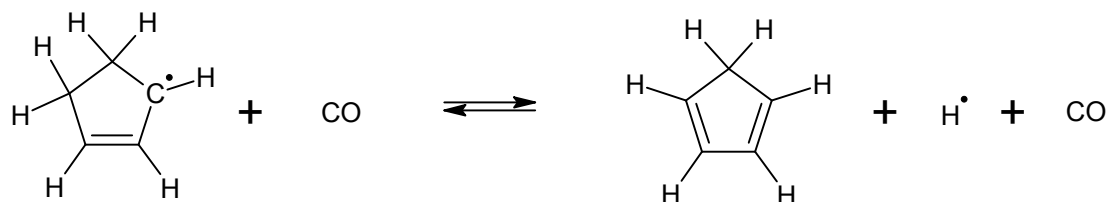
5. Che si richiude in seguito per formare un intermedio con un anello a 5



6. L'espulsione di monossido di carbonio lascia un radicale ciclopenten-3-ile



7. L'eliminazione di un radicale idrogeno permette in fine la produzione di CPTD



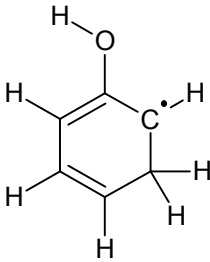
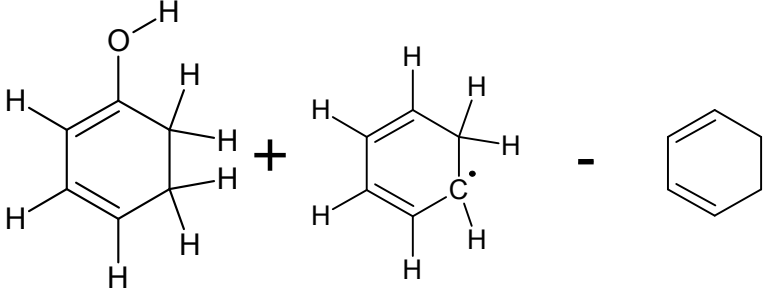
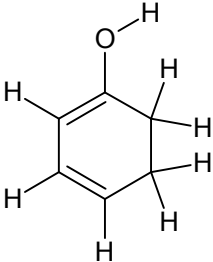
Si può notare come H, venendo ripristinato al termine del cammino reattivo, faccia le veci di un catalizzatore.

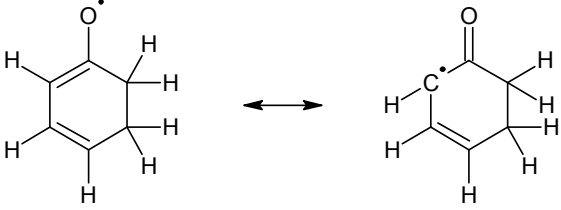
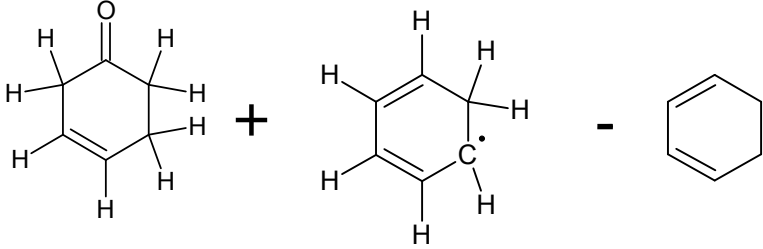
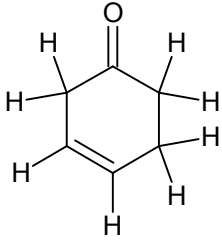
Valutata la possibile sequenza di reazioni, è ora necessario ottenere le proprietà termodinamiche (entalpia ed entropia di formazione) delle specie, molecolari e radicaliche, coinvolte: alcune di queste sono reperibili in letteratura o recuperabili da database presenti su internet (nel caso di riferimenti multipli è stata considerata la fonte più attendibile e/o recente), mentre per altre, soprattutto per ciò che concerne i radicali, è stato necessario stimarle tramite il metodo dei contributi di gruppo (tavole fornite da Benson e correzioni apportate dal professor Dente, derivate da considerazioni su dati più recenti e dalla propria esperienza).

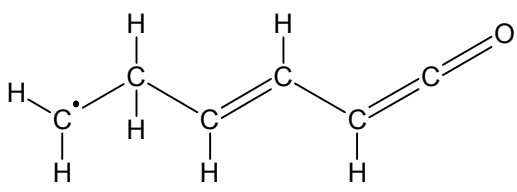
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
H	52.1	27.4
Fenolo	-23.1	75.1

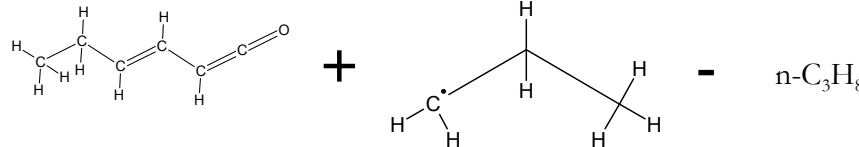
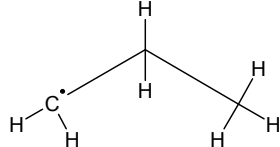




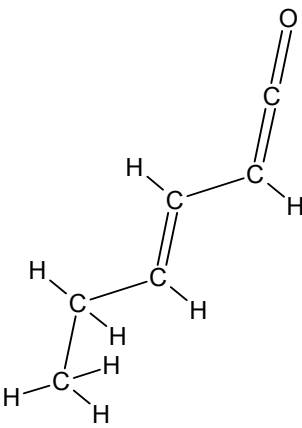
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	
	12.3	75.6	
Descrivibile come: 			
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-10.2 + 47.5	- 25 = 12.3	
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	77.2 + 69	- 70.6 = 75.6	
	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8	6.4
	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8	6.4
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8
	C <sub>d</sub> (O)(C)	10.3	-14.6
	O(H)(C <sub>d</sub> )	-37.9	29.1
	Strain Cicloesadiene	4.8	22.3
	<b>TOTALE</b>	-10.2	77.2

	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]																												
	-5.5	83.2 (quello ricavato dai calcoli risulta essere 79.9, ma per maggior precisione viene stimato un valore più ragionevole considerando la perdita di gradi di libertà rotazionali di un'opportuna struttura aperta che ciclizza, come mostrato in seguito)																												
<p>Si presume che le due forme di risonanza abbiano le stesse proprietà, in particolare la seconda è descrivibile come:</p>																														
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-28	+	47.5	-	25	=	-5.5																							
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	81.5	+	69	-	70.6	=	79.9																							
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Gruppo</th> <th><math>\Delta H_f^0(298\text{ K})</math> [kcal/mol]</th> <th><math>\Delta S_f^0(298\text{ K})</math> [cal/mol K]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C(H<sub>2</sub>)(CO)(C<sub>d</sub>)</td> <td>-3.8</td> <td>9.6 [come C-(H<sub>2</sub>)(CO)(C)]</td> </tr> <tr> <td>C<sub>d</sub>-(H)(C)</td> <td>8.6</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>C<sub>d</sub>-(H)(C)</td> <td>8.6</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>C-(C<sub>d</sub>)(C)(H)<sub>2</sub></td> <td>-4.8</td> <td>9.8</td> </tr> <tr> <td>C(H<sub>2</sub>)(CO)(C)</td> <td>-5.2</td> <td>9.6</td> </tr> <tr> <td>COC<sub>2</sub></td> <td>-31.4</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>Strain Cicloesene</td> <td>/*</td> <td>21.5</td> </tr> <tr> <td><b>TOTALE</b></td> <td><b>-28</b></td> <td><b>81.5</b></td> </tr> </tbody> </table>	Gruppo	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	C(H <sub>2</sub> )(CO)(C <sub>d</sub> )	-3.8	9.6 [come C-(H <sub>2</sub> )(CO)(C)]	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8	C(H <sub>2</sub> )(CO)(C)	-5.2	9.6	COC <sub>2</sub>	-31.4	15	Strain Cicloesene	/*	21.5	<b>TOTALE</b>	<b>-28</b>	<b>81.5</b>		
Gruppo	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]																												
C(H <sub>2</sub> )(CO)(C <sub>d</sub> )	-3.8	9.6 [come C-(H <sub>2</sub> )(CO)(C)]																												
C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8																												
C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8																												
C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8																												
C(H <sub>2</sub> )(CO)(C)	-5.2	9.6																												
COC <sub>2</sub>	-31.4	15																												
Strain Cicloesene	/*	21.5																												
<b>TOTALE</b>	<b>-28</b>	<b>81.5</b>																												
<p>*IPOTESI: non si considera l'entalpia di strain perché la presenza del C=O allarga l'angolo di legame.</p>																														

	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	32.5	95.2

Descrivibile come:  +  - n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-13.3	+	21	-	(-24.8)	=	32.5
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	93	+	68.5	-	64.5	=	97

	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	C-(H) <sub>3</sub> (C)	-10.2	30.4
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8
	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8	6.4
	C <sub>d</sub> (H)(CO)	5	8
	=C=O	-18.7	30.4
	<b>TOTALE</b>	-13.3	93

Il valore dell'entropia del radicale C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O può essere calcolato anche in modo più sofisticato:

$$1) S_f^0(C_6^*H_7O) = S_f^0(C_6H_8O) + \frac{1}{2} [S_f^0(C_3^*H_7) - S_f^0(C_3H_8)] = 93 + \frac{1}{2} (68.5 - 64.5) = 95 \text{ cal/mol}$$

(bisogna considerare la metà della differenza di entropia tra n-propile e n-propano perché questi hanno una simmetria che il composto analizzato non possiede).

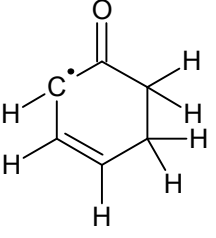
$$2) S_f^0(C_6^*H_7O) = S_f^0(C_6H_8O) + \text{contributo spin} + \text{contributo gradi libertà rotazionali} =$$

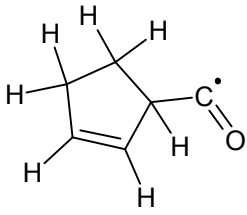
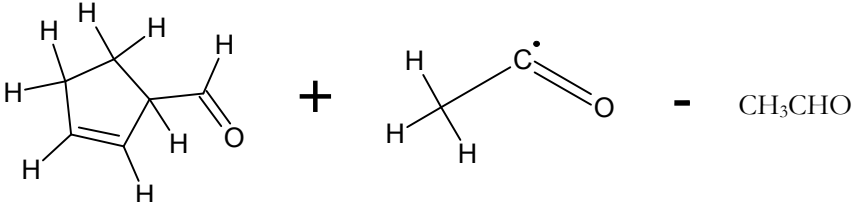
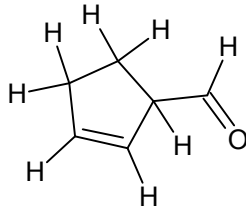
$$= S_f^0(C_6H_8O) - R \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{n-C_3^*H_7}}{\sigma_{C_3H_8}}\right) = S_f^0(C_6H_8O) - R \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{6}{9}\right) =$$

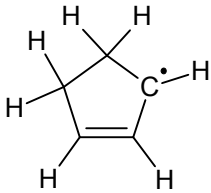
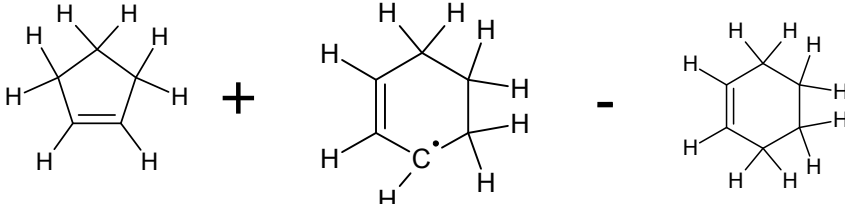
$$= 93 + 1.4 + 0.8 = 95.2 \text{ cal/mol}$$

Il valore ricavato tramite quest'ultima formula è quello che verrà utilizzato nei calcoli.



	<p>Per calcolare l'entalpia di formazione del radicale qui proposto si può considerare la perdita di entropia, legata al blocco dei gradi di libertà rotazionali (in questo caso 3), necessaria per passare dalla struttura aperta del <math>C_6^*H_7O</math> a quella ciclica:</p> $S_f^0(\text{ciclo} - C_6^*H_7O) = S_f^0(C_6^*H_7O) - 3 \cdot S_{gdr} = 95.2 - 3 \cdot 4 = 83.2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
---	--

	$\Delta H_f^0(298 K)$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298 K)$ [cal/mol K]		
	16.9	85		
Descrivibile come: 				
$\Delta H_f^0(298 K)$ [kcal/mol]	-17.4	+ (-5.4)	- (-39.7)	= 16.9
$\Delta S_f^0(298 K)$ [cal/mol K]	83.9	+ 64.3	- 63.2	= 85
	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298 K)$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298 K)$ [cal/mol K]	
	C-(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-4.9	9.4	
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8	
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8	
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8	
	C(H)(CO)(C <sub>d</sub> )(C) [C(H)(CO)(C) <sub>2</sub> ]	-1.7	-12	
	CO(H)(C)	-29.1	34.9	
	Strain Ciclopentene	5.9	25.8	
	<b>TOTALE</b>	-17.4	83.9	

	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	39.4	69.9
Descrivibile come: 		
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	8.6 + 30 - (-0.8) = 39.4	
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	69.2 + 75 - 74.3 = 69.9	

	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
CO	-26.4	27.2
CPTD	32.4	65.6

Da sottolineare che i valori stimati con il metodo dei contributi di gruppo vanno presi con senso critico, in quanto soggetti ad errore (circa  $\pm 2$  kcal/mol per l'entalpia di formazione e  $\pm 2$  cal/mol per l'entropia); in alcuni casi la valutazione effettuata tramite i dati di Benson si è discostata parecchio dal valore sperimentale fornito dagli articoli di letteratura: in tali caso si è preferito quest'ultimo, se correlato di opportune giustificazioni.

Giunti a questo punto non resta che valutare le costanti di equilibrio e quelle cinetiche delle singole reazioni coinvolte, in particolare il fattore pre-esponenziale (A) e l'energia di attivazione (E): esse sono state calcolate a partire da paragoni effettuati con reazioni simili ed abbondantemente studiate e da opportuni ragionamenti.

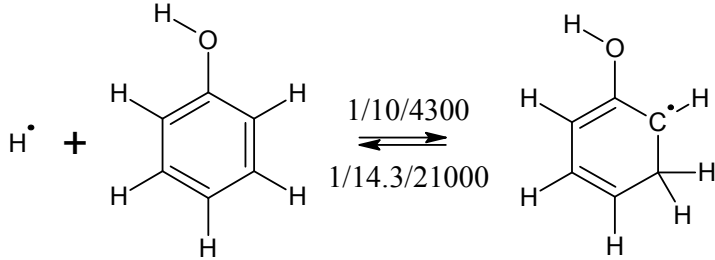
Si ricorda che la teoria (di Eyring) dello "stato di transizione" fornisce:

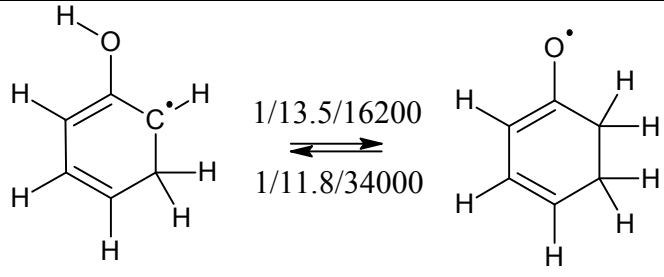
$$K_{eq}^P = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_R}{RT}\right) \Rightarrow K_{eq}^C = \left(\frac{P_{rif}}{\mathcal{RT}}\right)^{\Delta n} \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_R}{RT}\right)$$

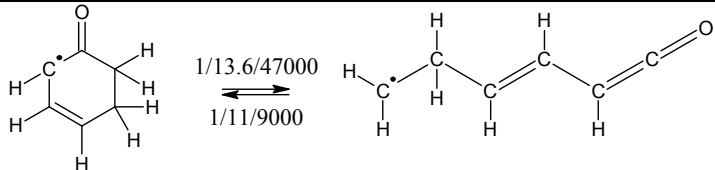
dove:



- $P_{rif} = 1 \text{ atm}$ ;
- $\mathcal{R} = 0.0821 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}}$ ;
- $\Delta n =$  variazione numero moli [mol];
- $\Delta S_R =$  entropia di reazione [cal/mol K];
- $R = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$ ;
- $\Delta H_R =$  entalpia di reazione [cal/mol];
- $T =$  temperatura di reazione [K];
- $\left(\frac{P_{rif}}{RT_{rif}}\right) \approx 10^{-1.6}$ ;

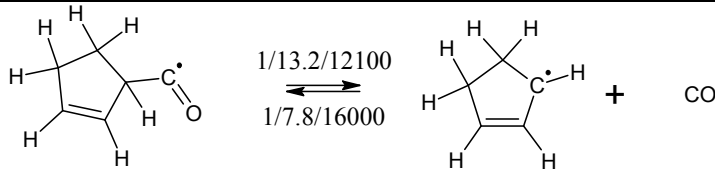
		(1)
$\Delta H_f^0(298 \text{ K})$ [kcal/mol]	52.1                  -23.1                  12.3	$\Delta H_R = -16.7 \text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298 \text{ K})$ [cal/mol K]	27.4                  75.1                  75.6	$\Delta S_R = -26.9 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,1}^P = 10^{-5.9} \exp\left(\frac{16700}{RT}\right) [l] \Rightarrow K_{eq,1}^C = (10^{-1.6})^{-1} 10^{-5.9} \exp\left(\frac{16700}{RT}\right) =$ $= 10^{-5.9+1.6} \exp\left(\frac{16700}{RT}\right) = 10^{-4.3} \exp\left(\frac{16700}{RT}\right) [l/mol]$		
$k_1^{dir} = 10^{10} \exp\left(-\frac{4300}{RT}\right) [l/mol s]$		Addizione di H <sup>•</sup> su benzene moltiplicato per 1/3, dovuto alla presenza di 2 sole posizioni utili (attacco in meta)
$K_{eq,1}^C = \frac{k_1^{dir}}{k_1^{inv}} \Rightarrow k_1^{inv} = \frac{k_1^{dir}}{K_{eq,1}^C} = 10^{14.3} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right) [1/s]$		Equilibrio termodinamico

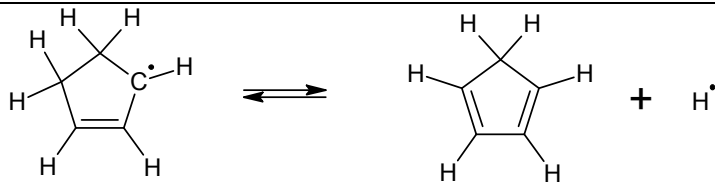
		(2)	
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	12.3	-5.5	$\Delta H_R = -17.8\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	75.6	83.2	$\Delta S_R = 7.6\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,2}^P = K_{eq,2}^C = 10^{1.7} \exp\left(\frac{17800}{RT}\right)$			
$k_2^{dir} = 10^{13.5} \exp\left(-\frac{16200}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → dal fattore di rotazione universale si sottrae il contributo di una semirotaazione bloccata (l'ossigeno ruota poco) e si considerano 2 possibili posizioni di attacco:</p> $A = 2 \cdot \left[ \frac{10^{13.6}}{\exp\left(\frac{1}{2}\left(\frac{4}{R}\right)\right)} \right] =$ $= 2 \cdot \left[ \frac{10^{13.6}}{10^{\frac{1}{2}\left(\frac{4}{R2.3}\right)}} \right] =$ $= 10^{0.3} \cdot [10^{13.6-0.4}] = 10^{13.5} [1/s]$	
		E → Equilibrio termodinamico	
$K_2^{inv} = 10^{11.8} \exp\left(-\frac{34000}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → Equilibrio termodinamico</p> <p>E → Somma dell'energia di estrazione di un radicale ossigeno (8 kcal/mol) e di quella necessaria per la formazione di un ciclo ossigenato a 4 centri (26 kcal/mol):</p> $E = 8 + 26 = 34\text{ kcal/mol}$	

		(3)
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-5.5                      32.5	$\Delta H_R = 38\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	83.2                      95.2	$\Delta S_R = 12\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,3}^P = K_{eq,3}^C = 10^{2.6} \exp\left(-\frac{38000}{RT}\right)$		
$k_3^{inv} = 10^{11} \exp\left(-\frac{9000}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → dal fattore di rotazione universale si sottrae il contributo di 3 gradi di libertà rotazionali bloccati:</p> $A = 10^{13.6} / \exp\left(3\left(\frac{4}{R}\right)\right) = 10^{13.6} / 10^{3\left(\frac{4}{R2.3}\right)} =$ $= 10^{0.3} \cdot [10^{13.6-2.6}] = 10^{11} [1/s]$ <p>E → Somma dell'energia di addizione di un radicale saturo su un'olefina (7.6 kcal/mol) e dell'energia di strain necessaria a formare un anello a 6 centri (1.4 kcal/mol):</p> $E = 7.6 + 1.4 = 9\text{ kcal/mol}$
$K_{eq,3}^C = \frac{k_3^{dir}}{k_3^{inv}} \Rightarrow k_3^{dir} = k_3^{inv} K_{eq,3}^C = 10^{13.6} \exp\left(-\frac{47000}{RT}\right) [1/s]$		Equilibrio termodinamico



			(4)
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	32.5	16.9	$\Delta H_R = -15.6\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	95.2	85	$\Delta S_R = -10.2\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,4}^P = K_{eq,4}^C = 10^{-2.2} \exp\left(\frac{15600}{RT}\right)$			
$k_4^{dir} = 10^{11} \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → dal fattore di rotazione universale si sottrae il contributo di 3 gradi di libertà rotazionali bloccati:</p> $A = \frac{10^{13.6}}{\exp\left(3\left(\frac{4}{R}\right)\right)} = \frac{10^{13.6}}{10^{3\left(\frac{4}{R2.3}\right)}} = 10^{0.3} \cdot [10^{13.6-2.6}] = 10^{11} [1/s]$	
		<p>E → Somma dell'energia di addizione di un radicale saturo su un'olefina (7 - 8 kcal/mol) e dell'energia di strain necessaria a formare un anello a 5 centri (5.9 kcal/mol):</p> $E = 8 + 5.9 \approx 14\text{ kcal/mol}$	
$K_{eq,4}^C = \frac{k_4^{dir}}{k_4^{inv}} \Rightarrow k_4^{inv} = \frac{k_4^{dir}}{K_{eq,4}^C} = 10^{13.2} \exp\left(-\frac{29600}{RT}\right) [1/s]$			<p>Equilibrio termodinamico</p> <p>NOTA: l'apertura di cicli è caratterizzata mediamente da <math>A = 10^{13.6} 1/s</math> e da <math>E = 30\text{ kcal/mol}</math> → la stima proposta è ragionevole</p>

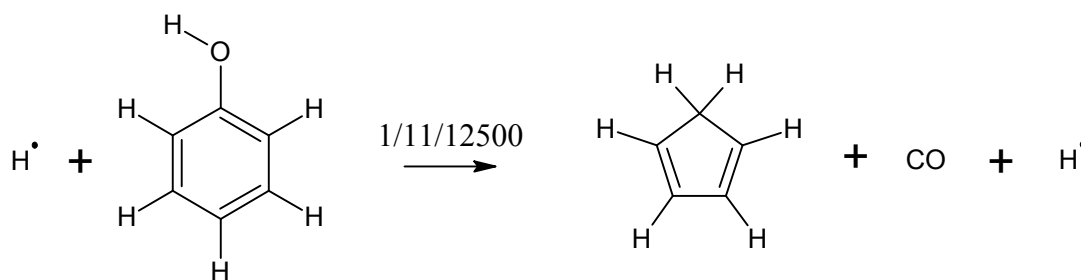
		(5)		
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	16.9	39.4	-26.4	$\Delta H_R = -3.9\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	85	69.9	47.2	$\Delta S_R = 32.1\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,5}^P = 10^7 \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) [l] \Rightarrow K_{eq,5}^C = (10^{-1.6})^1 10^7 \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) = 10^{7-1.6} \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) =$ $= 10^{5.4} \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) [\text{mol/l}]$				
$k_5^{inv} = 10^{7.8} \exp\left(-\frac{16000}{RT}\right) [l/\text{mol s}]$		<p>A <math>\rightarrow</math> addizione radicale su etilene (<math>2 \cdot 10^{7.8} l/\text{mol s}</math>), ma con una sola posizione disponibile (quella del C, perché O non rompe il legame):</p> $A = 2 \cdot 10^{7.8} / 2 = 10^{7.8} l/\text{mol s}$		
		<p>E <math>\rightarrow</math> Somma dell'energia di addizione del radicale su un carbonio olefinico (8 kcal/mol) + 2/3 della risonanza persa (circa 8000 kcal/mol) [principio ripartizione]:</p> $E = 8 + 8 = 16\text{ kcal/mol}$		
$K_{eq,5}^C = \frac{k_5^{dir}}{k_5^{inv}} \Rightarrow k_5^{dir} = k_5^{inv} K_{eq,5}^C = 10^{13.2} \exp\left(-\frac{12100}{RT}\right) [1/s]$				Equilibrio termodinamico

		(6)	
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	39.4	32.4      52.1	$\Delta H_R = 45.1\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	69.9	65.6      27.4	$\Delta S_R = 23.1\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,6}^P = 10^{5.1} \exp\left(-\frac{45100}{RT}\right) [l] \Rightarrow K_{eq,6}^C = (10^{-1.6})^1 10^{5.1} \exp\left(-\frac{45100}{RT}\right) =$ $= 10^{5.1-1.6} \exp\left(-\frac{45100}{RT}\right) = 10^{3.5} \exp\left(-\frac{45100}{RT}\right) [mol/l]$			
Il radicale si considera come decomposto istantaneamente: non è quindi necessario svolgere i calcoli per la valutazione delle costanti cinetiche			

Per non dover considerare tutti i radicali presenti nel cammino di reazione proposto si può scrivere una pseudo-reazione in cui i reagenti si trasformano direttamente nei prodotti; a tale scopo bisogna analizzare tutte le velocità di reazione coinvolte ed individuare lo stadio lento. Gli eventuali stadi ad esso precedenti saranno considerati all'equilibrio, mentre quelli successivi non interverranno nella determinazione del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione: nelle condizioni tipiche di pirolisi (700 – 1000 K, 1 atm) lo stadio lento è rappresentato dalla reazione 3 di apertura dell'anello: non essendo né il primo né l'ultimo del cammino proposto, non è possibile calcolare la costante cinetica della sua inversa per semplice equilibrio termodinamico.

$$k_{reazione} = K_{eq,1}^C K_{eq,2}^C K_3^{dir} = 10^{-4.3} \exp\left(\frac{16700}{RT}\right) 10^{1.7} \exp\left(\frac{17800}{RT}\right) 10^{13.6} \exp\left(-\frac{47000}{RT}\right) =$$

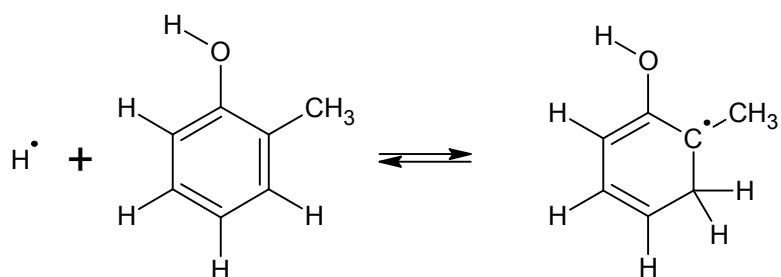
$$= 10^{11} \exp\left(-\frac{12500}{RT}\right) [l/mol\ s]$$



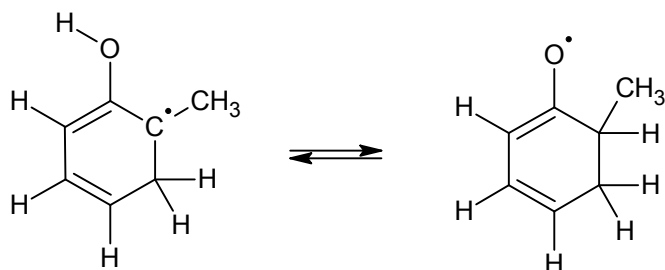
## 2.4.2 Reazione di addizione del radicale idrogeno su orto-cresolo in posizione meta

L'addizione di H<sup>•</sup> su orto-cresolo in posizione meta è una reazione non elementare attraverso la quale è possibile ad esempio la produzione di CO e metilciclopentadiene (MCPTD). Naturalmente sono possibili differenti destini per i diversi intermedi coinvolti, ma la via che porta ai prodotti citati precedentemente risulta una delle più interessanti.

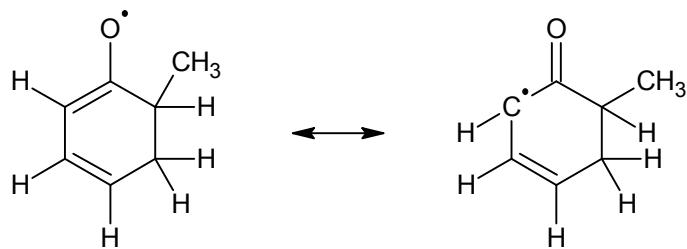
1. Innanzitutto si ha l'addizione in posizione meta del radicale idrogeno



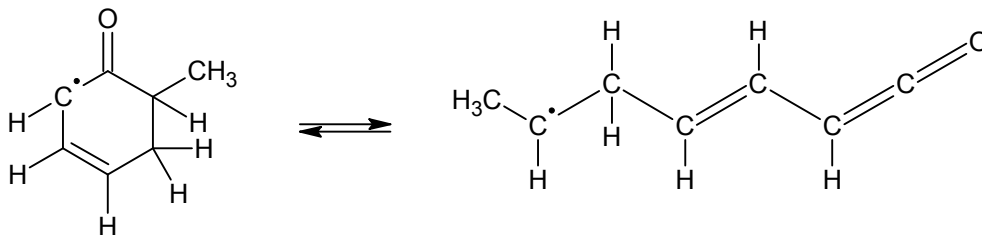
2. Segue l'estrazione da parte del radicale dell'idrogeno dell'idrossile



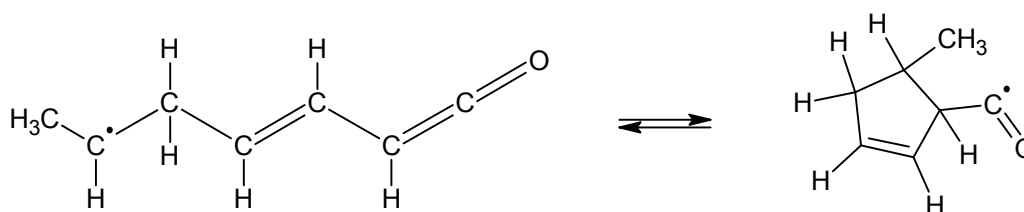
3. Il nuovo radicale ha differenti forme di risonanza, nel caso in esame quella su cui porre la maggiore attenzione risulta essere quella che possiede un gruppo carbonilico



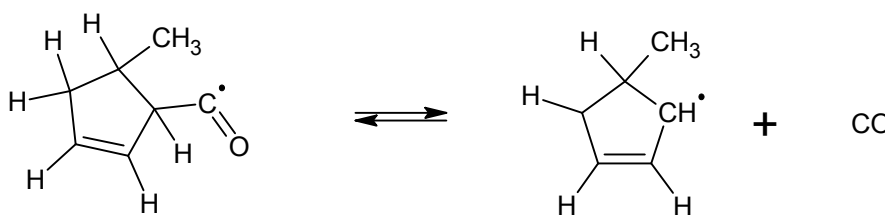
4. La reazione successiva porta all'apertura dell'anello



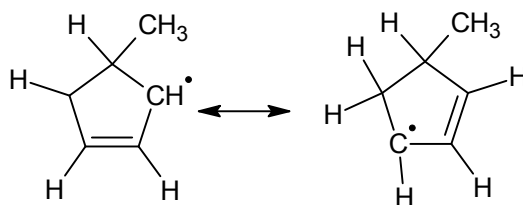
5. Che si richiude in seguito per formare un intermedio con un anello a 5



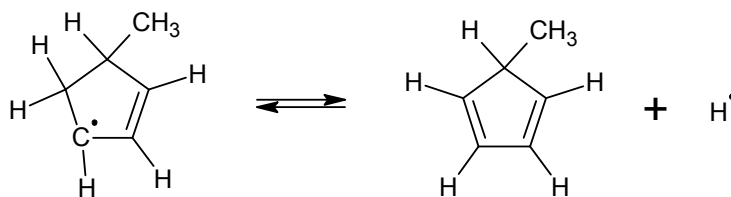
6. L'espulsione di monossido di carbonio lascia un radicale metilciclopenten-3-ile



7. Una delle forme di risonanza dell'intermedio precedente è



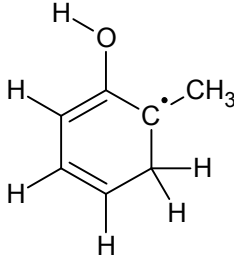
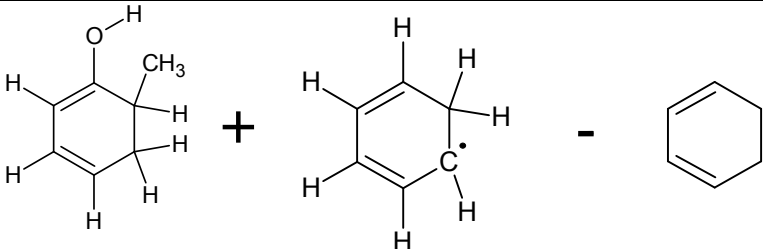
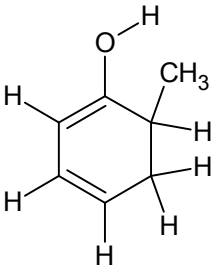
8. La quale per eliminazione di un radicale idrogeno permette in fine la produzione di MCPTD

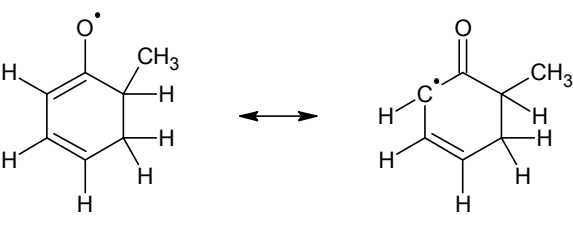
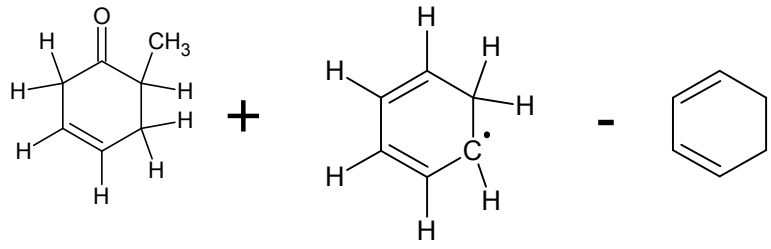
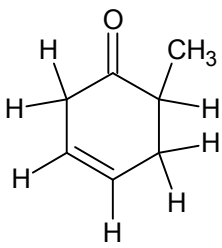


Anche in questo caso H, venendo ripristinato al termine del cammino di reazioni, svolge un ruolo comparabile a quello di un catalizzatore.

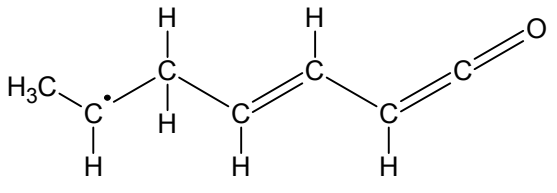
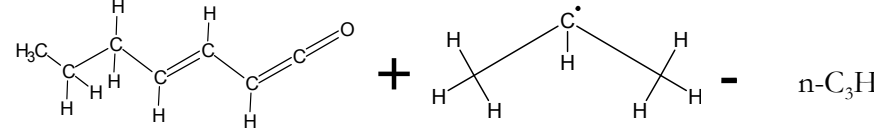
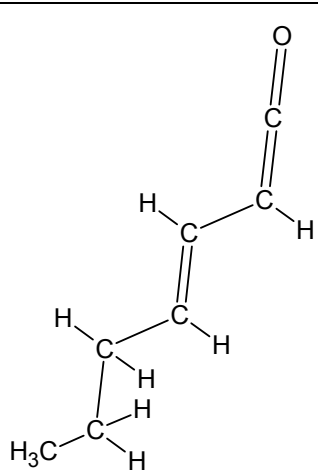
Si passa alla stima delle proprietà termodinamiche (entalpia ed entropia di formazione) delle specie, molecolari e radicaliche, coinvolte.

	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
H	52.1	27.4
Ortocresolo	-30.8 (contributi di gruppo, coincide con quella presente su CRC Handbook of Chemistry and Physics)	84

	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	
	5.4		84.5	
Descrivibile come:				
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-17.1	+	47.5	- 25 = 5.4
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	86.1	+	69	- 70.6 = 84.5
	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	
	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8	6.4	
	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8	6.4	
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8	
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8	
	C-(C <sub>d</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-1.5	-11.7	
	C-(H) <sub>3</sub> (C)	-10.2	30.4	
	C <sub>d</sub> (O)(C)	10.3	-14.6	
	O(H)(C <sub>d</sub> )	-37.9	29.1	
	Strain Cicloesadiene	4.8	22.3	
	<b>TOTALE</b>	-17.1	86.1	

		$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]				
		-12.2	90.4 (quello ricavato dai calcoli risulta essere 88.7, ma per maggior precisione viene stimato un valore più ragionevole considerando la perdita di gradi di libertà rotazionali di un'opportuna struttura aperta che ciclizza, come mostrato in seguito)				
<p>Si presume che le due forme di risonanza abbiano le stesse proprietà, in particolare la seconda è descrivibile come:</p>							
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-34.7	+	47.5	-	25	=	-12.2
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	90.3	+	69	-	70.6	=	88.7
	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]				
	C-(H <sub>2</sub> )(CO)(C <sub>d</sub> )	-3.8	9.6 [come C-(H <sub>2</sub> )(CO)(C)]				
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8				
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8				
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8				
	C(H)(CO)(C <sub>2</sub> )	-1.7	-12				
	C-(H) <sub>3</sub> (C)	-10.2	30.4				
	COC <sub>2</sub>	-31.4	15				
	Strain Cicloesene	/*	21.5				
	<b>TOTALE</b>	-34.7	90.3				
<p>*IPOTESI: non si considera l'entalpia di strain perché la presenza del C=O allarga l'angolo di legame.</p>							

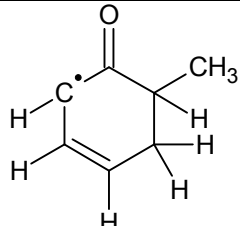


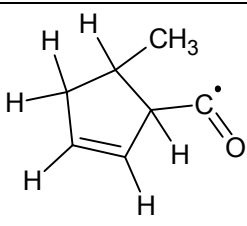
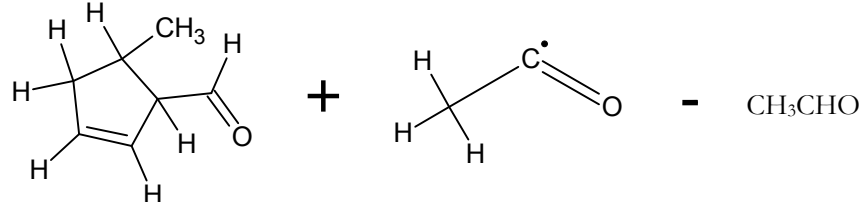
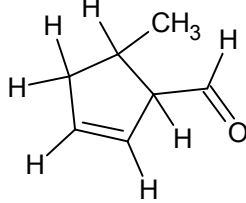
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	
	24.2		102.4	
Descrivibile come: 				
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-18.2	+	17.6	- (-24.8) = 24.2
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	102.4	+	66.7	- 64.5 = 104.6
	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	
	C-(H) <sub>3</sub> (C)	-10.2	30.4	
	C-(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-4.9	9.4	
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8	9.8	
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6	8	
	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	6.8	6.4	
	C <sub>d</sub> (H)(CO)	5	8	
	=C=O	-18.7	30.4	
	<b>TOTALE</b>	-18.2	102.4	

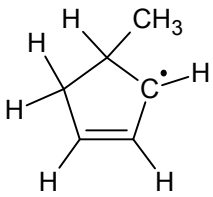
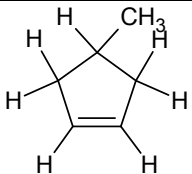
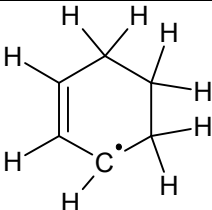
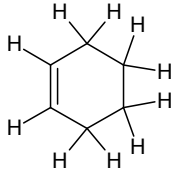
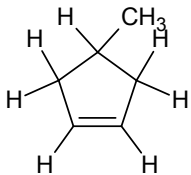
Il valore dell'entropia del radicale  $C_6^*H_7O$  può essere calcolato anche in modo più sofisticato:

$$\begin{aligned}
 S_f^0(C_7^*H_9O) &= S_f^0(C_7H_{10}O) + \text{contributo spin} + \text{contributo gradi libertà rotazionali} = \\
 &= S_f^0(C_7H_{10}O) - R \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{i-C_3^*H_7}}{\sigma_{C_3H_8}}\right) = S_f^0(C_7H_8O) - R \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{18}{9}\right) = \\
 &= 102.4 + 1.4 - 1.4 = 102.4 \text{ cal/mol}
 \end{aligned}$$

Il valore ricavato tramite quest'ultima formula è quello che verrà utilizzato nei calcoli.

	<p>Per calcolare l'entalpia di formazione del radicale qui proposto si può considerare la perdita di entropia, legata al blocco dei gradi di libertà rotazionali (in questo caso 3), necessaria per passare dalla struttura aperta del <math>C_7^*H_9O</math> a quella ciclica:</p> $S_f^0(\text{ciclo} - C_6^*H_7O) = S_f^0(C_6^*H_7O) - 3 \cdot S_{gdr} = 102.4 - 3 \cdot 4 = 90.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
---	---

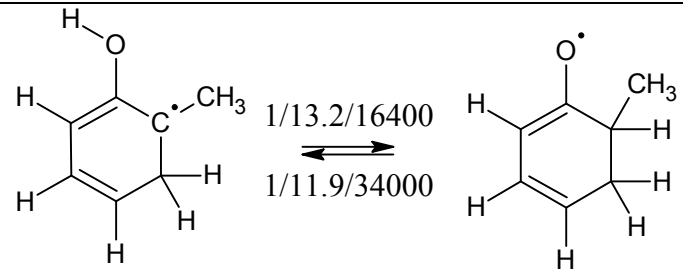
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]				
	9.7		93.9				
Descrivibile come: 							
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-24.6	+	(-5.4)	-	(-39.7)	=	9.7
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	92.8	+	64.3	-	63.2	=	93.9
	<b>Gruppo</b>	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]			
	C-(H) <sub>3</sub> (C)	-10.2		30.4			
	C-(H)(C) <sub>3</sub>	-1.9		-12.1			
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-4.8		9.8			
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6		8			
	C <sub>d</sub> -(H)(C)	8.6		8			
	C(H)(CO)(C <sub>d</sub> )(C) [C(H)(CO)(C) <sub>2</sub> ]	-1.7		-12			
	CO(H)(C)	-29.1		34.9			
	Strain Ciclopentene	5.9		25.8			
	<b>TOTALE</b>	-24.6		92.8			

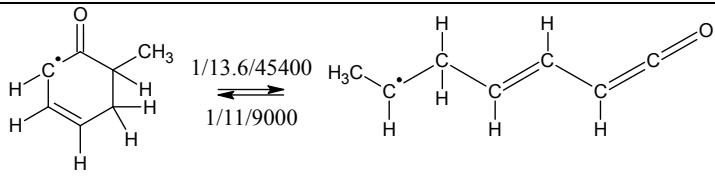
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]		
	32.2		84.4		
Descrivibile come:		+		-	
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	1.4	+	30	-	(-0.8) = 32.2
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	79.7	+	75	-	74.3 = 80.4
	<b>Gruppo</b>		$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]		$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
	C-(H) <sub>3</sub> (C)		-10.2		30.4
	C-(H)(C) <sub>3</sub>		-1.9		-12.1
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>		-4.8		9.8
	C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>		-4.8		9.8
	C <sub>d</sub> -(H)(C)		8.6		8
	C <sub>d</sub> -(H)(C)		8.6		8
	Strain Ciclopentene		5.9		25.8
	<b>TOTALE</b>		1.4		79.9

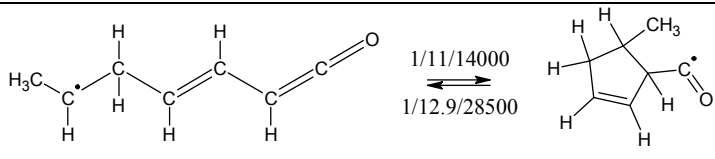
	$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]
CO	52.1	27.4
MCPTD	25.6	75.9

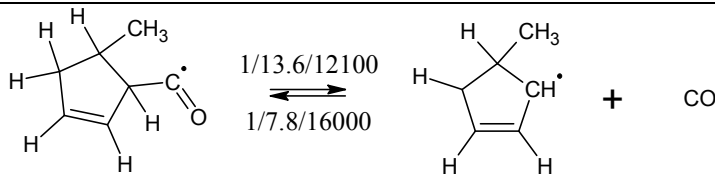
Si passa alla valutazione delle costanti di equilibrio e di quelle cinetiche.

$\text{H}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightleftharpoons[1/14.3/20200]{1/10/4300} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$		(1)	
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	52.1      -30.8	5.4	$\Delta H_R = -15.9\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	27.4      84	84.5	$\Delta S_R = -26.9\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,1}^P = 10^{-5.9} \exp\left(\frac{15900}{RT}\right) [l] \Rightarrow K_{eq,1}^C = (10^{-1.6})^{-1} 10^{-5.9} \exp\left(\frac{15900}{RT}\right) =$ $= 10^{-5.9+1.6} \exp\left(\frac{15900}{RT}\right) = 10^{-4.3} \exp\left(\frac{15900}{RT}\right) [l/mol]$			
$k_1^{dir} = 10^{10} \exp\left(-\frac{4300}{RT}\right) [l/mol\ s]$		Addizione di H su benzene moltiplicato per $\frac{1}{3}$ , dovuto alla presenza di 2 sole posizioni utili (attacco in meta)	
$K_{eq,1}^C = \frac{k_1^{dir}}{k_1^{inv}} \Rightarrow k_1^{inv} = \frac{k_1^{dir}}{K_{eq,1}^C} = 10^{14.3} \exp\left(-\frac{20200}{RT}\right) [1/s]$			Equilibrio termodinamico

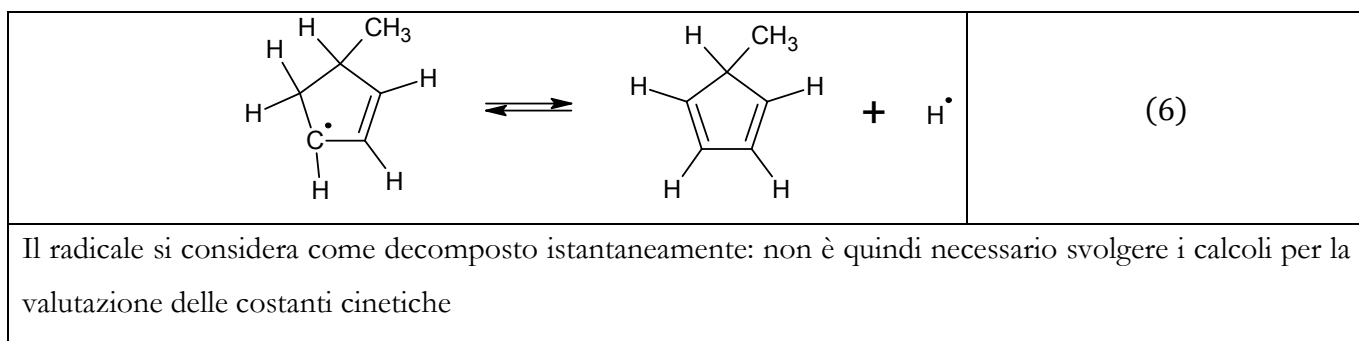
		(2)
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	5.4                      -12.2	$\Delta H_R = -17.6\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	84.5                      90.4	$\Delta S_R = 5.9\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,2}^P = K_{eq,2}^C = 10^{1.3} \exp\left(\frac{17600}{RT}\right)$		
$k_2^{dir} = 10^{13.2} \exp\left(-\frac{16400}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → dal fattore di rotazione universale si sottrae il contributo di una semirotazione bloccata (l'ossigeno ruota poco) e si considerano 1 possibile posizione di attacco:</p> $A = 10^{13.6} / \exp\left(\frac{1}{2}\left(\frac{4}{R}\right)\right) = 10^{13.6} / 10^{\frac{1}{2}\left(\frac{4}{R2.3}\right)} = 10^{13.6-0.4} = 10^{13.2} [1/s]$
		E → Equilibrio termodinamico
$K_2^{inv} = 10^{11.9} \exp\left(-\frac{34000}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → Equilibrio termodinamico</p> <p>E → Somma dell'energia di estrazione di un radicale ossigeno (8 kcal/mol) e di quella necessaria per la formazione di un ciclo ossigenato a 4 centri (26 kcal/mol):</p> $E = 8 + 26 = 34\text{ kcal/mol}$

		(3)
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	-12.2                      24.2	$\Delta H_R = 36.4\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	90.4                      102.4	$\Delta S_R = 12\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,3}^P = K_{eq,3}^C = 10^{2.6} \exp\left(-\frac{36400}{RT}\right)$		
$k_3^{inv} = 10^{11} \exp\left(-\frac{9000}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → dal fattore di rotazione universale si sottrae il contributo di 3 gradi di libertà rotazionali bloccati:</p> $A = \frac{10^{13.6}}{\exp\left(3\left(\frac{4}{R}\right)\right)} = \frac{10^{13.6}}{10^{3\left(\frac{4}{R2.3}\right)}} = 10^{0.3} \cdot [10^{13.6-2.6}] = 10^{11} [1/s]$
		<p>E → Somma dell'energia di addizione di un radicale saturo su un'olefina (7.6 kcal/mol) e dell'energia di strain necessaria a formare un anello a 6 centri (1.4 kcal/mol):</p> $E = 7.6 + 1.4 = 9\text{ kcal/mol}$
$K_{eq,3}^C = \frac{k_3^{dir}}{k_3^{inv}} \Rightarrow k_3^{dir} = k_3^{inv} K_{eq,3}^C = 10^{13.6} \exp\left(-\frac{45400}{RT}\right) [1/s]$		Equilibrio termodinamico

		(4)	
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	24.2	9.7	$\Delta H_R = -14.5\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	102.4	93.9	$\Delta S_R = -8.5\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,4}^P = K_{eq,4}^C = 10^{-1.9} \exp\left(\frac{14500}{RT}\right)$			
$k_4^{dir} = 10^{11} \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) [1/s]$		<p>A → dal fattore di rotazione universale si sottrae il contributo di 3 gradi di libertà rotazionali bloccati:</p> $A = \frac{10^{13.6}}{\exp\left(3\left(\frac{4}{R}\right)\right)} = \frac{10^{13.6}}{10^{3\left(\frac{4}{R2.3}\right)}} = 10^{0.3} \cdot [10^{13.6-2.6}] = 10^{11} [1/s]$	
		<p>E → Somma dell'energia di addizione di un radicale saturo su un'olefina (7 - 8 kcal/mol) e dell'energia di strain necessaria a formare un anello a 5 centri (5.9 kcal/mol):</p> $E = 8 + 5.9 \approx 14\text{ kcal/mol}$	
$K_{eq,4}^C = \frac{k_4^{dir}}{k_4^{inv}} \Rightarrow k_4^{inv} = \frac{k_4^{dir}}{K_{eq,4}^C} = 10^{12.9} \exp\left(-\frac{28500}{RT}\right) [1/s]$		Equilibrio termodinamico	

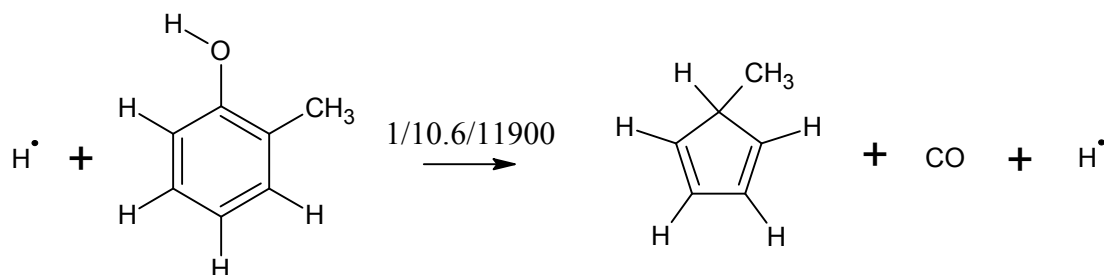
				(5)
$\Delta H_f^0(298\text{ K})$ [kcal/mol]	9.7	32.2	-26.4	$\Delta H_R = -3.9\text{ kcal/mol}$
$\Delta S_f^0(298\text{ K})$ [cal/mol K]	93.9	80.4	47.2	$\Delta S_R = 33.7\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$
$K_{eq,5}^P = 10^{7.4} \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) [l] \Rightarrow K_{eq,5}^C = (10^{-1.6})^1 10^{7.4} \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) = 10^{7.4-1.6} \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) = 10^{5.8} \exp\left(\frac{3900}{RT}\right) [mol/l]$				
$k_5^{inv} = 10^{7.8} \exp\left(-\frac{16000}{RT}\right) [l/mol\ s]$		<p>A <math>\rightarrow</math> addizione radicale su etilene (<math>2 \cdot 10^{7.8}\text{ l/mol s}</math>), ma con una sola posizione disponibile (quella del C, perché O non rompe il legame):</p> $A = 2 \cdot 10^{7.8} / 2 = 10^{7.8}\text{ l/mol s}$		
		<p>E <math>\rightarrow</math> Somma dell'energia di addizione del radicale su un carbonio olefinico (8 kcal/mol) + 2/3 della risonanza persa (circa 8000 kcal/mol) [principio ripartizione]:</p> $E = 8 + 8 = 16\text{ kcal/mol}$		
$K_{eq,5}^C = \frac{k_5^{dir}}{k_5^{inv}} \Rightarrow k_5^{dir} = k_5^{inv} K_{eq,5}^C = 10^{13.6} \exp\left(-\frac{12100}{RT}\right) [1/s]$				Equilibrio termodinamico





Per non dover considerare tutti i radicali presenti nel cammino di reazione proposto si può scrivere una pseudo-reazione in cui i reagenti si trasformano direttamente nei prodotti: nelle condizioni tipiche di pirolisi (700 – 1000 K, 1 atm) lo stadio lento è rappresentato dalla reazione 3 di apertura dell'anello.

$$\begin{aligned}
 k_{\text{reazione}} &= K_{eq,1}^C K_{eq,2}^C K_3^{dir} = 10^{-4.3} \exp\left(\frac{15900}{RT}\right) 10^{1.3} \exp\left(\frac{17600}{RT}\right) 10^{13.6} \exp\left(-\frac{45400}{RT}\right) = \\
 &= 10^{10.6} \exp\left(-\frac{11900}{RT}\right) \text{ [l/mol s]}
 \end{aligned}$$



### 2.4.3 Reazione di decomposizione del radicale ciclopentadienile

Nel corso del lavoro di tesi si è studiato anche il meccanismo di decomposizione del radicale ciclopentadienile, rappresentato in Figura 29. Anche in questo caso sono state messe in pratica le metodologie presentate in precedenza per il calcolo delle proprietà termodinamiche delle molecole coinvolte, riassunte nel seguente schema.

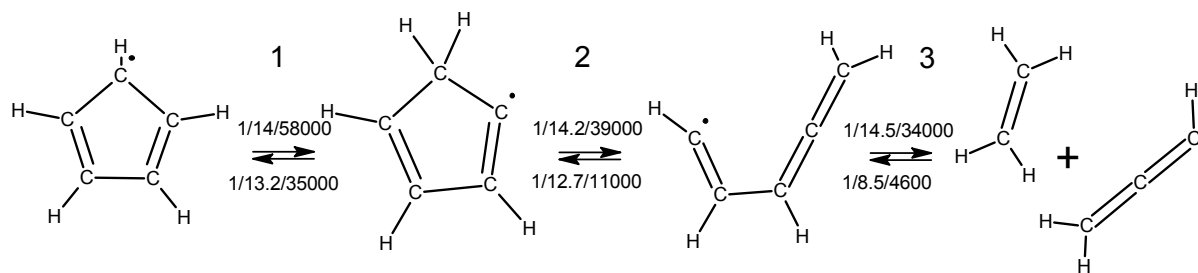
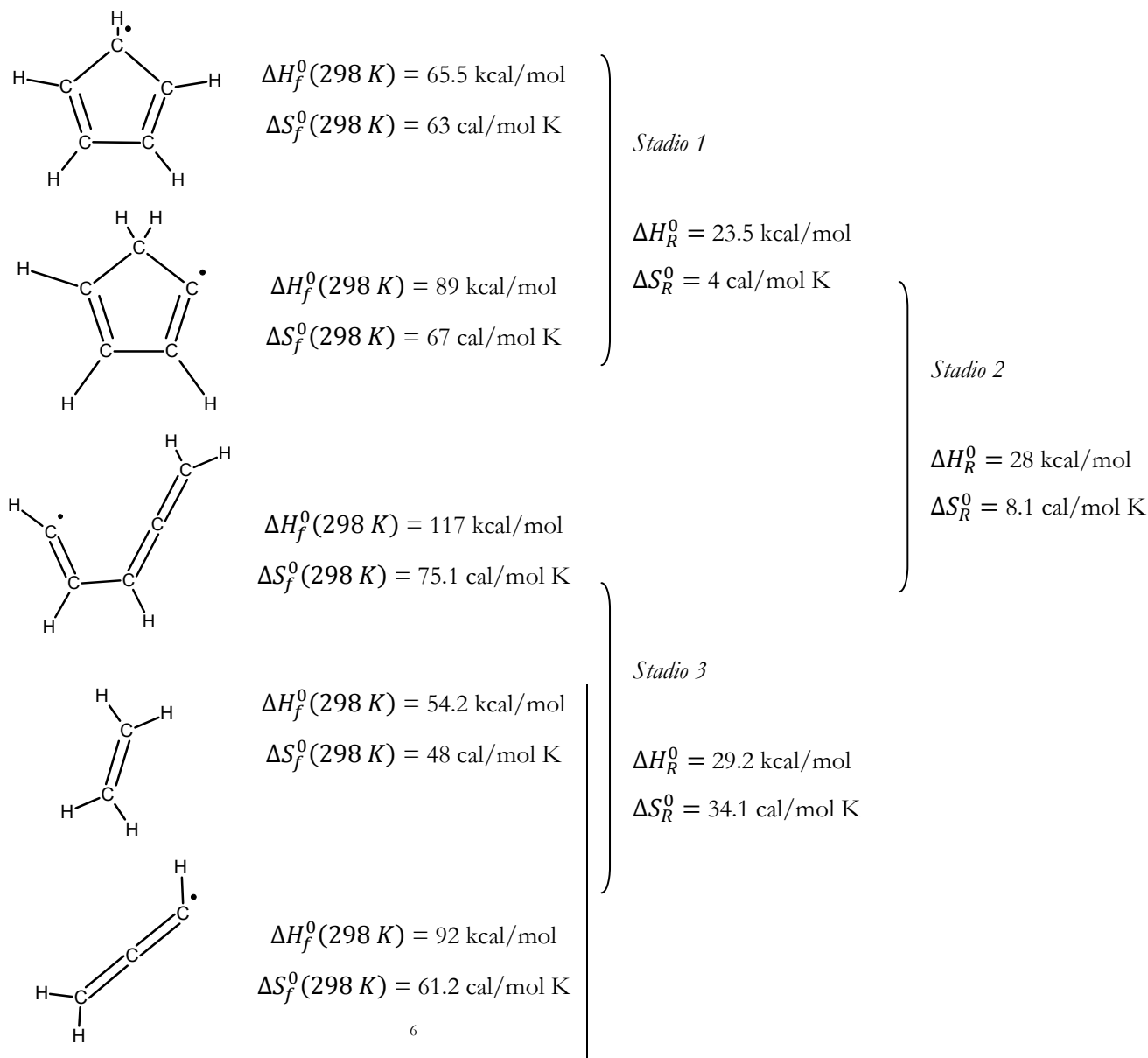


Figura 29. Cammino di reazione: decomposizione del radicale ciclopentadienile



<sup>6</sup> Radicale propargile: esiste in due forme che risuonano, ovvero quella rappresentata sopra, sfavorita termodinamicamente, e la forma che presenta un triplo legame,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2^\bullet$ , piú favorita grazie all'instaurarsi di una risonanza. Si è dunque scelto un valore, indicato nello schema, intermedio tra le proprietà dei due per caratterizzare lo stato di transizione all'atto della formazione.

Considerazioni cinetiche analoghe a quelle mostrate negli esempi precedenti ci hanno permesso di identificare il terzo come stadio lento, portandoci a stimare la costante cinetica della decomposizione del ciclopentadienile:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{reazione}} &= K_{eq,1}^C K_{eq,2}^C K_3^{dir} = \\
 &= 10^{0.8} \exp\left(-\frac{23500}{RT}\right) 10^{1.5} \exp\left(-\frac{28000}{RT}\right) 10^{14.5} \exp\left(-\frac{34000}{RT}\right) \cong \\
 &\cong 10^{17} \exp\left(-\frac{85000}{RT}\right) \text{ [l/mol s]}
 \end{aligned}$$

## 2.5 Conclusioni

I risultati ottenuti sono una stima iniziale dell'ordine di grandezza di valori che potranno essere raffinati (entro limiti ragionevoli) per confronto con dati sperimentali reperibili in letteratura (questi possono essere direttamente fattori pre-esponenziali ed energie di attivazione, proposti dai vari autori, che curve di prodotti di pirolisi a diversi tempi di residenza, in tal caso è necessario integrare l'intero schema cinetico, nelle condizioni fornite, e raffrontare gli andamenti delle concentrazioni delle specie formatesi) al fine di ottenere una cinetica il più possibile generalizzata ed in grado di descrivere in maniera ottimale diversi sistemi reagenti di tipo pirolitico.

Se i criteri utilizzati per costruire le costanti cinetiche sono fondati su basi intrinsecamente coerenti, essi sono estrapolabili su reazioni analoghe (della stessa classe di quella di partenza) e costituiscono perciò un formidabile strumento di espansione dello schema cinetico.



## CAPITOLO 3

### IL MODELLO MATEMATICO E LA SUA IMPLEMENTAZIONE

#### 3.1 Formulazione matematica del problema

Nel presente lavoro di tesi si vuole fornire e valutare un modello per la *fast pyrolysis* di anisolo e fenolo in un reattore di tipo plug-flow, o in modo equivalente in un reattore batch, assunto per semplicità isotermo o a profilo di temperatura assegnato. Nel momento in cui fosse d'interesse poter simulare il comportamento di un reattore differente (e.g. di tipo a letto fluidizzato), le costanti fornite dallo schema cinetico saranno inserite in equazioni di bilancio differenti e più articolate.

Il modello deve essere il più versatile possibile per poter eseguire, su di esso, tutti gli accorgimento che risultano essere necessari, nel modo più agevole.

Per un sistema plug-flow e isotermo (o a profilo di temperatura assegnato), l'andamento della concentrazione dei componenti, funzione del tempo di residenza, è dato dal sistema di equazioni differenziali:

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{h=1}^{NR} v_{kh} R_h \quad 1.$$

$$\frac{dCR_i}{dt} = \sum_{h=1}^{NR} v_{ih} R_h \quad 2.$$

dove:

$C_k$  concentrazione delle specie molecolare k-esima;

$CR_i$  concentrazione della specie radicalica i-esima;

$v_{kh}$  coefficiente stechiometrico della specie molecolare k-esima nella h-esima reazione;

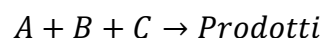
$v_{ih}$  coefficiente stechiometrico della specie radicalica i-esima nella h-esima reazione;

$R_h$  velocità della h-esima reazione.



Il metodo utilizzato è lo stesso proposto da Dente et al.<sup>7</sup>

Supponendo una generica stechiometria per la h-esima reazione,



la velocità di reazione  $R_h$  - secondo l'ipotesi che la reazione sia cineticamente semplice - assume la seguente forma:

$$R_h = k_h C_A C_B C_C$$

dove la costante cinetica  $k_h$  è espressa nella forma di Arrhenius:  $k_h = A \exp\left(\frac{-E_{att}}{RT}\right)$ .

Il sistema, in questa forma, risulterebbe *stiff*, dovendo rappresentare la soluzione di equazioni con termini di ordini di grandezza molto diversi, ovvero da un lato equazioni descriventi la variazione nel tempo della concentrazione delle specie molecolari, tendenzialmente più lente di quelle rappresentanti l'evoluzione dei radicali. Questo problema è stato aggirato modificando la formulazione del bilancio per le specie radicaliche, imponendo la condizione di stazionarietà della concentrazione delle stesse:

$$\frac{dCR_i}{dt} = 0 \quad 3.$$

Infatti, come è stato dimostrato da Blakemore e Corcoran, l'intervallo di tempo necessario per ottenere la sostanziale stazionarietà dei radicali è una frazione molto piccola del tempo necessario ad ottenere una sensibile evoluzione del sistema rimanente. In sostanza la velocità con cui si forma il radicale è tanto prossima alla velocità con cui scompare da rendere valida l'ipotesi di stazionarietà. Tale ipotesi è stata verificata a posteriori, dallo studio dei risultati delle simulazioni effettuate.

Il sistema di equazioni algebriche non lineari che si ottiene per le specie radicaliche viene riscritto, per semplicità:

$$CR_i = \frac{A_i + \sum_{j=1}^{N_{rad}} B_{ij} CR_j}{D_i + \sum_{j=1}^{N_{rad}} E_{ij} CR_j} \quad i = 1 \dots N_{rad} \quad 4.$$

<sup>7</sup> Dente, M., E. Ranzi, G. Antolini, and F. Losco; Study of a theoretical model for simulating the thermal cracking of hydrocarbon mixtures.



Il numeratore della precedente equazione rappresenta la velocità di formazione dell'*i*-esimo radicale. I termini che lo compongono sono:

- $A_i$ , velocità di reazione degli *inizi* in cui viene generata la *i*-esima specie radicalica;
- $B_{ij}CR_j$ , velocità della generica reazione in cui viene generata la *i*-esima specie radicalica che vede come reagente la *j*-esima specie radicalica. Nel produrre la costante  $B_{ij}$  intervengono *isomerizzazioni*, *β-scissioni*, *addizioni* ed *estrazioni*.

Il denominatore invece descrive la velocità di scomparsa dell'*i*-esimo radicale. I termini che lo compongono sono:

- $D_i$ , velocità cumulata delle reazioni in cui viene consumata, in quanto reagente, la *i*-esima specie radicalica. A questo termine contribuiscono *isomerizzazioni*, *β-scissioni*, *addizioni* ed *estrazioni*;
- $E_{ij}CR_j$ , velocità di consumo della *i*-esima specie radicalica a seguito di reazioni di *terminazione* e *dismutazione* con la specie radicalica *j*-esima.

L'equazione precedente può essere resa più compatta sintetizzando i termini contenenti  $E_{ij}$  e  $B_{ij}$ :

$$B_i = \sum_{j=1}^{Nrad} B_{ij}CR_j \quad i = 1 \dots Nrad \quad 5.$$

$$E_i = \sum_{j=1}^{Nrad} E_{ij}CR_j \quad i = 1 \dots Nrad \quad 6.$$

L'equazione (4.) riscritta risulta dunque:

$$CR_i = \frac{A_i + B_i}{D_i + E_i} \quad i = 1 \dots Nrad \quad 7.$$

La concentrazione delle specie radicaliche viene ricavata dalla risoluzione del precedente sistema algebrico per via iterativa.

Viene inoltre introdotto un fattore di accelerazione del processo definito come:

$$RAPV = \left[ \frac{\text{Somma Inizi}}{\text{Somma Terminazioni}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 8.$$



Tale fattore moltiplica la concentrazione di ogni specie radicalica ad ogni iterazione e viene inoltre utilizzato per stabilire la raggiunta soluzione imponendo un massimo scarto del suo valore rispetto all'unità. La somma delle velocità di inizio, così come la somma delle velocità di consumo possono essere scritte in funzione delle costanti descritte in precedenza.

$$\begin{aligned}
 SomInizi &= \sum_{i=1}^{Nrad} A_i \\
 SomTerm &= \sum_{i=1}^{Nrad} \sum_{j=1}^{Nrad} E(i,j) CR_i CR_j
 \end{aligned}
 \tag{9.}$$

Sostituendo le relazioni (9.) nella formula (8.) si ottiene:

$$RAPV = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{Nrad} A_i}{\sum_{i=1}^{Nrad} \sum_{j=1}^{Nrad} E(i,j) CR_i CR_j} \right]^{\frac{1}{2}}
 \tag{10.}$$

Una volta calcolata la concentrazione delle specie radicaliche all'n-esimo step di integrazione è possibile calcolare la concentrazione delle specie molecolari risolvendo il rimanente sistema di equazioni differenziali. Tale sistema tuttavia può presentare parziali mal condizionamenti, perciò nel programma di calcolo ne è stata implementata una forma ottenuta attraverso il procedimento che verrà riassunto tra poco.

La derivata della concentrazione rispetto al tempo di residenza è uguale alla velocità netta, divisa nei due contributi di produzione e scomparsa:

$$\frac{dC_k}{dt} = V_{pk} - V_{sk}
 \tag{11.}$$

con

$V_{pk}$  velocità complessiva di formazione per il componente k-esimo;

$V_{sk}$  velocità complessiva di scomparsa per il componente k-esimo.

Con buona approssimazione  $V_{sk}$  si può considerare proporzionale alla concentrazione  $C_k$ , quando si utilizza un passo d'integrazione sufficientemente piccolo.

$$\begin{aligned}
 V_{sk} &= K_{sk} C_k \\
 K_{sk} &= \frac{V_{sk}}{C_k}
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Sostituendo nella formula precedente otteniamo:

$$\frac{dC_k}{d} = V_{pk} - K_{sk} C_k
 \tag{13}$$

Integrando l'equazione differenziale di primo ordine non omogenea si ottiene

$$C_k^{(n+1)} = \frac{V_{pk}^{(n)}}{K_{sk}^{(n)}} \left( 1 - e^{-K_{sk}^{(n)} \Delta t} \right) + C_k^{(n)} e^{-K_{sk}^{(n)} \Delta t}
 \tag{14}$$

dove l'apice n indica i valori calcolati al passo di integrazione n-esimo.

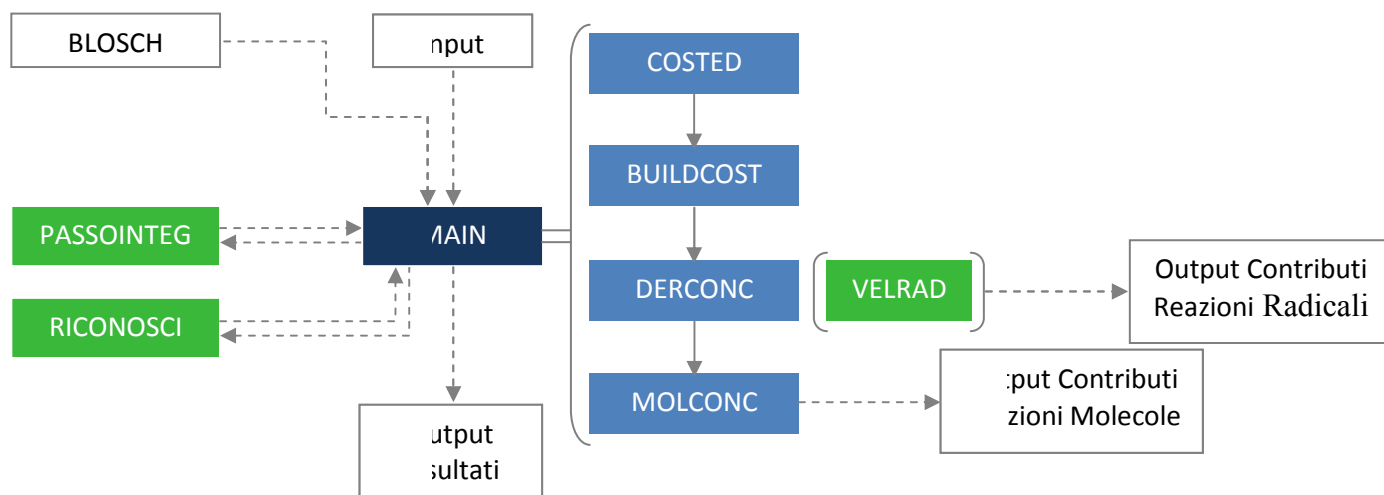
## 3.2 Programma di calcolo

Il metodo di calcolo descritto è stato implementato in un programma di calcolo scritto in linguaggio Fortran. L'algoritmo è suddiviso in più subroutine organizzati come rappresentato in figura:

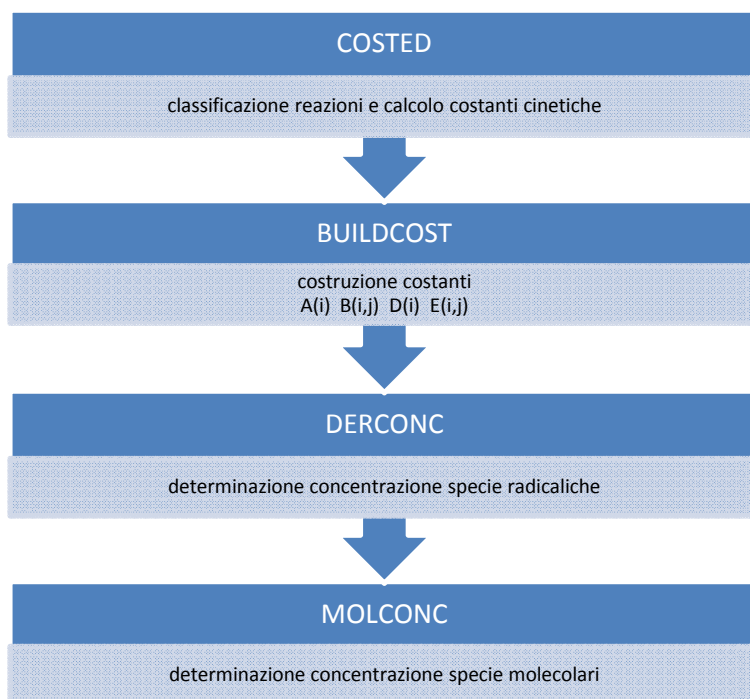
- i files preposti alla vera e propria risoluzione del sistema sono raffigurati da blocchi di colore blu, e fanno capo al programma principale MAIN;
- i blocchi di colore bianco rappresentano gli input e gli output del programma. A seguire verranno descritti in maggiore dettaglio i files da cui vengono letti i dati e quelli su cui vengono scritti i risultati e se ne daranno degli esempi;
- infine blocchi di colore verde indicano subroutine accessorie, non direttamente coinvolte nella risoluzione numerica del sistema, la cui funzione verrà descritta in seguito.







La sequenza principale di calcolo, ovvero il “nucleo” del programma costituito dalle quattro subroutines rappresentate in blu nella figura precedente e chiamati dal programma principale MAIN, è riportata nello schema seguente.



Si analizzeranno ora in dettaglio le subroutines ponendo particolare attenzione sulle funzioni svolte in relazione alla metodologia di risoluzione descritta in precedenza.

### 3.2.1 COSTED

Come sarà chiarito in seguito, vengono trattate separatamente le equazioni che governano l'evoluzione della concentrazione delle specie radicali e quelle che invece descrivono l'andamento delle specie molecolari. È quindi essenziale che il programma possa valutare con precisione la stechiometria e la tipologia delle specie coinvolte in ogni reazione. Il compito svolto dalla subroutine COSTED è dunque quello di dare una classificazione delle reazioni dello schema cinetico dividendole tra le 7 macro-classi seguenti:

1. Reazioni di **inizio**; in cui si ha generazione di specie radicaliche da specie molecolari. La generica forma è:  $mol.1 (+ mol.2) \rightarrow rad.1 + rad.2 (+ mol.3)$ .
2. Reazioni di **addizione**; in cui si ha una specie radicalica che reagisce con una specie molecolare a formare di nuovo una specie radicalica e una molecolare. Possono essere di tipo sostitutivo o non sostitutivo (più stadi di reazione), ma nel programma non sono distinte, perché, nonostante concettualmente diverse, ai fini del calcolo sono trattate allo stesso modo. La generica forma è:  $rad.1 + mol.1 \rightarrow rad.2 + mol.2$ .
3. Reazioni di **estrazione**; nelle quali una generica specie radicalica, a cui daremo il nome fittizio R, attacca una specie molecolare strappandole un idrogeno. Si generano in questo modo la specie molecolare RH e una specie radicalica che deriva dal reagente molecolare privato di un idrogeno. La generica forma è:  $R + mol.1 \rightarrow RH + rad.1 (+ mol.2)$ .
4. Reazioni di **isomerizzazione** o  **$\beta$ -scissione**; in cui da una specie radicalica se ne genera un'altra, accompagnata, nel caso delle  $\beta$ -scissioni, anche da una specie molecolare. La generica forma è:  $rad.1 \rightarrow rad.2 (+ mol.1)$ .
5. Reazioni di **terminazione** o **dismutazione**; dove due radicali si ricombinano generando una o più specie molecolari. La generica forma è:  $rad.1 + rad.2 \rightarrow mol.1 (+ mol.2)$ .
6. Reazioni **molecolari**; che non coinvolgono specie radicaliche, ma solo specie molecolari. La generica forma di queste reazioni è:  $mol.1 (+ mol.2) \rightarrow mol.3 (+ mol.4)$ .
7. Reazioni di **terminazione** che procedono **con terzo corpo**; ovvero quelle terminazioni di radicali che coinvolgono tra i reagenti una generica specie indicata col nome di terzo corpo la cui concentrazione corrisponde alla concentrazione totale del sistema. La generica forma è:  $rad.1 + rad.2 + TERZO \rightarrow mol.1 (+ mol.2) + TERZO$ .

In seguito il tipo di reazione sarà identificato attraverso un indice numerico attribuito alle singole reazioni classificate.



### 3.2.2 BUILDCOST

Come descritto in precedenza il calcolo della concentrazione delle specie radicaliche avviene attraverso la soluzione iterativa di un sistema algebrico in cui compaiono i 4 parametri A,B,D,E.

La subroutine BUILDCOST genera questi parametri rendendoli disponibili alle subroutine seguenti. È da sottolineare che A e D sono dei vettori, mentre B ed E sono delle matrici calcolate ciclando sulle possibili combinazioni di specie radicaliche presenti nelle reazioni dello schema.

- Il *vettore* A viene costruito, in base alle reazioni di inizio in cui viene **prodotta** la specie i, nel seguente modo:

$$A(i) = \sum_{k=1}^{NR^{inizi}} v_{ik} R_k(C_m) \quad i = 1 \dots Nrad \quad 15.$$

$$R_k = k_k C_m$$

dove

$v_{ik}$  è il coefficiente stechiometrico del radicale i-esimo nella reazione k-esima;

$R_k$  è la velocità delle k-esima reazione di inizio;

$k_k$  costante cinetica della k-esima reazione;

$C_m$  concentrazione della specie molecolare reagente nella k-esima reazione (o produttoria delle concentrazioni delle specie molecolari in caso vi siano più reagenti).

- Il *vettore* D riguarda le reazioni di  $\beta$ -scissione o isomerizzazione, addizione ed estrazione in cui viene **consumata** la specie i, ed è costruito nel seguente modo (si sottolinea la convenzione nel conteggiare i termini come positivi):

$$D(i) = \sum_{k=1}^{NR^{\beta sc/is}} -v_{ik} k_k + \sum_{l=1}^{NR^{add}} -v_{il} k_l C_m + \sum_{s=1}^{NR^{estr}} k_s C_n \quad i = 1 \dots Nrad \quad 16.$$

I simboli hanno lo stesso significato che avevano in precedenza,  $C_m$  e  $C_n$  sono rispettivamente la concentrazione della generica specie m attaccata nella l-esima reazione di addizione e la concentrazione della generica specie n attaccata nella s-esima reazione di estrazione. Siccome



nelle reazioni di estrazione il generico radicale è indicato dalla specie fittizia R, che estrae sempre con coefficiente stechiometrico unitario si è semplificato l'ultimo termine (da notare che viene preservata la convenzione positiva per i termini del vettore).

- La *matrice B* si riferisce a reazioni di  $\beta$ -scissione o Isomerizzazione, Addizione sostitutiva ed Estrazione in cui viene **prodotta** la specie  $i$ , mentre si consuma la specie  $j$ . Tale matrice viene costruita nel seguente modo:

$$B(i, j) = \sum_{k=1}^{NR^{\beta sc/is}} v_{ik} k_k + \sum_{l=1}^{NR^{add}} v_{il} k_l C_m + \sum_{s=1}^{NR^{estr}} k_s C_n \quad i = 1 \dots Nrad \quad 17.$$

Il secondo indice,  $j=1 \dots Nrad$ , si riferisce alla specie radicalica che scompare nelle reazioni delle sommatorie precedenti. Pur non comparando esplicitamente nella formula, l'ordinamento secondo l'indice  $j$  sarà essenziale perché questa matrice possa essere trattata correttamente nella subroutine DERCONC.

- In ultimo, la *matrice E* è costruita sulla base di reazioni di terminazione o dismutazione che **consumano** la specie  $i$  per reazione con la specie  $j$ .

$$E(i, j) = \sum_{k=1}^{NR^{term}} -v_{ik} k_k \quad i = 1 \dots Nrad \quad 18.$$

Il segno  $-$  ha lo scopo di rendere positivi i termini, come in precedenza. Mentre il secondo indice,  $j=1 \dots Nrad$ , come sopra ha funzione di ordinamento e sarà sfruttato nella seguente subroutine.

### 3.2.3 DERCONC

Acquisendo come input le costanti generate al passo precedente, DERCONC provvede alla risoluzione iterativa del sistema algebrico descritto in precedenza.



Per poter essere utilizzati nella formula (7.) le matrici B ed E dovranno essere rielaborate per renderle vettori, mediante una sommatoria sulle posizioni dell'indice j:

$$B(i) = \sum_{j=1}^{Nrad} B(i,j) CR_j \quad i = 1 \dots Nrad$$

e

$$E(i) = \sum_{j=1}^{Nrad} E(i,j) CR_j \quad i = 1 \dots Nrad$$

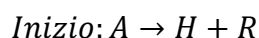
19.

In questo modo si ha una posizione per i vettori A,B,D,E per ogni specie radicalica ed è quindi applicabile direttamente la formula (7.) che riportiamo per comodità.

$$CR_i = \frac{A_i + B_i}{D_i + E_i}$$

Tuttavia al primo passo d'integrazione il vettore delle concentrazioni delle specie radicaliche è vuoto, quindi si rende necessario, al fine di innescare il metodo al primo passo d'integrazione, attribuire un valore di concentrazione non nullo ad un radicale scelto come riferimento<sup>8</sup>.

Scelto tale radicale, gli viene assegnata una concentrazione di primo tentativo imponendo l'equilibrio tra la produzione da reazioni di inizio e il consumo da reazioni di terminazione con sé stessi. Rappresentando il caso del radicale di riferimento H generato nella generica reazione di inizio e consumato nella generica reazione di auto-terminazione scritte di seguito:



la velocità delle due reazioni risulta:

<sup>8</sup> Ovviamente la scelta del radicale di riferimento non sarà casuale, ma deriverà dall'analisi dello schema cinetico. Infatti il programma di calcolo richiede di utilizzare un radicale che venga direttamente generato dalla decomposizione di almeno una delle specie reagenti e che sia presente in almeno una reazione di terminazione con sé stesso. Inoltre la convergenza dell'azzeramento viene favorita dalla scelta di una specie che ci si aspetta essere presente in quantità non trascurabili.



$$R_{inizio} = k_{inizio} C_a$$

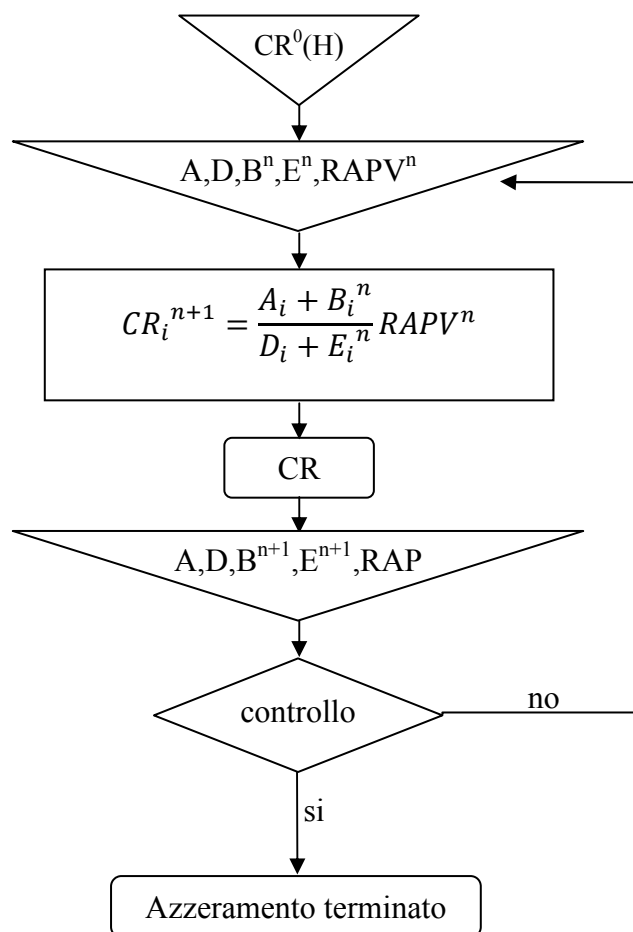
$$R_{terminazione} = k_{terminazione} CR_H^2$$

Uguagliando le velocità di formazione e scomparsa (considerando che in uno schema reale H sarà prodotto e consumato in più reazioni) e risolvendo rispetto alla concentrazione di H si ottiene infine la formula che consente di ricavare un primo tentativo per l'innesco della convergenza:

$$CR_H^0 = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{NR^{inizi}} R_H^{inizio}}{\sum_{k=1}^{NR^{term}} k_H^{term}}} \quad 20.$$

In questo modo viene attribuito un valore non nullo ad un radicale, consentendo così l'innesco del metodo per il primo passo d'integrazione

La rappresentazione schematica della sequenza di istruzioni eseguite per la risoluzione del sistema è riportata nella seguente figura:



Come criterio di uscita dal ciclo iterativo si è imposta la condizione  $|RAPV-1| < 10^{-6}$ , in caso affermativo si considera terminato l'azzeramento, in caso contrario si itera di nuovo.

### 3.2.4 MOLCONC

La funzione svolta dalla subroutine MOLCONC è quella di generare i parametri necessari ad aggiornare la concentrazione delle specie molecolari al nuovo asso d'integrazione. Vengono inizialmente classificate le reazioni per calcolare i vettori  $V_{pk}$  e  $V_{sk}$  (il cui significato è già stato spiegato in precedenza). Noto  $V_{sk}$  è possibile calcolare il parametro  $K_{sk}$ :

$$K_{sk} = \frac{V_{sk}}{C_k}$$

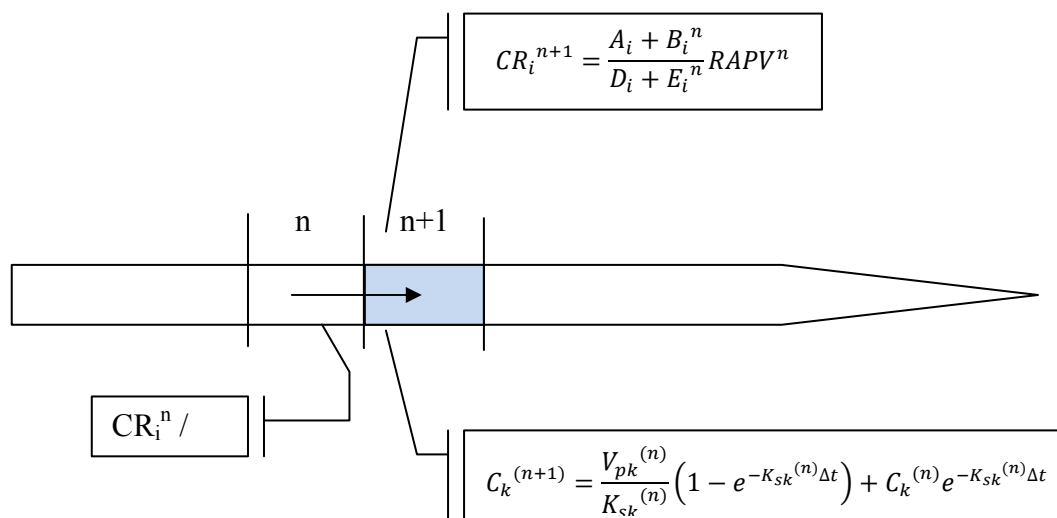
È dunque applicabile la formula risolutiva delle equazioni differenziali (1.) noto il  $\Delta t$  imposto per i passi d'integrazione.

Nel caso in cui il termine  $V_{sk}$  risultasse nullo o se la concentrazione della specie al passo  $n$  fosse nulla, la concentrazione della molecola  $k$  al passo  $(n+1)$ -esimo è stata invece calcolata utilizzando la formulazione di Eulero semplice:

$$C_k^{n+1} = C_k^n + (V_{pk} - V_{sk})\Delta t \quad 21.$$

Complessivamente dunque la funzione della sequenza principale descritta è quella di calcolare le concentrazioni di tutte le specie al passo  $n+1$ -esimo a partire dai dati disponibili al passo  $n$ -esimo, come rappresentato in figura.





Oltre alla funzione appena descritta, la subroutine MOLCONC genera anche un output che fornisce l'importanza relativa di ogni reazione nella generazione e nella scomparsa di ogni molecola a prefissati passi di integrazione. Tale output si è reso necessario soprattutto per fini diagnostici durante la scrittura e il perfezionamento dello schema cinetico.

### 3.2.5 SUBROUTINES ACCESSORIE

Analogamente ai files di output generati da MOLCONC per le specie molecolari, la subroutine VELRAD fornisce l'importanza relativa di ogni reazione nella generazione e nella scomparsa delle specie radicaliche, stampando un output analogo.

La subroutine RICONOSCI svolge la funzione di creare un vettore contenente l'identificativo alfanumerico di ogni specie presa in considerazione (e.g. ANISOL per la molecola di anisolo, o M per il radicale metile), in modo da facilitare la lettura dei risultati.

La subroutine PASSOINTEG viene richiamata per stabilire in modo automatico un appropriato passo d'integrazione, posti un valore minimo e un valore massimo della variazione relativa, sul singolo passo, di specie chiave alimentate.



## CAPITOLO 4

### CAPACITÀ PREDITTIVE DEL MODELLO D&B: CONFRONTO CON DATI SPERIMENTALI ED ALTRI MODELLI

In questo capitolo è mostrata la capacità del modello proposto di descrivere l'andamento delle concentrazioni di reagenti e prodotti nel corso di una reazione di pirolisi al variare delle condizioni al contorno (alimentazione, temperatura, pressione e tempo di residenza); in particolare vengono proposti una serie di raffronti con un insieme di dati sperimentali presi dalla letteratura e paragoni con altri modelli.

Si ricorda che l'integrazione del sistema di equazioni differenziali è eseguita sotto le ipotesi di gas ideali, temperatura e pressione costanti (in genere tali presupposizioni, nelle condizioni operative, non costituiscono un fattore limitante alla competenza descrittiva del modello).

#### 4.1 Pirolisi dell'anisolo

In questo primo esempio, il modello viene applicato al caso della pirolisi dell'anisolo ad alta temperatura.

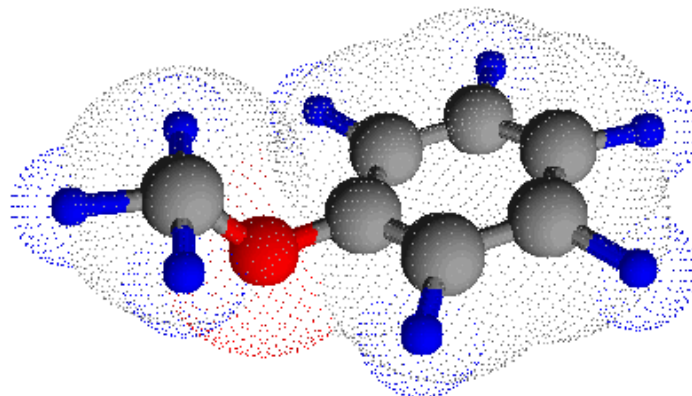


Figura 30. Anisolo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>)

L'articolo di riferimento è "Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000K" di M. Pecullan, K. Brezinsky e I. Glassman, pubblicato sul Journal of Physics and Chemistry nel 1997.

In tale lavoro vengono studiate la pirolisi e l'ossidazione dell'anisolo ad alta temperatura e pressione atmosferica: lo scopo è quello di analizzare le caratteristiche della formazione del radicale fenoxo che gioca un ruolo fondamentale nella conversione degli anelli aromatici in frammenti alifatici.

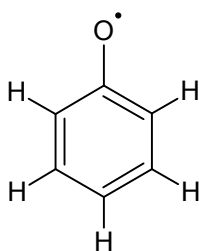


Figura 31. Radicale fenoxo

Gli idrocarburi aromatici, infatti sono una parte molto abbondante dei carburanti odierni: usati per aumentare il numero di ottani delle benzine, data la loro stabilità, tendono ad accumularsi, oltre che a formarsi (es. via acetilene), nei processi di combustione andando a costituire una significativa porzione dei prodotti di scarico (sottoforma di soot).

La modellazione dell'ossidazione ad alta temperatura degli aromatici è quindi un approccio atto a descrivere o calcolare, e quindi mettersi nelle condizioni di potere controllare, le emissioni di composti indesiderati; va sottolineato che, anche in presenza di ossigeno, la chimica di decomposizione dell'anisolo è primariamente di tipo pirolitico e, pertanto, al fine di sviluppare un modello di ossidazione per tale specie, risulta essenziale un'accurata caratterizzazione del processo di pirolisi, che è proprio ciò che viene proposto nell'articolo.

Dall'opera di Pecullan et al. sono riportati i dati sperimentali della sola pirolisi, lo schema cinetico proposto per descrivere la scomparsa di  $C_6H_5OCH_3$  e la formazione degli intermedi di reazione e poche altre informazioni; per maggiori approfondimenti, soprattutto di carattere operativo (apparecchiature di reazione ed analisi) e cinetico, si invita a consultare direttamente il relativo lavoro.

Condizioni Operative Pirolisi Anisolo			
T [K]	P [atm]	$\tau$ [s]	Anisolo iniziale [ppm]
1003	1	0.098	1077

Tabella 2. Condizioni sperimentali per la pirolisi dell'anisolo

In base a quanto scritto dagli autori, le prove sperimentali hanno rivelato che la decomposizione termica dell'anisolo, a temperature superiori a 800 K procede esclusivamente attraverso la rottura omolitica del legame O-CH<sub>3</sub>, ed il suo consumo è del primo ordine, anche in presenza di ossigeno; i prodotti principali sono fenolo, cresoli, metilciclopentadiene e CO, in quantità minore si trovano benzene, ciclopentadiene, etano e metano, mentre etene, toluene e naftaleni sono osservati in tracce.

Il modello cinetico da loro utilizzato per descrivere la pirolisi dell'anisolo consiste di 66 reazioni reversibili che coinvolgono 31 specie differenti; lo schema reattivo ottenuto scrivendo gli opportuni bilanci è stato trattato numericamente come un sistema omogeneo, adiabatico ed isobaro usando CHEMKIN. I parametri delle reazioni elementari, per i quali non esistono valori sperimentali, sono stati ottenuti da stime termodinamiche, analisi QRRK, calcoli semiempirici su orbitali molecolari o confronti con reazioni analoghe, mentre per le proprietà termodinamiche hanno fatto affidamento sul database del CHEMKIN, sui valori proposti da altri autori (es. Burcat e Ritter) ed in alcuni casi sul metodo dei contributi di gruppo.

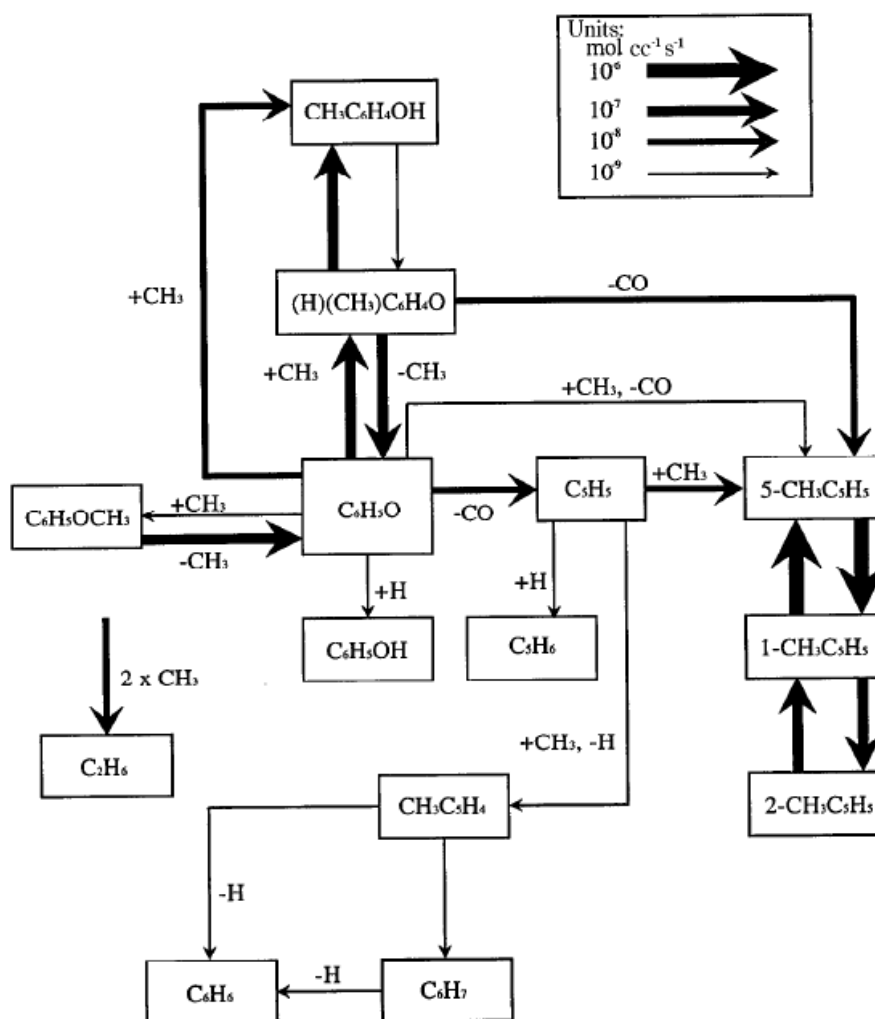


Figura 32. Modello PBG: flusso a 15 ms

reaction	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E<sub>a</sub></i>	ref
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub>	3.00E+15	0.00	63000	<i>b</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	5.01E+11	0.00	10500	18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	4.17E+11	0.00	16060	18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO + H	3.16E+12	0.00	21500	18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub> → (H)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O *	2.28E+86	-21.60	36090	<i>c</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub> → 5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CO *	2.05E+75	-18.30	38880	<i>c</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + H *	3.33E+39	-7.80	31670	<i>c</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH *	2.31E+73	-17.40	38780	<i>c</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + CH <sub>3</sub> *	1.29E-31	13.20	15580	<i>c</i>
(H)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH *	2.73E+60	-13.70	64300	<i>c</i>
(H)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O → 5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CO *	1.18E+47	-10.30	51910	<i>c</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → CO + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	7.40E+11	0.00	43853	14
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + H → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2.50E+14	0.00	0	41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + H → C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + OH	2.21E+13	0.00	7930	41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + CH <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>4</sub>	2.51E+11	0.00	8000	24
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.02E+11	0.00	11500	<i>d</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + H → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + H <sub>2</sub>	1.15E+14	0.00	12400	41
5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> → 1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	7.57E+12	0.00	35100	<i>c</i>
1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> → 2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2.56E+14	0.00	55700	<i>c</i>
1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	2.19E+08	1.77	3000	<i>e</i>
2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	2.19E+08	1.77	3000	<i>e</i>
5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	1.08E+08	1.77	3000	<i>f</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H → 1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1.00E+14	0.00	0	<i>g</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H → 2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1.00E+14	0.00	0	<i>g</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H → 5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1.00E+14	0.00	0	<i>g</i>
5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> → CH <sub>3</sub> + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1.00E+16	0.00	67500	29
CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + H → C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub>	8.00E+13	0.00	0	29
1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub>	3.11E+11	0.00	5500	<i>e</i>
2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub>	3.11E+11	0.00	5500	<i>e</i>
5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	1.56E+11	0.00	5500	<i>f</i>
1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	3.16E+11	0.00	8000	<i>e</i>
2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	3.16E+11	0.00	8000	<i>e</i>
5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1.58E+11	0.00	8000	<i>f</i>
1-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.16E+11	0.00	8000	<i>h</i>
2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.16E+11	0.00	8000	<i>h</i>
5-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.58E+11	0.00	8000	<i>h</i>
H + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	5.22E+28	-4.30	28800	29
H + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> → <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	8.18E+57	-13.20	26300	29
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	5.00E+12	0.00	38100	29
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + H → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	1.80E+14	0.00	0	18
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + CH <sub>4</sub>	2.51E+11	0.00	8000	<i>i</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1.05E+11	0.00	9500	<i>j</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	1.05E+11	0.00	9500	<i>j</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + CH <sub>4</sub>	3.16E+11	0.00	9500	<i>k</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + H → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + H <sub>2</sub>	1.15E+14	0.00	12400	<i>i</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + H → CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	2.50E+14	0.00	0	<i>l</i>
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O → CO + CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	7.40E+11	0.00	43853	<i>l</i>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> → C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	1.00E+11	0.00	0	18
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	3.11E+11	0.00	5500	49
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.67E+11	0.00	5500	<i>m</i>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H → C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1.00E+14	0.00	0	6
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + H → C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	2.19E+08	1.77	3000	6
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O → C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	3.16E+11	0.00	8000	6
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O → C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	3.16E+11	0.00	8000	<i>l</i>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>4</sub>	2.00E+11	0.00	11233	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + H → C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.20E+14	0.00	0	51
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	2.50E+14	0.00	16000	52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH → C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	4.91E+12	0.00	4400	53
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub>	1.40E+16	0.00	99800	54
2CH <sub>3</sub> (+M) → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (+M)	2.12E+16	-0.97	620	55
low-press. limit:	1.77E+50	-9.67	6220	
Troe centering:	0.532	151	1038	4970
H + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	6.60E+08	1.62	10840	55
H + CH <sub>3</sub> (+M) → CH <sub>4</sub> (+M)	1.27E+16	-0.63	383	55
low-press. limit:	2.48E+33	-4.76	2440	
Troe centering:	0.783	74	2941	6964
H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+M) → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+M)	1.08E+12	0.45	1820	55
low-press. limit:	1.20E+42	-7.62	6970	
Troe centering:	0.975	210	984	4374
H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	1.15E+08	1.90	7530	55
2CH <sub>3</sub> → H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.99E+12	0.10	10600	55
CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>4</sub>	6.14E+06	1.74	10450	55

<sup>a</sup> Units: cm<sup>3</sup>, mol, s, cal. In this and all tables  $E \pm n \equiv \times 10^{\pm n}$ . <sup>b</sup> From the rate constant of Arends,<sup>18</sup> given as  $10^{15.3(\pm 0.2)} \exp[-63.6(\pm 0.7) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$ . <sup>c</sup> This work. <sup>d</sup> Estimated from  $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$ .<sup>47</sup> <sup>e</sup> Estimated from analogous abstraction of H from C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. <sup>f</sup> Estimated from analogous abstraction of H from C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>; *A* factor divided by 2 since 5-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> possesses only one easily abstractable H. <sup>g</sup> *A* factor for C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + H. <sup>h</sup> Rate parameters from CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O. <sup>i</sup> Estimated from analogous abstraction of H from phenol. <sup>j</sup> Estimated from CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>.<sup>6</sup> <sup>k</sup> Estimated from analogous reaction of toluene and methyl.<sup>48</sup> <sup>l</sup> Rate parameters from analogous reaction of phenoxy. <sup>m</sup> Estimated from C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + CH<sub>3</sub> → C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>4</sub>. <sup>n</sup> Asterisk indicates rate parameters are pressure dependent, calculated for *P* = 1 atm.

Tabella 3. Schema cinetico di Pecullan et al. per la pirolisi dell'anisolo



### 4.1.1 Grafici e confronti

Vengono di seguito proposti una serie di confronti tra dati sperimentali e capacità predittive sia del modello sviluppato dal professor Dente e dalla professoressa Bozzano (D&B) sia di quello che Pecullan, Brezinsky e Glassman propongono in *Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000K* (PBG).

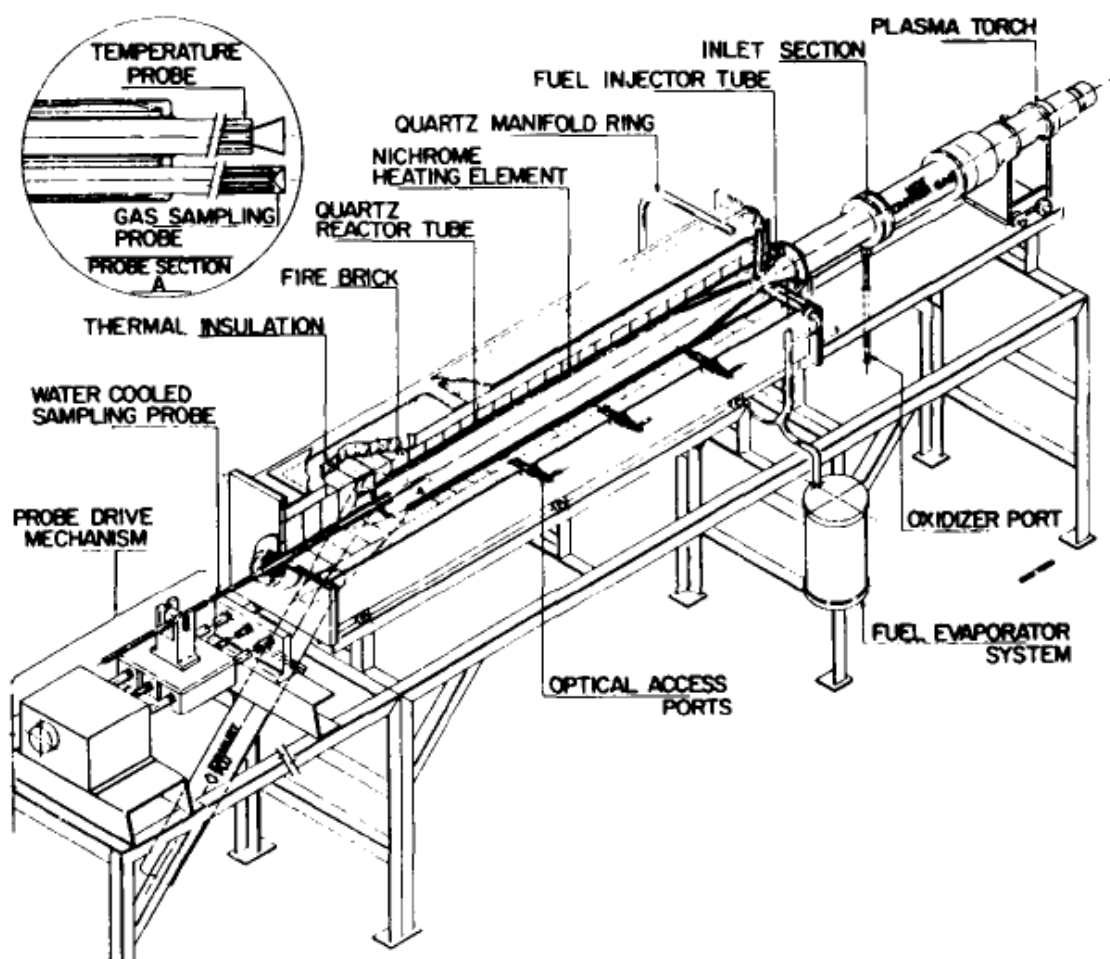


Figura 33. Schema del reattore Princeton a flusso turbolento, utilizzato da Pecullan, Brezinsky e Glassman per lo studio della pirolisi e dell'ossidazione dell'anisolo

Prima di procedere è necessario precisare che i dati sperimentali presenti nell'articolo sono stati opportunamente spostati lungo l'asse temporale delle ascisse in modo da rispettare quanto scritto in altre opere dello stesso gruppo di lavoro riguardanti la descrizione del reattore e del sistema di misurazione utilizzato: in *"The Oxidation of Ethylbenzene near 1060K"* di T. A. Litzinger, K. Brezinsky e I. Glassman, pubblicato su *Combustion and Flame* nel 1986, è infatti possibile leggere che le zone di

estrazione del gas per misure di composizione e le termocoppie per la temperatura sono posizionate uniformemente ed in posizioni equidistanziate lungo il reattore.

Si sono utilizzati i riferimenti temporali, estratti da alcuni esperimenti svoltisi sullo stesso arco temporale della pirolisi dell'anisolo, pubblicati su questo secondo articolo. È doveroso ricordare che le “correzioni” sulla posizione dei dati sull'asse delle ascisse è minima e probabilmente legata a ridimensionamenti dei grafici necessari per la pubblicazione o a errori nella scrittura originale: per dimostrare la validità del modello sviluppato durante l'attività di tesi sono riportati anche dei grafici “conversione-concentrazione prodotto” in modo da generalizzare la predizione e renderla indipendente dalla scala temporale.

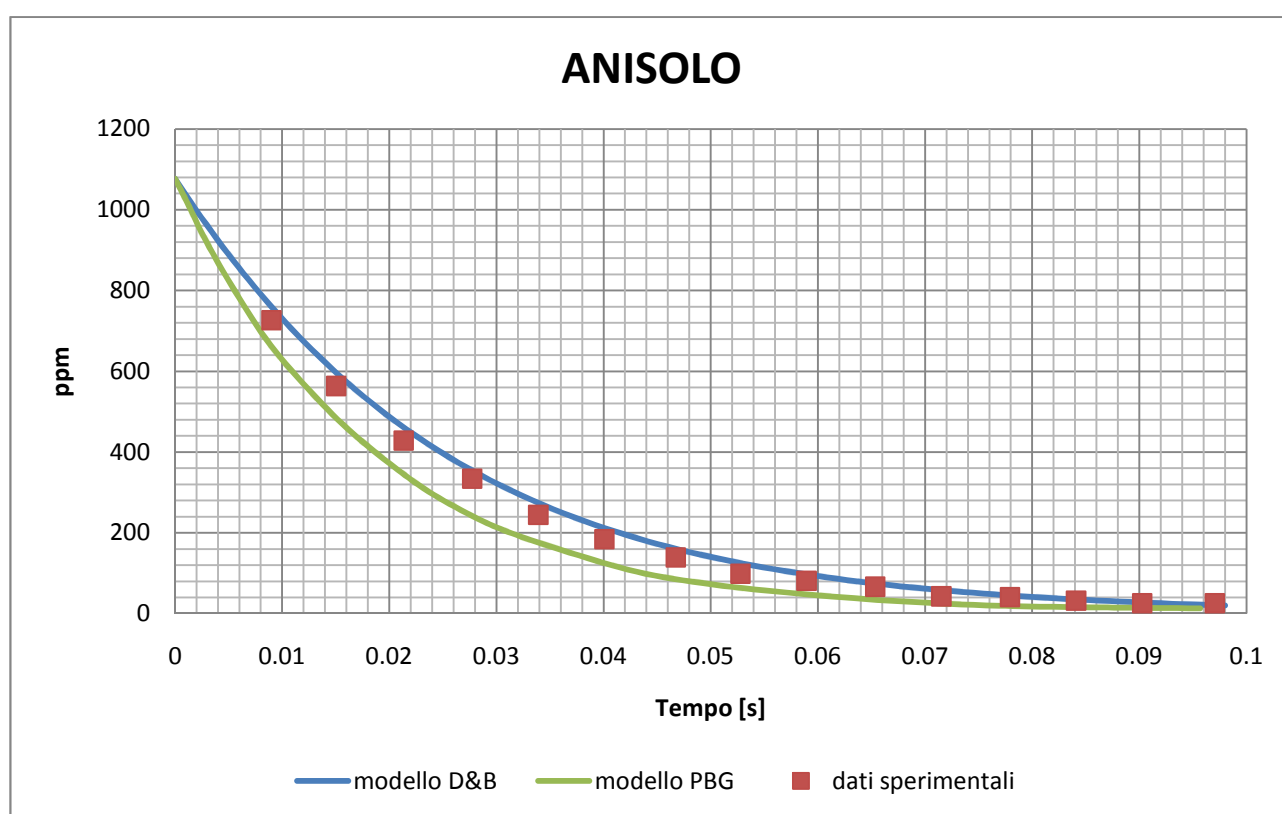


Figura 34. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione dell'ANISOLO in funzione del tempo

Per quanto riguarda l'andamento della concentrazione dell'anisolo, come visibile in Figura 34, il modello PBG prevede un consumo del reagente troppo rapido, mentre quello D&B offre un'ottima previsione, ma che potrebbe essere ulteriormente migliorata se fosse possibile avere una velocità di scomparsa maggiore all'inizio: la reazione più importante è





con un peso medio  $V_{ANISOLO \rightleftharpoons FENOXY+METILE} / V_{TOT}^{consumo\ anisolo}$  di circa 84%, mentre per ciò che

concerne la sua produzione si ha che il contributo maggiore sia della sua inversa, che rappresenta a livello relativo, sul totale delle velocità di produzione di  $C_6H_5OCH_3$ , il 99.99%.

Il precedente grafico viene riproposto anche come conversione in funzione del tempo ( $\xi = 1 - \frac{c(t)}{c_0}$ ), ed è visibile nella figura sottostante.

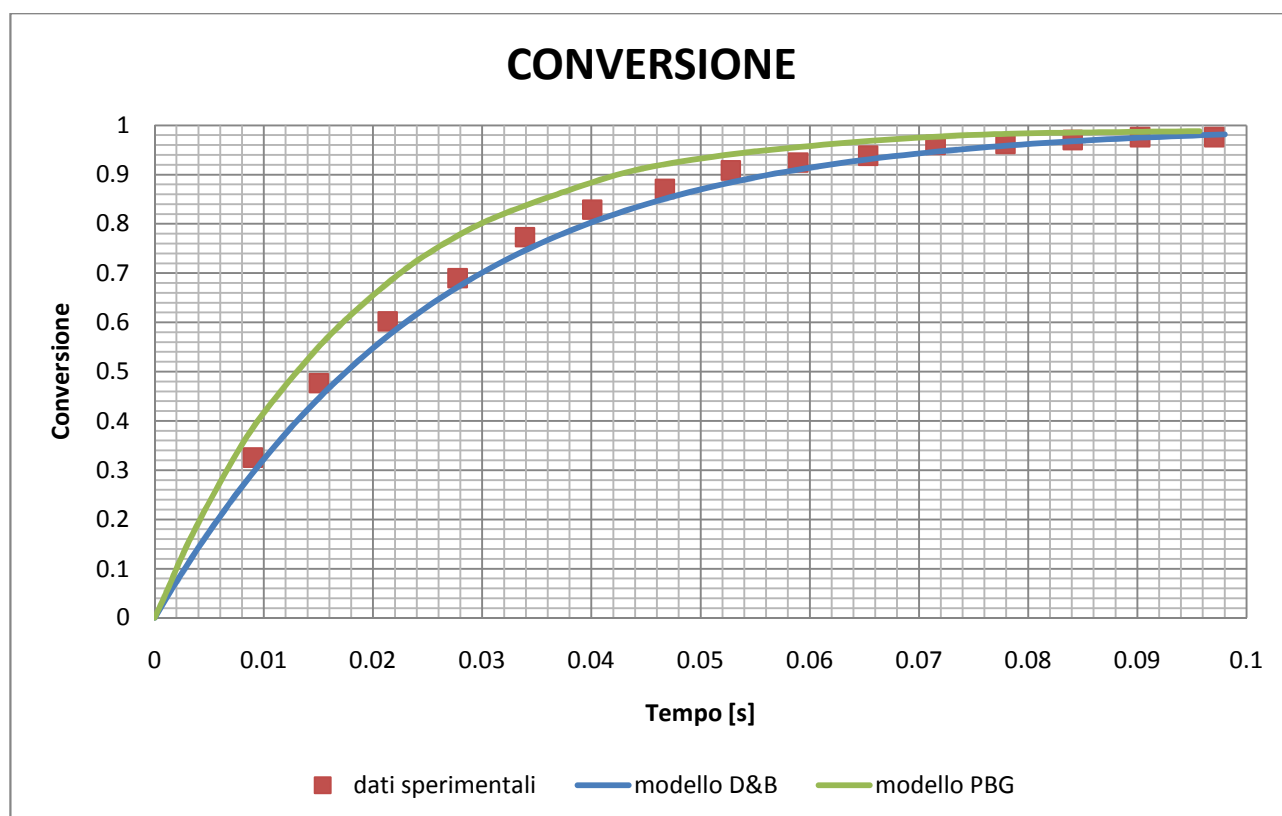


Figura 35. Pirolisi dell'anisolo: conversione in funzione del tempo

Per quanto riguarda l'andamento dei prodotti in funzione del tempo di residenza si può osservare che:

- Il CO viene stimato meglio dal modello PBG nella seconda parte del tempo di simulazione, mentre quello D&B segue bene l'andamento dei dati sperimentale nella prima parte, sovrastimandolo invece nella parte finale. Per migliorare le predizioni occorrerebbe attenuare l'effetto delle reazioni che intervengono in questa ultima sezione.

La reazione maggiormente attiva (circa 40%) per la produzione di CO al tempo intermedio è



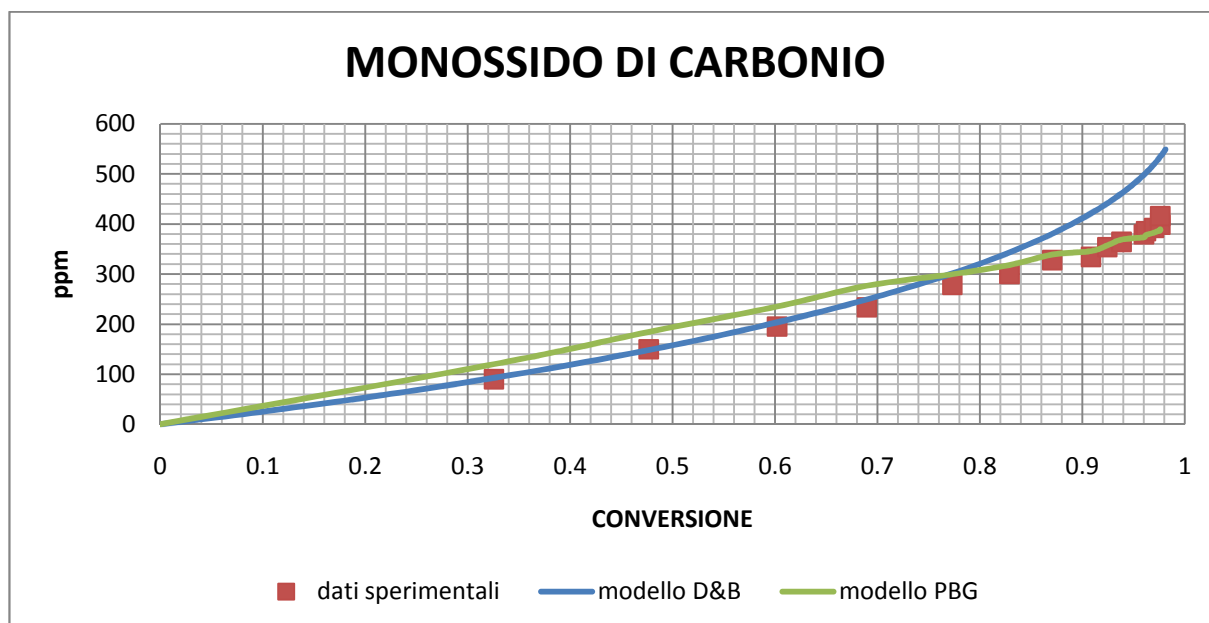
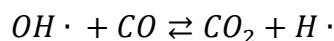


Figura 36. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di CO in funzione della conversione

mentre per il consumo è legato per quasi il 70% a:



- L'andamento del metilciclopentadiene (inteso come somma degli isomeri 1- e 2- $CH_3C_5H_5$ ) è sovrastimato da Pecullan et al. nei primi istanti di reazione, mentre descrive in maniera soddisfacente la zona asintotica, con il D&B invece si sottostimano i dati sperimentali lungo tutto il tempo di integrazione (reazioni di produzione lente rispetto a quelle di consumo). Per ciò che concerne le reazioni di sintesi, quelle che incidono in maniera più considerevole sono l'attacco del radicale idrogeno sul cresolo:



e la ricombinazione di due radicali piuttosto stabili come il metile ed il ciclopentadienile



complessivamente per oltre il 90%. La reazione più influente (circa 61%) per la scomparsa è



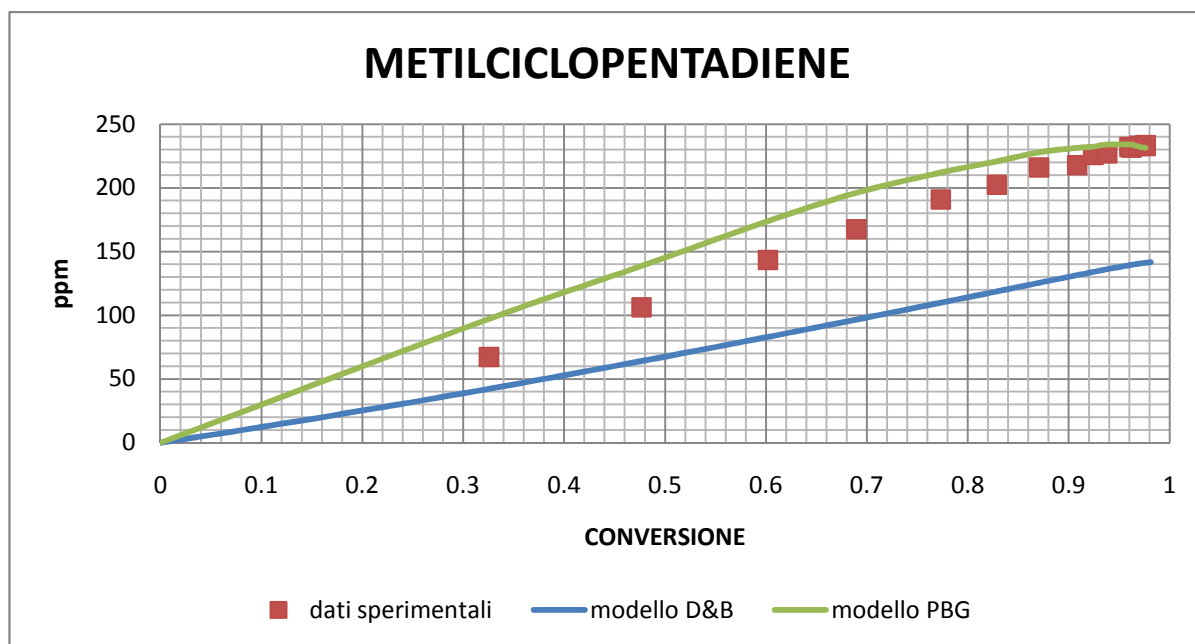
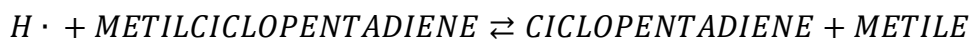


Figura 37. Pirolisi dell'anisolo evoluzione di MCPTD in funzione della conversione

- Il fenolo è ampiamente sottostimato dal modello D&B (circa 1/3 dell'effettivo), probabilmente per necessità di una migliore stima dei parametri cinetici e la mancanza di qualche reazione nello schema in fase di sviluppo. Attualmente le reazioni di maggiore importanza sono l'aggiunta del radicale idrogeno sull'anisolo



per la produzione (circa il 60% nelle fasi iniziali, ma di rilevanza rapidamente calante a causa del rapido consumo di anisolo) e per la scomparsa (60-70%)



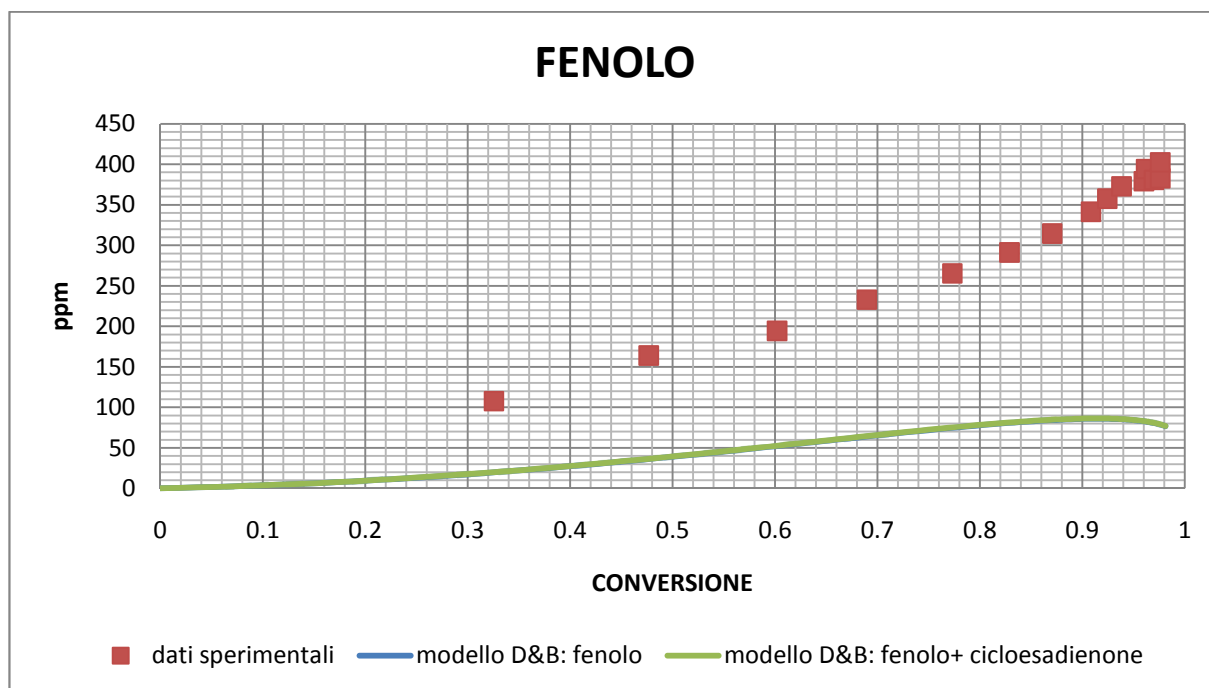


Figura 38. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di FENOLO in funzione della conversione

In Figura 38 sono riportati sia l'andamento del solo fenolo, sia la somma dello stesso con il suo tautomero cicloesadienone (le due curve risultano comunque praticamente sovrapposte).

- Anche i cresoli risultano sottostimati, così come il fenolo, probabilmente per gli stessi motivi già citati.

Le reazioni con il contributo più apprezzabile, per quanto riguarda produzione e consumo, sono



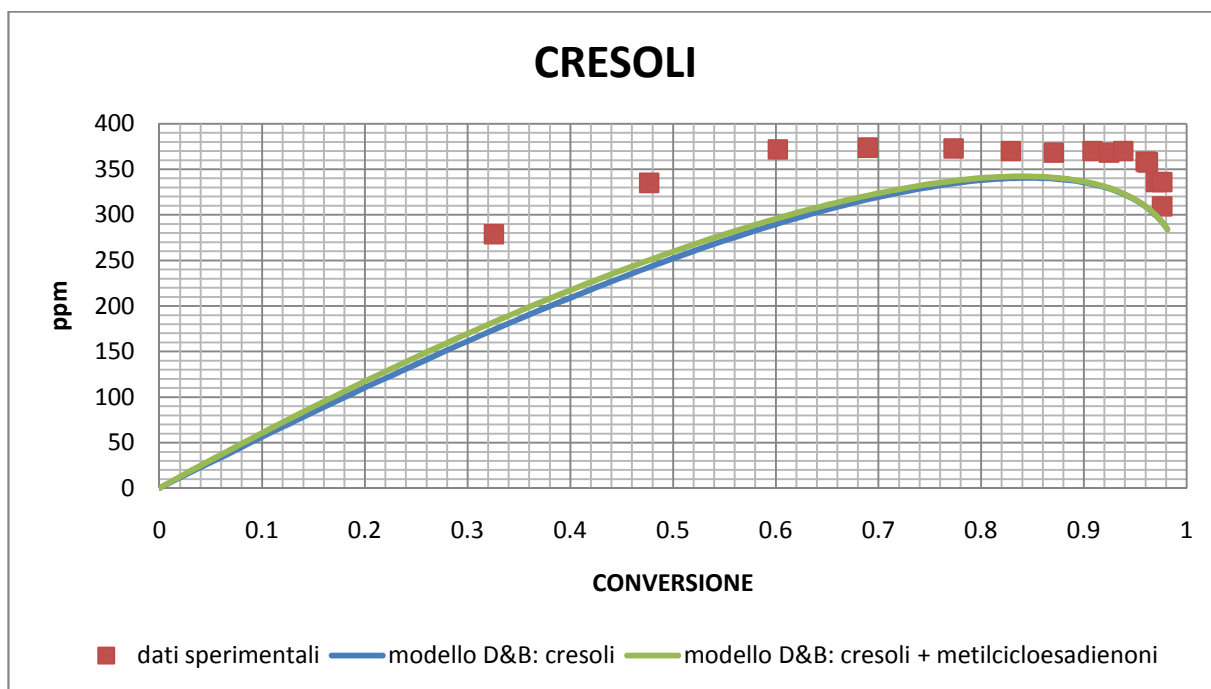


Figura 39. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione dei CRESOLI in funzione della conversione

L'articolo di Pecullan et al. riporta solamente la curva che descrive l'andamento della somma di cresoli e fenoli: nel complesso la predizione è buona, anche se la previsione asintotica è di solo cresolo, mentre l'evidenza sperimentale mostra un copresenza, circa uguale, dei due composti.

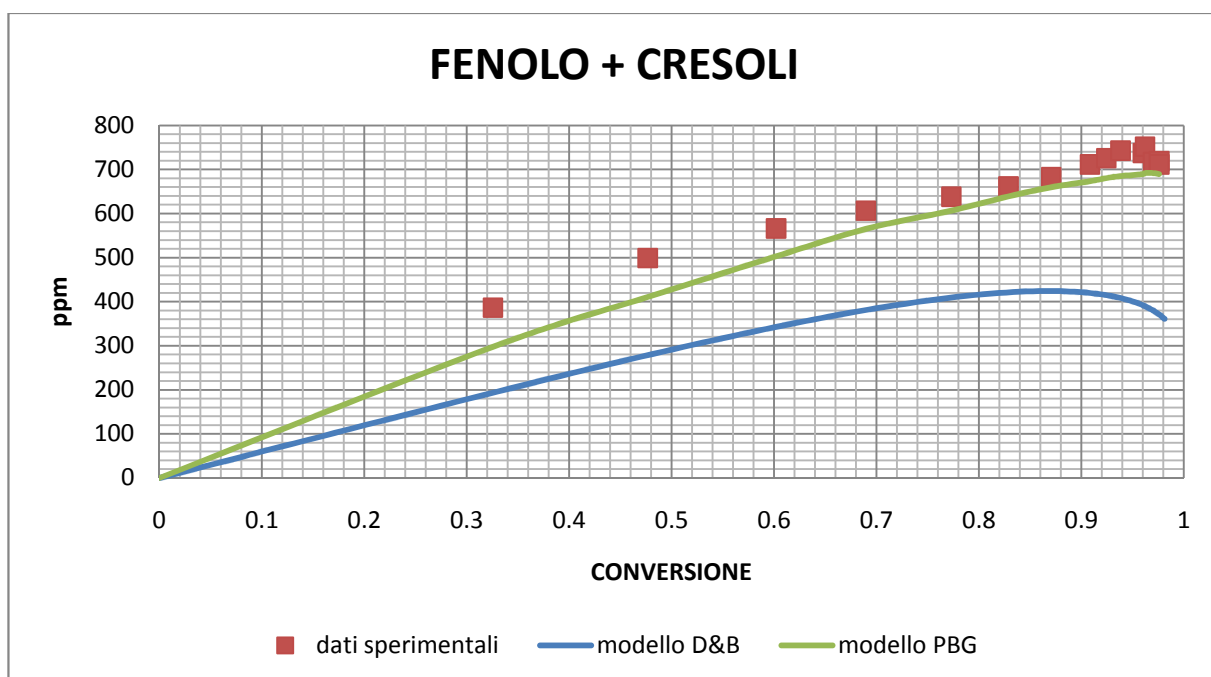


Figura 40. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di FENOLO + CRESOLI in funzione della conversione

Il modello D&B, invece mostra una grave lacuna nel riprodurre l'andamento dei dati, come ci si aspettava, data l'incapacità di predire la concentrazione dei singoli componenti.

- Sia il metano che l'etano vengono sottostimati da Pecullan, che giustifica il fatto con la mancanza dei gruppi metili necessari, i quali sono consumati nella formazione di cresoli (previsti ampiamente in eccesso); il modello D&B fornisce una buona stima iniziale del metano pur fornendo concentrazioni troppo elevate verso la fine; per il  $C_2H_6$  invece si ottiene una sovrastima lungo tutto il tempo di simulazione.

Per i due composti le reazioni che influiscono maggiormente sulla loro produzione sono le estrazioni da parte del radicale metile a dare metano (circa 85% della velocità totale di formazione di  $CH_4$ ) e la ricombinazione tra due metili per l'etano (100%, essendo l'unica reazione dello schema in grado di produrlo), mentre il consumo di entrambe avviene sostanzialmente per estrazione (100% per  $CH_4$  e oltre il 95% per  $C_2H_6$ )

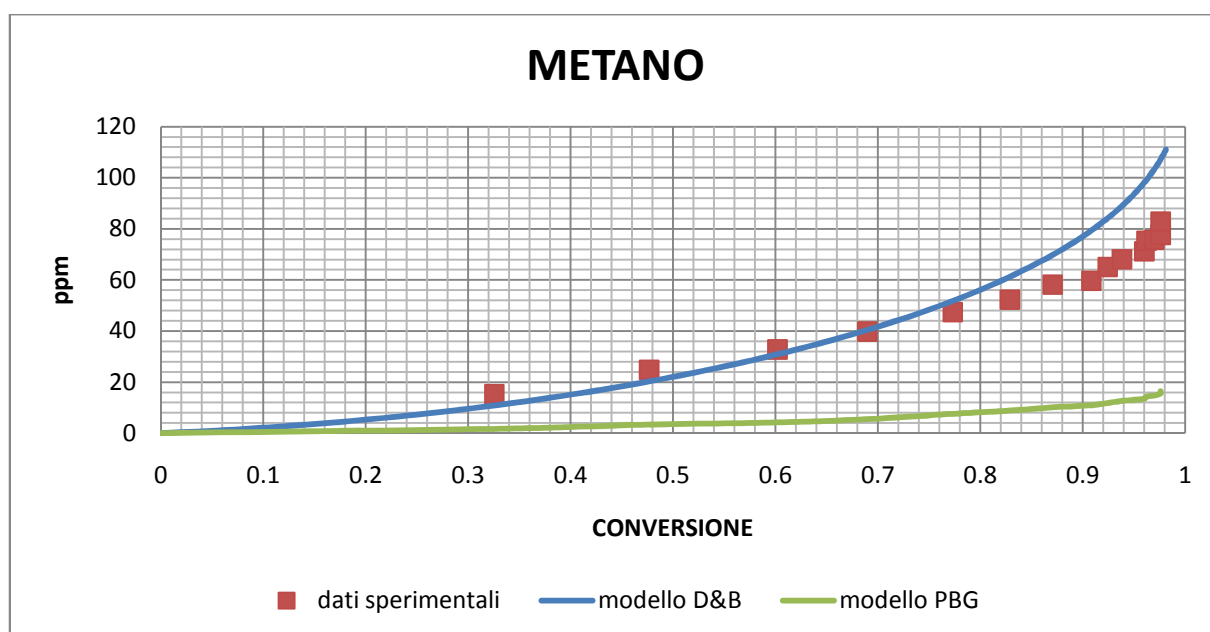


Figura 41. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di METANO in funzione della conversione

e



Una possibile soluzione per migliorare la predizione sia di cresoli sia di metano ed etano potrebbe essere una migliore stima delle costanti cinetiche coinvolte nella produzione e nel consumo del radicale metile.

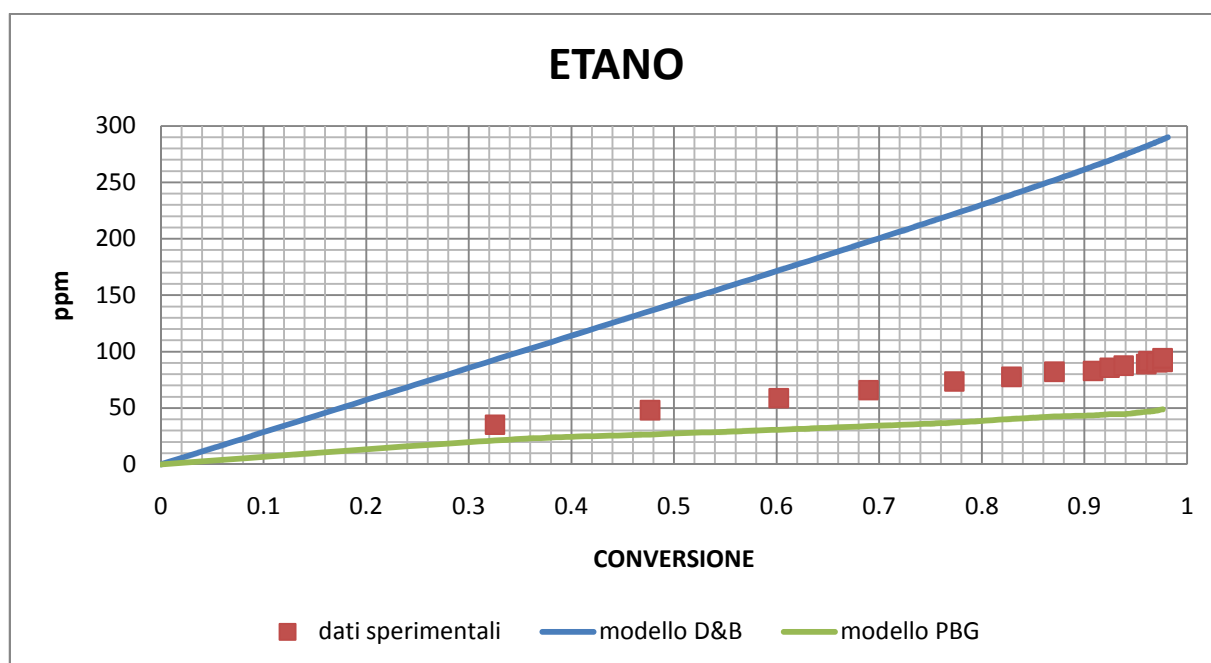


Figura 42. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di ETANO in funzione della conversione

- Per ciò che concerne l'andamento del benzene, come si può osservare in Figura 43, lo schema cinetico PBG sottostima fortemente l'andamento asintotico del composto, che tra l'altro, come mostrato dai dati sperimentali, non è raggiunto nei tempi di reazione, inoltre considera il  $C_6H_6$  uno dei prodotti primari della pirolisi, mentre sembrerebbe essere generato da reazioni successive, come ritenuto dal modello D&B, che è in grado di prevedere molto bene l'andamento della concentrazione nella prima metà del reattore, pur sovrastimandolo nella seconda metà.

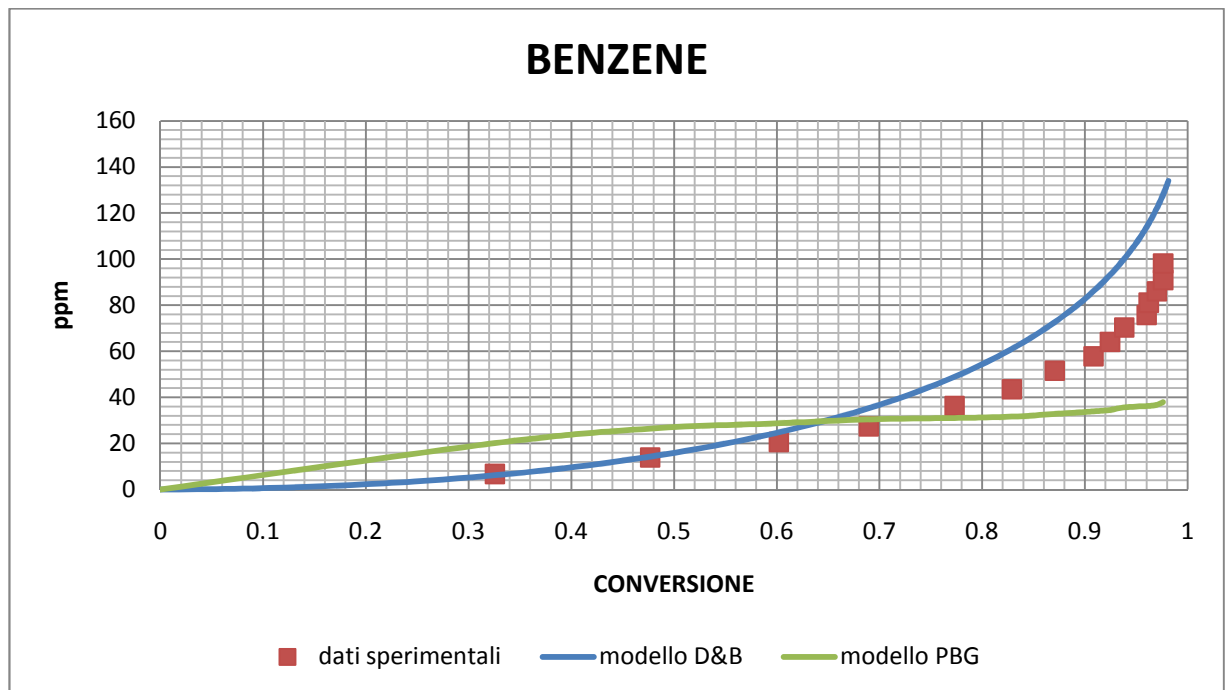
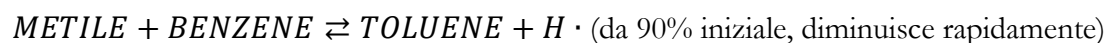


Figura 43. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di **BENZENE** in funzione della conversione

Per questo composto le reazioni di maggiore interesse sono



e



- Il ciclopentadiene è un prodotto secondario della pirolisi, entrambi i modelli danno una buona stima della quantità presente all'inizio, ma sovrastimano la produzione nella sezione successiva.

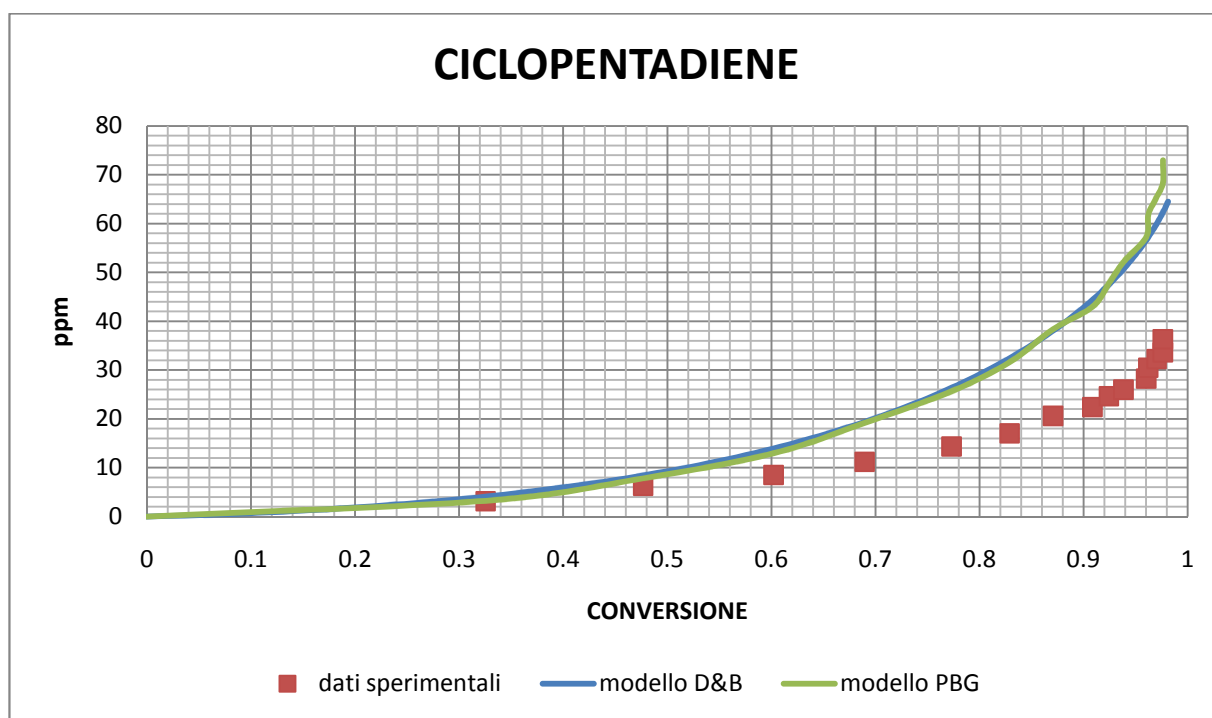


Figura 44. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di CPTD in funzione della conversione



e



sono le due reazioni responsabili complessivamente per un 80% della comparsa di  $C_5H_6$ , mentre il suo consumo è dovuto per il 74% all'attacco da parte del radicale idrogeno



Nel complesso la descrizione del processo di pirolisi dell'anisolo è discreta e richiede ulteriori ricerche indirizzate all'introduzione di nuove reazioni e miglioramenti nella stima dei parametri cinetici di quelle già presenti, soprattutto nei confronti di quelle che influenzano il destino del metile: queste infatti potrebbero portare ad una migliore previsione dell'andamento delle concentrazioni delle sostanze più critiche (metano, etano, metilciclopentadiene e cresoli).

## 4.2 Pirolisi del fenolo

In questo secondo esempio il modello D&B viene applicato alla decomposizione del fenolo ad alta temperatura: l'articolo da cui sono tratti i dati sperimentali è "Pyrolysis and Oxidation of Phenol" di K. Brezinsky, M. Pecullan e I. Glassman, pubblicato sul Journal of Physics and Chemistry nel 1998.

In tale lavoro vengono studiate la pirolisi e l'ossidazione del fenolo ad alta temperatura e pressione atmosferica: lo scopo è quello di analizzare il ruolo estremamente importante che questo composto ha nei processi ossidativi, al fine di comprendere l'intera chimica degli aromatici visti come combustibili. Per ottenere una più completa conoscenza delle reazioni e degli intermedi coinvolti nel cammino reattivo, si è affiancato nell'indagine sull'ossidazione, anche un approfondimento sulla sola cinetica di pirolisi.

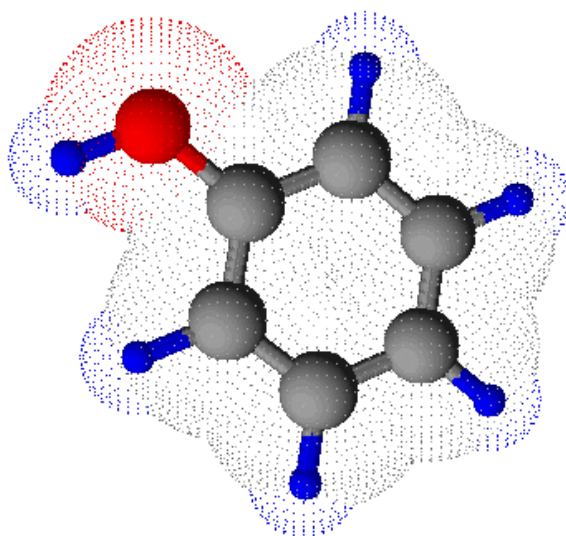


Figura 45. Fenolo ( $C_6H_5OH$ )

Nelle condizioni sperimentali, riportate in Tabella 4, i maggiori componenti pirolitici risultano essere ossido di carbonio e ciclopentadiene, mentre specie minoritarie sono benzene, acetilene, naftalene, metano e metilciclopentadiene.

Condizioni Operative Pirolisi Fenolo			
T [K]	P [atm]	$\tau$ [s]	Anisolo iniziale [ppm]
1173	1	0.131	1004

Tabella 4. Condizioni sperimentali per la pirolisi del fenolo



### 4.2.1 Grafici e confronti

Sono ora riportati una serie di grafici dove vengono mostrate le capacità predittive del modello D&B e dei confronti con i dati sperimentali presi dall'articolo in esame.

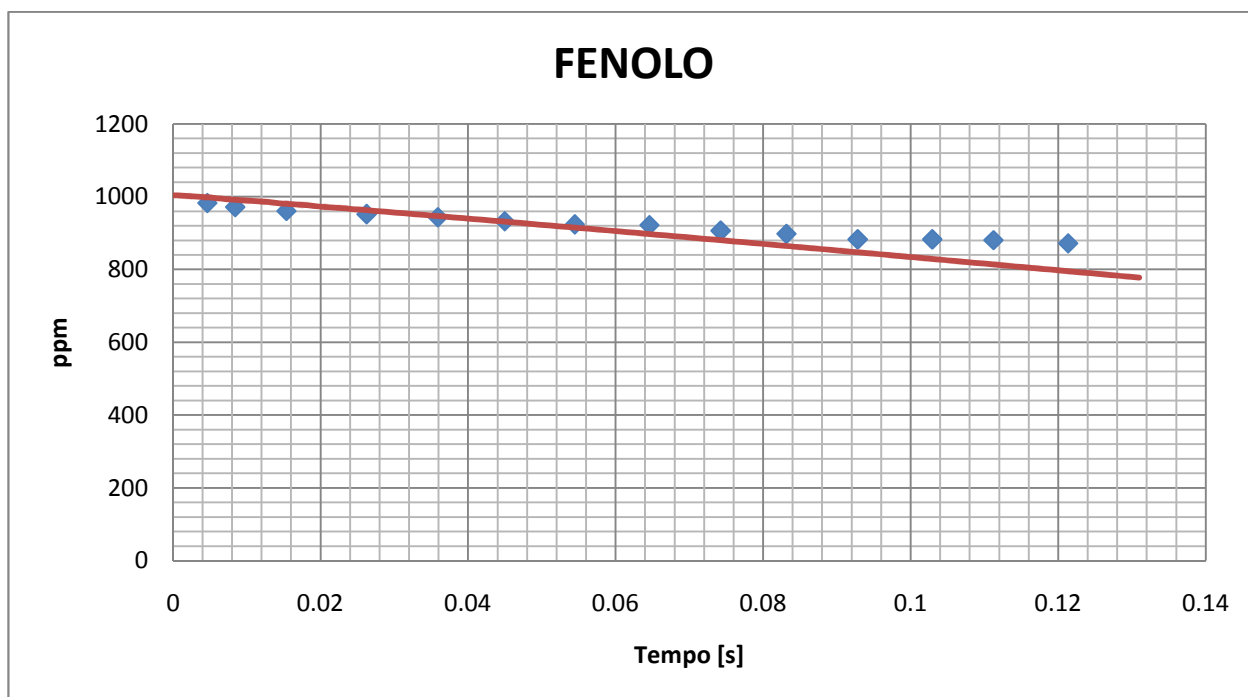


Figura 46. Pirolisi del fenolo: evoluzione di FENOLO in funzione del tempo

Lo schema cinetico adottato descrive in maniera efficace la variazione di concentrazione di fenolo nella fase iniziale di reazione, ma la conversione risulta troppo rapida nel seguito; al contrario di quanto proposto da Brezinsky et al, secondo cui la decomposizione del fenolo avviene sostanzialmente per via termica (a formare un radicale idrogeno e fenoxi) la causa maggiore per la scomparsa di  $C_6H_5OH$  è la sua decomposizione a ciclopentadiene e CO



ma non è da trascurare nemmeno il destino del suo tautomero cicloesadienone (la reazione di isomerizzazione ha un peso relativo di circa il 27% rispetto a tutti i possibili destini del reagente), che porta anch'esso principalmente a CPTD e CO.

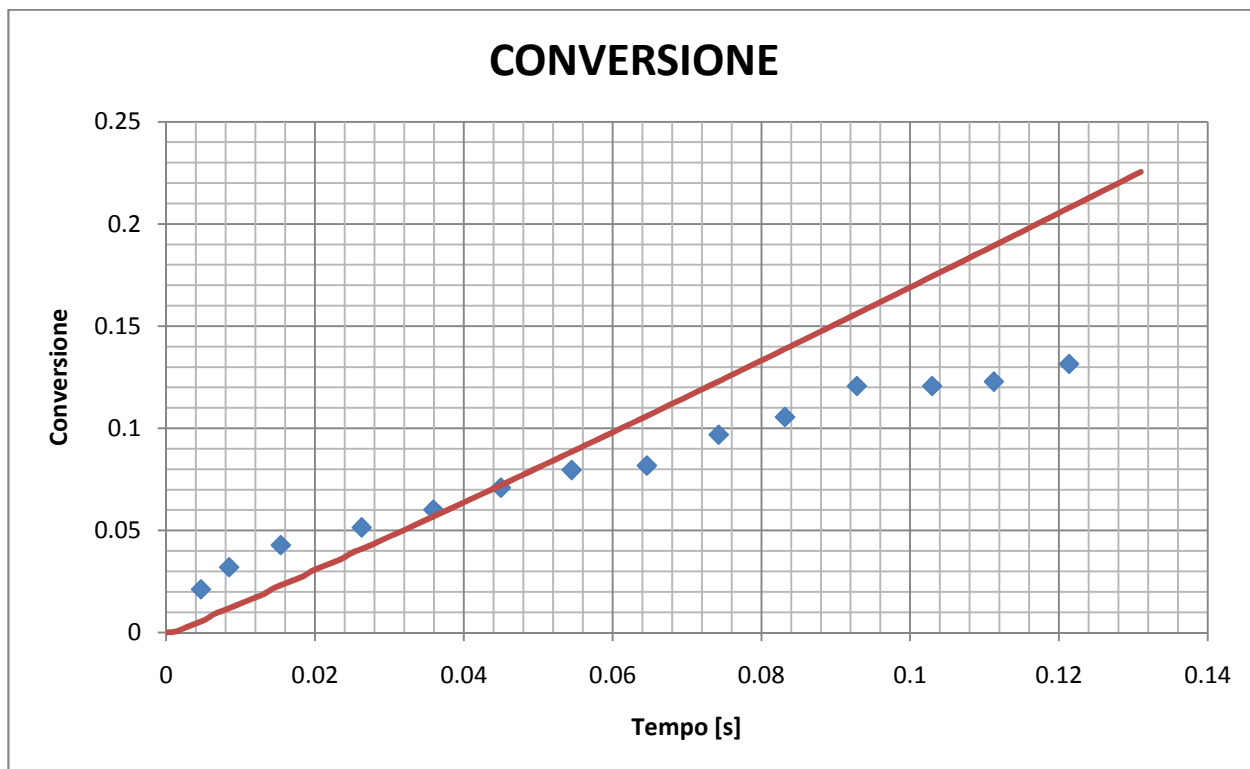


Figura 47. Pirolisi del fenolo: conversione in funzione del tempo

Nonostante l'importanza della reazione, comunque essendo l'isomero un intermedio molto reattivo, esso non sembrerebbe accumularsi nel sistema.

Per ciò che concerne i prodotti in maggiore concentrazione (CO e ciclopentadiene), il modello fornisce ottime previsioni, rappresentando perfettamente l'andamento dei punti sperimentali (Figura 48 e Figura 49).

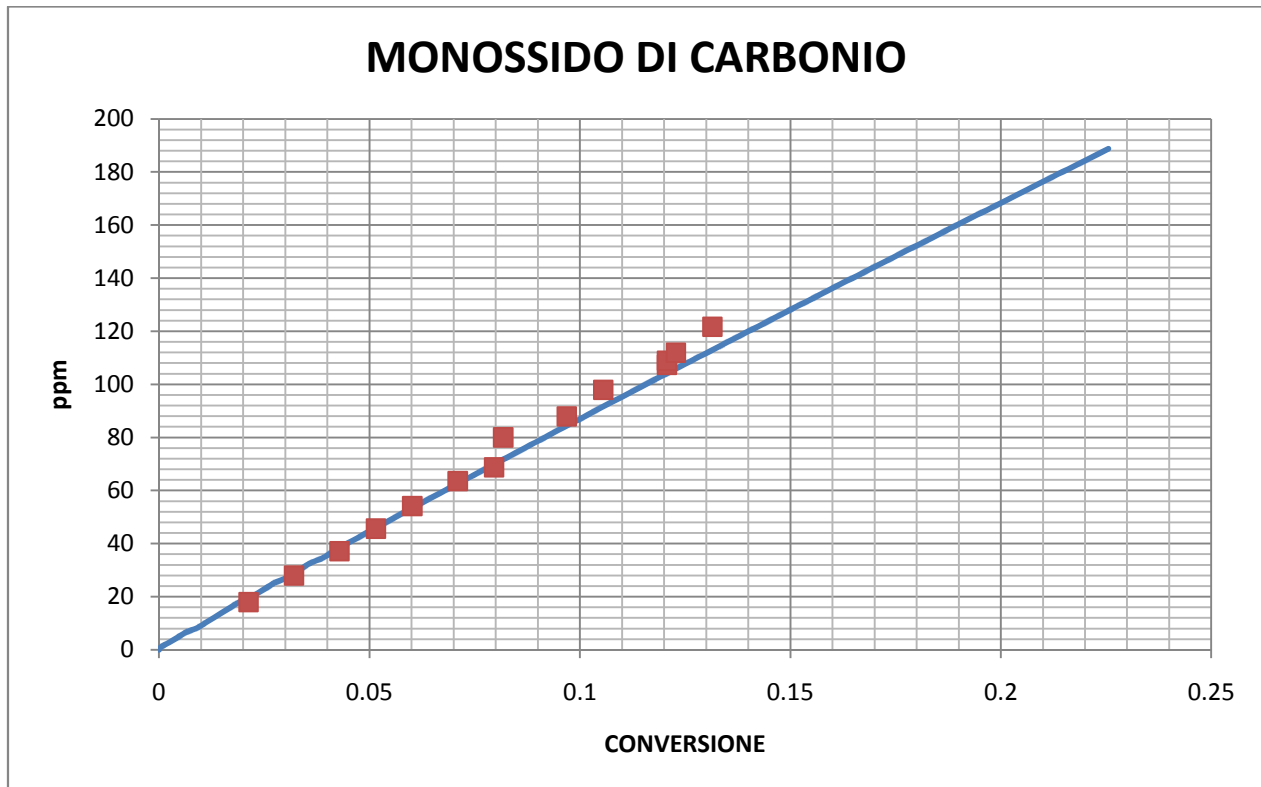


Figura 48. Pirolisi del fenolo: evoluzione di CO in funzione della conversione

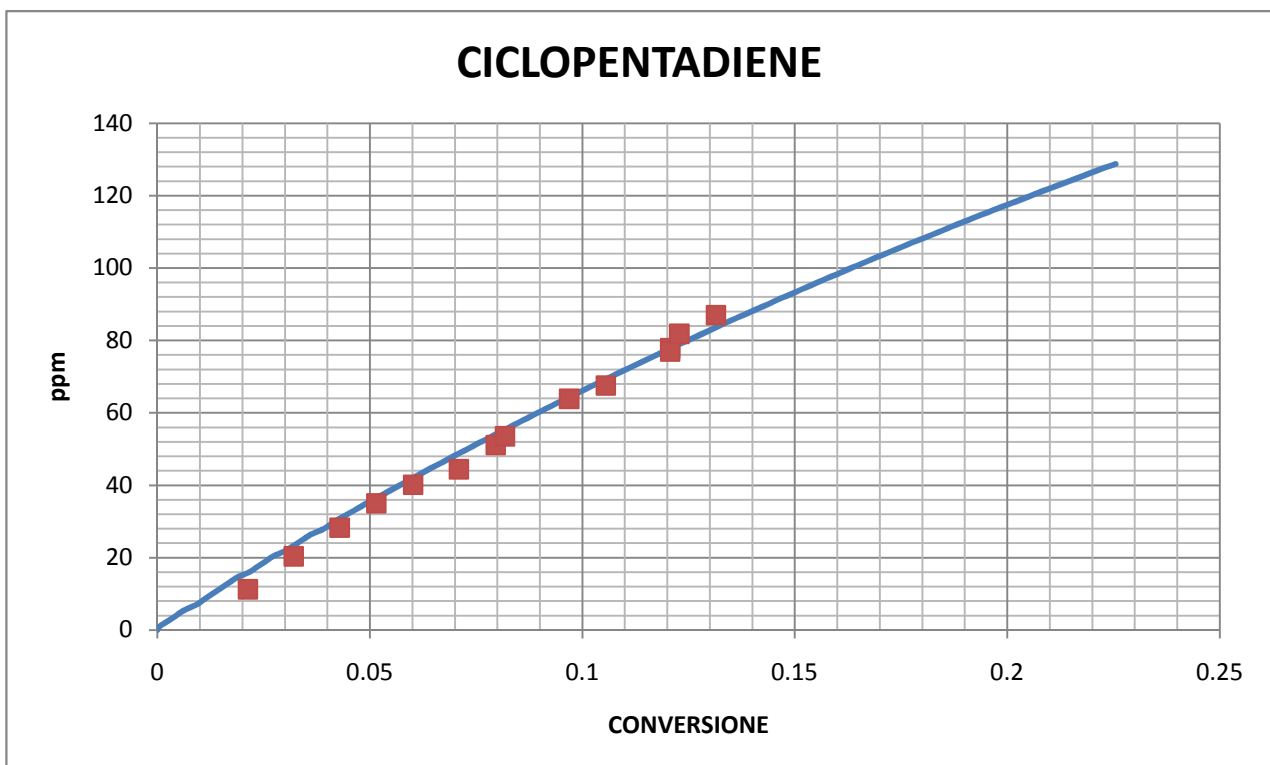
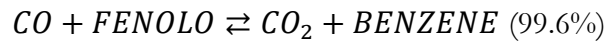


Figura 49. Pirolisi del fenolo: evoluzione di CPTD in funzione della conversione

Questi composti risultano dipendere principalmente dalla decomposizione di fenolo e cicloesadienone per la loro produzione, mentre per quanto riguarda il consumo, CO reagisce con il fenolo secondo la reazione



mentre il ciclopentadiene è consumato (complessivamente circa per il 60%) da una reazione di inizio e dall'attacco del radicale idrogeno



e



I prodotti secondari (metano ed acetilene) sono a loro volta ben rappresentati dal modello D&B, invece per quanto riguarda il benzene, tuttora ne viene sottostimata la concentrazione probabilmente, non tanto per la necessità di una più accurata valutazione delle costanti cinetiche quanto per la mancanza di alcune reazioni nello schema cinetico.



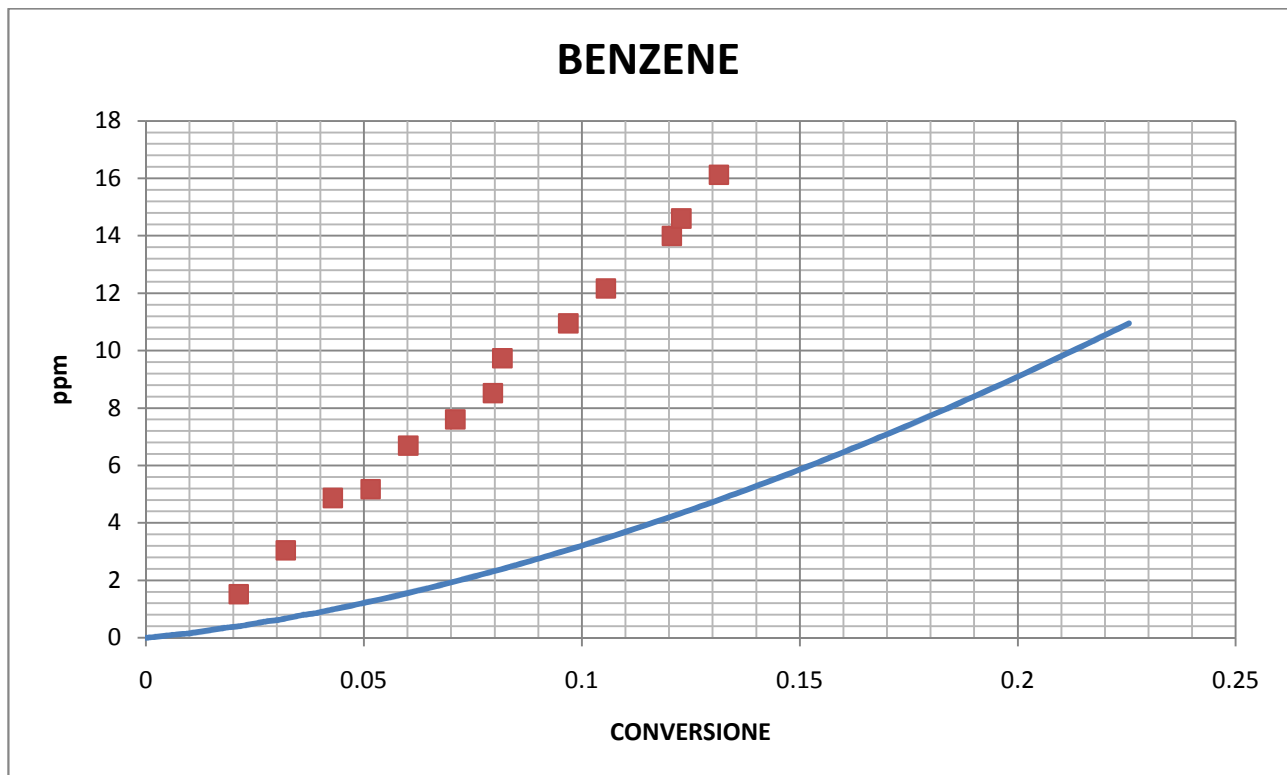
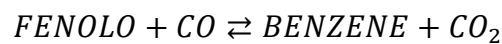
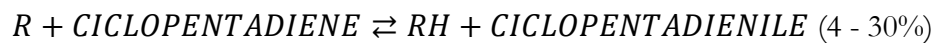
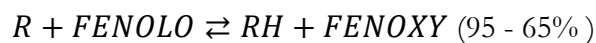


Figura 50. Pirolisi del fenolo: evoluzione di **BENZENE** in funzione della conversione

Per queste tre specie le reazioni che contano di più nella loro formazione sono

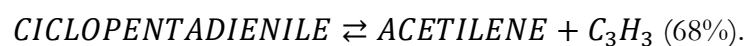


con un peso relativo del 50% per il  $C_6H_6$ , le estrazioni, in particolare



con  $R = \text{METILE} \rightarrow RH = CH_4$

e la decomposizione



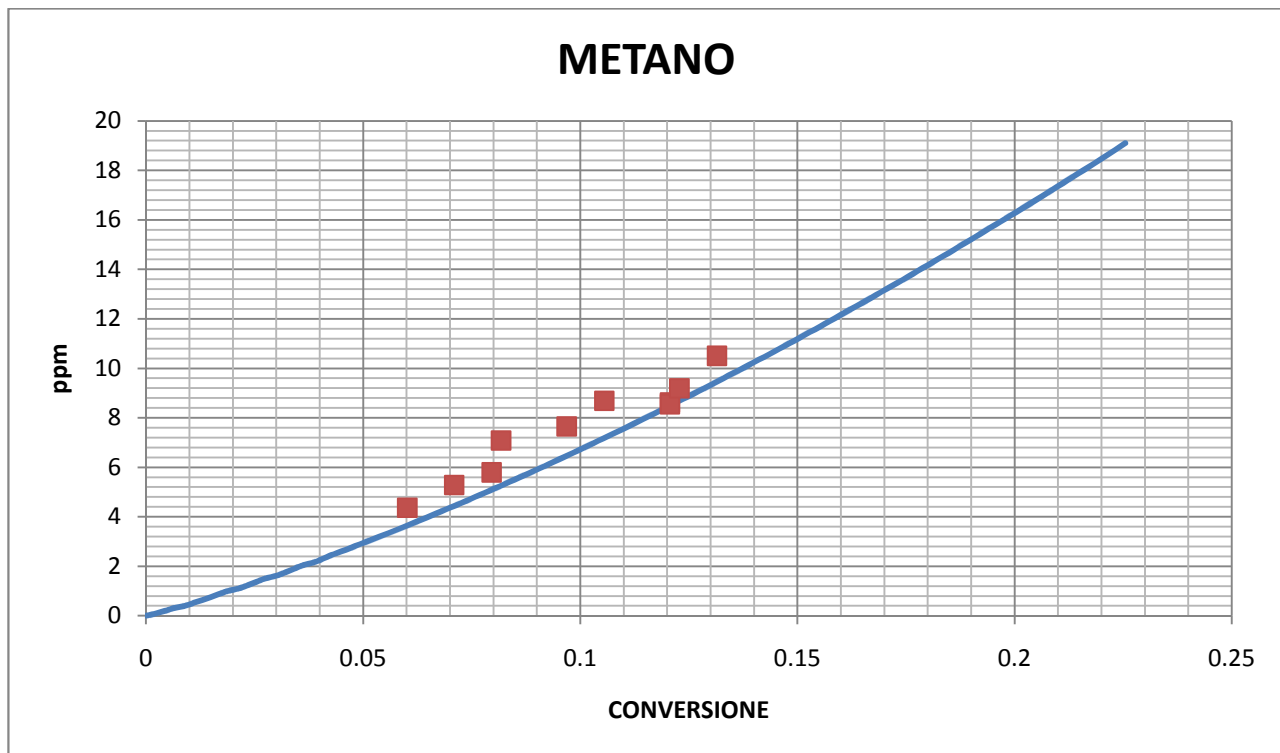
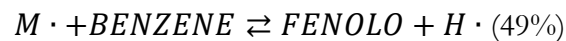
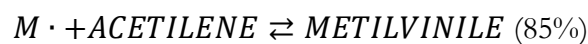


Figura 51. Pirolisi del fenolo: evoluzione di METANO in funzione della conversione

Per il consumo, destano particolare interesse le addizioni del radicale metile (ed anche del radicale ciclopentadienile) su benzene



e l'attacco del radicale metile su  $\text{C}_2\text{H}_2$



Il metano reagisce solamente per estrazione



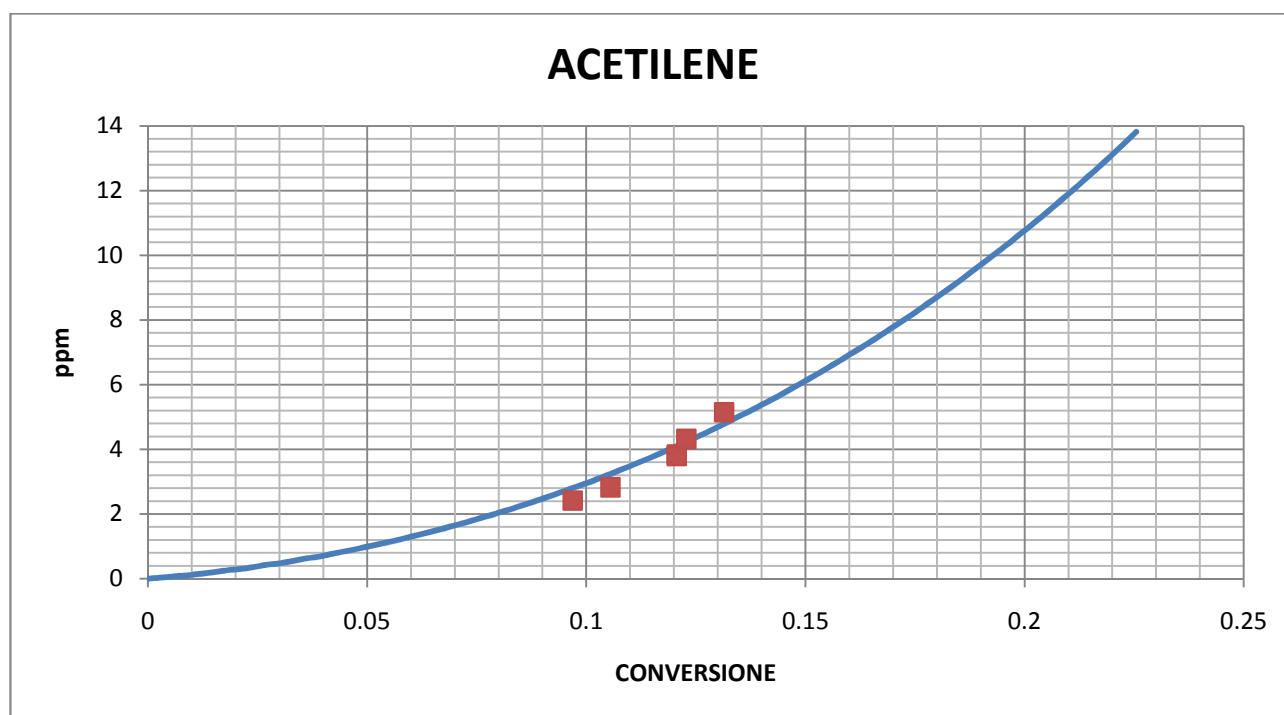


Figura 52. Pirolisi del fenolo: evoluzione di ACETILENE in funzione della conversione

Come per la pirolisi dell'anisolo, anche per il caso del fenolo l'accordo con i dati sperimentali risulta nel complesso molto soddisfacente.

### 4.3 Pirolisi dell'anisolo in condizioni idrogenanti

In questo terzo ed ultimo esempio, lo schema cinetico sviluppato è dedicato alla termolisi dell'anisolo in atmosfera idrogenante: quest'applicazione è stata decisa per testare le capacità predittive del modello nel caso di miscele e non solo per composti puri (come nei due casi precedenti).

I valori sperimentali sono stati estratti dall'articolo di Isabel W. C. E. Arends, Robert Louw e Peter Mulder, "*Kinetics Study of the Thermolysis of Anisole in a Hydrogen Atmosphere*", pubblicato sul Journal of Physics and Chemistry nel 1993.

Questi autori hanno studiato la decomposizione termica in fase gas dell'anisolo, diluito in un atmosfera di idrogeno, all'interno di un reattore tubolare a flusso a pressione ambiente ed in un range di temperature compreso tra i 793 e i 1020 K.

Lo scopo principale del lavoro è l'analisi della stabilità del legame carbonio-fenoxile, il quale gioca un ruolo fondamentale nei trattamenti termici delle molecole di differenti biomasse, come lignina e carbon fossile: il destino di tali strutture non dipende solamente dalla forza interna dei legami, ma anche dall'interazione con i radicali più aggressivi.

Per ciò che riguarda l'apparato sperimentale (reattore e tecniche di analisi) si rimanda alla lettura dell'opera sopra citata.

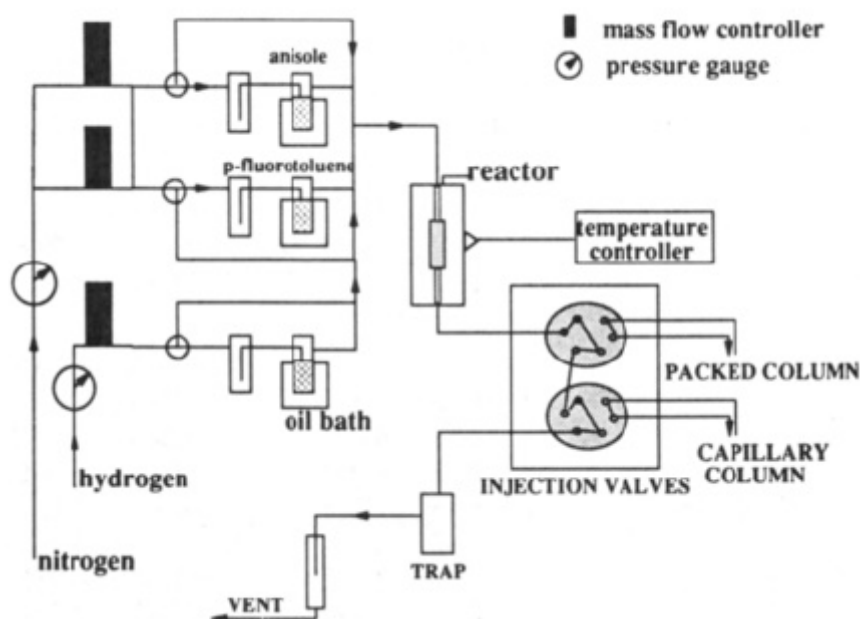


Figura 53. Apparato sperimentale per la pirolisi e l'idrogenolisi dell'anisolo

Uno dei motivi che ha condotto alla scelta dell'opera di Arends et al. è la presenza di un modello proposto dagli stessi autori, con cui è possibile confrontare le capacità predittive: lo schema cinetico consta di 37 reazioni e 23 specie (Tabella 5); per risolverlo è stato usato il pacchetto KINAL, formato da 4 moduli (DIFF per la risoluzione del sistema differenziale di equazioni, SENS per la costruzione della matrice locale di stabilità, PROC per la generazione della matrice di sensitività delle velocità dalle concentrazioni e YRED che fornisce spunti per l'eliminazione delle specie).



		log <i>A</i>	<i>T</i> <sup>**</sup>	<i>E</i> <sub>a</sub>	ref	<i>k</i> (823K) (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> , s <sup>-1</sup> )
T-1 (1)	PhOCH <sub>3</sub> → PhO <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	15.3		63.6	<i>b</i>	2.52 × 10 <sup>-2</sup>
T-2 (13)	PhO <sup>*</sup> + H <sub>2</sub> → PhOH + H <sup>*</sup>	9.96		26.6	16	7.80 × 10 <sup>2</sup>
T-3	PhO <sup>*</sup> + PhOCH <sub>3</sub> → PhOH + PhOCH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	8.62		16.06	<i>c</i>	2.25 × 10 <sup>4</sup>
T-4 (3)	PhO <sup>*</sup> → CO + Cp <sup>*</sup>	11.4		43.9	12	5.51 × 10 <sup>-1</sup>
T-5 (15)	CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + H <sup>*</sup>	3.62	1.83	10.48	<i>d</i>	1.49 × 10 <sup>6</sup>
		-0.18	3.0	7.74	<i>d</i>	
T-6 (12)	CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + PhOCH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + PhOCH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	8.7		10.5	32	8.13 × 10 <sup>5</sup>
T-7 (5)	2CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13.96	-1.18	0.65	36	2.22 × 10 <sup>10</sup>
T-8 (4)	CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + PhO <sup>*</sup> → <i>o/p</i> -cresole	10.15			<i>e</i>	1.40 × 10 <sup>10</sup>
T-9	CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + PhO <sup>*</sup> → PhOCH <sub>3</sub>	9.1			<i>f</i>	1.40 × 10 <sup>9</sup>
T-10 (16)	2PhO <sup>*</sup> → dibenzofuran + H <sub>2</sub> O	8.7			<i>g</i>	5.01 × 10 <sup>8</sup>
T-11 (14)	PhO <sup>*</sup> + H <sup>*</sup> → PhOH	11.8-13			<i>h</i>	1.00 × 10 <sup>13</sup>
T-12 (23)	H <sup>*</sup> + PhOCH <sub>3</sub> → PhOH + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	9.85		5.39	<i>i</i>	2.62 × 10 <sup>8</sup>
T-13 (18)	H <sup>*</sup> + PhOCH <sub>3</sub> → PhOCH <sub>2</sub> <sup>*</sup> + H <sub>2</sub>	9.12		3.89	31	1.22 × 10 <sup>8</sup>
T-14 (20)	PhOCH <sub>2</sub> <sup>*</sup> → PhCOH + H <sup>*</sup>	12.5		21.5	23	6.13 × 10 <sup>6</sup>
T-15 (17)	H <sup>*</sup> + PhOCH <sub>3</sub> → PhH + CO + H <sub>2</sub> + H <sup>*</sup>	9.55		5.39	<i>g</i>	1.33 × 10 <sup>8</sup>
T-16	H <sup>*</sup> + CH <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1.35	3	8.76	37	5.87 × 10 <sup>7</sup>
T-17 (7)	H <sup>*</sup> + PhOH → H <sub>2</sub> + PhO <sup>*</sup>	10.2		6.1	16	3.79 × 10 <sup>8</sup>
T-18 (6)	H <sup>*</sup> + PhOH → <sup>*</sup> OH + PhH	9.85		5.39	16	2.62 × 10 <sup>8</sup>
T-19 (24)	H <sup>*</sup> + PhOH → CO + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup>	10.4		4.7	<i>h</i>	1.42 × 10 <sup>9</sup>
T-20	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> -Ph-OH → PhOH + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	10.08		5.12	28b	5.24 × 10 <sup>8</sup>
T-21	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> -Ph-OH → PhCH <sub>3</sub> + <sup>*</sup> OH	9.85		5.39	16	2.62 × 10 <sup>8</sup>
T-22	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> -Ph-OH → H <sub>2</sub> + <sup>*</sup> CH <sub>2</sub> -Ph-OH	-7.12	5.5	0.34	38	6.70 × 10 <sup>8</sup>
T-23	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> -Ph-OH → H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> -Ph-O <sup>*</sup>	10.2		6.1	16	3.79 × 10 <sup>8</sup>
T-24	H <sup>*</sup> + <sup>*</sup> CH <sub>2</sub> -Ph-OH → CH <sub>3</sub> -Ph-OH	11.3			est	2.00 × 10 <sup>11</sup>
T-25	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> -Ph-O <sup>*</sup> → CH <sub>3</sub> -Ph-OH	11.3			est	2.00 × 10 <sup>11</sup>
T-26	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> -Ph-OH → CO + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> + H <sup>*</sup>	10.4		4.7	<i>j</i>	1.42 × 10 <sup>9</sup>
T-27	CH <sub>3</sub> -Ph-O <sup>*</sup> → CO + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sup>*</sup>	11.4		43.9	<i>k</i>	5.51 × 10 <sup>-1</sup>
T-28	H <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> → CH <sub>4</sub>	12.08	-0.4		37	8.19 × 10 <sup>10</sup>
T-29	H <sup>*</sup> + Cp <sup>*</sup> → CpH	11.3			est	2.00 × 10 <sup>11</sup>
T-30	CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + Cp <sup>*</sup> → CpCH <sub>3</sub>	9.1			est	1.40 × 10 <sup>9</sup>
T-31	2Cp <sup>*</sup> → naphthalene	8.0			est	1.00 × 10 <sup>8</sup>
T-32	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup> → CpH + H <sup>*</sup>	15.5		32	est	1.00 × 10 <sup>7</sup>
T-33 (25)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>*</sup>	15.5		35.5	<i>l</i>	1.18 × 10 <sup>6</sup>
T-34	Ph <sup>*</sup> + H <sub>2</sub> → PhH + H <sup>*</sup>	1.48	2.63	8.54	<i>m</i>	7.57 × 10 <sup>6</sup>
T-35	<sup>*</sup> OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H <sup>*</sup>	5.0	1.6	3.30	34	6.15 × 10 <sup>8</sup>
T-36 (21)	H <sup>*</sup> + PhCOH → H <sub>2</sub> + Ph <sup>*</sup> + CO	10.6		4.21	<i>n</i>	3.03 × 10 <sup>9</sup>
T-37	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>*</sup> → PhH	8.0			est	1.00 × 10 <sup>8</sup>

<sup>a</sup> In units of s<sup>-1</sup> and M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Numbers between brackets refer to the reaction numbers used in the text. <sup>b</sup> This work. <sup>c</sup> H<sup>\*</sup>-transfer to and from a resonance stabilized radical; see ref 24. <sup>d</sup> For the lower temperature region the value of Schatz<sup>35</sup> was used, whereas in the high-temperature region the (higher) value of Warnatz<sup>34</sup> was used. <sup>e</sup> Stated equal to benzyl + CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>.<sup>15</sup> <sup>f</sup> Stated equal to 0.10 times the formation of cresols, according to spin densities (see text). <sup>g</sup> Fitted to data. T-10 is the overall result of reaction 16 as given in text. A hydrogen atom abstracts H from 2,2'-dihydroxybiphenyl, and by subsequent OH<sup>\*</sup> release another H<sup>\*</sup> is formed together with benzofuran, so no chain branching occurs. The estimated rate constant is close to the one in ref 26 (*k*<sub>16</sub> = 10<sup>8.2</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). <sup>h</sup> See text. <sup>i</sup> See text, rate constant as for addition of H<sup>\*</sup> at ipso-position in phenol. <sup>j</sup> As for phenol, see text; formed methylcyclopentadiene ends up as benzene. <sup>k</sup> As for phenoxy, ref 12. <sup>l</sup> See text, rate constant fitted to ratio cyclopentadiene/ethylene. <sup>m</sup> As for vinyl radical, ref 37. <sup>n</sup> As for acetaldehyde, ref 37.

Tabella 5. Schema cinetico di Arends et al. per l'idrogenolisi dell'anisolo

### 4.3.1 Previsioni e confronti

Sono ora proposte delle tabelle in cui viene riportato:

- la concentrazione di ingresso  $C_{0,i}$  della specie  $i$ ;
- la concentrazione di uscita  $C_i$  della specie  $i$ ;
- la previsione ottenuta dal modello proposto da Arends et al. (dati riportati dall'articolo citato precedentemente);
- la previsione del modello D&B;



Le condizioni operative sono riportate per ogni prova sperimentale ed i risultati sono riprodotti non allo stesso tempo di residenza, ma a pari conversione.

### Regione a bassa temperatura

INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	793		<b>T [K]</b>	803	
	<b>P [atm]</b>	1.03		<b>P [atm]</b>	1.03	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.9		<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.86	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	5.05E-04		<b>anisolo</b>	4.74E-04	
	<b>idrogeno</b>	6.13E-03		<b>idrogeno</b>	6.06E-03	
	<b>azoto</b>	9.23E-03		<b>azoto</b>	9.12E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
anisolo	4.65E-04	4.67E-04	4.65E-04	4.24E-04	4.27E-04	4.24E-04
fenolo	2.70E-05	2.13E-05	2.90E-05	3.25E-05	2.70E-05	3.61E-05
benzaldeide	5.21E-06	6.52E-06	1.68E-06	6.32E-06	7.10E-06	2.16E-06
benzene	6.17E-06	7.85E-06	6.63E-07	7.91E-06	9.20E-06	9.43E-07
ciclopentadiene	1.62E-06	1.37E-06	1.08E-06	2.39E-06	2.06E-06	1.86E-06
o-/p-cresolo	6.36E-07	3.78E-07	3.95E-07	8.90E-07	5.77E-07	6.03E-07
dibenzofurano	1.26E-07	1.79E-07	3.55E-09	1.98E-07	3.05E-07	6.75E-09
naftalene	nd	3.48E-11	3.63E-10	nd	8.76E-11	9.82E-10
toluene	nd	4.18E-09	8.23E-07	nd	7.61E-09	1.01E-06
CO	6.99E-06	9.03E-06	4.48E-06	9.97E-06	9.03E-06	6.98E-06
metano	2.63E-05	2.33E-05	3.20E-05	3.41E-05	1.10E-05	4.19E-05
etilene	1.75E-07	1.48E-07	1.56E-09	2.94E-07	2.30E-07	3.54E-09
etano	8.36E-08	6.81E-08	2.53E-07	1.33E-07	9.52E-08	3.59E-07
metilciclopentadiene	nd	1.19E-09	1.36E-06	nd	2.27E-09	1.99E-06
acqua	nd	4.58E-07	6.71E-08	nd	7.29E-07	1.22E-07
fenoxy	nd	1.19E-08	6.83E-09	nd	1.55E-08	9.15E-09
H	nd	2.09E-11	1.26E-10	nd	2.41E-11	1.60E-10
metile	nd	6.93E-10	1.46E-08	nd	8.36E-10	1.66E-08
ciclopentadienile	nd	4.45E-10	7.83E-10	nd	7.06E-10	1.41E-09
OH	nd	3.12E-14	5.91E-14	nd	4.58E-14	9.87E-14
fenile	nd	1.07E-11	2.04E-11	nd	1.26E-11	3.05E-11

INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	813		<b>T [K]</b>	823	
	<b>P [atm]</b>	1.03		<b>P [atm]</b>	1.03	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.81		<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.77	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	4.83E-04		<b>anisolo</b>	4.49E-04	
	<b>idrogeno</b>	5.98E-03		<b>idrogeno</b>	5.91E-03	
	<b>azoto</b>	9.01E-03		<b>azoto</b>	8.90E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
anisolo	4.15E-04	4.20E-04	4.15E-04	3.66E-04	3.71E-04	3.66E-04
fenolo	4.33E-05	3.72E-05	4.60E-05	5.27E-05	4.68E-05	5.36E-05
benzaldeide	8.11E-06	8.49E-06	2.97E-06	8.37E-06	8.94E-06	3.66E-06
benzene	1.11E-05	1.19E-05	1.42E-06	1.41E-05	1.35E-05	2.01E-06
ciclopentadiene	3.61E-06	3.42E-06	3.37E-06	4.76E-06	4.98E-06	5.61E-06
o-/p-cresolo	1.33E-06	1.01E-06	1.02E-06	1.76E-06	1.51E-06	1.46E-06
dibenzofurano	3.27E-07	5.72E-07	1.44E-08	4.85E-07	9.32E-07	2.57E-08
naftalene	nd	2.26E-10	3.33E-09	nd	5.44E-10	9.12E-09
toluene	nd	1.61E-08	1.39E-06	1.67E-07	2.81E-08	1.65E-06
CO	1.51E-05	1.48E-05	1.19E-05	2.03E-05	1.78E-05	1.83E-05
metano	4.79E-05	4.26E-05	5.68E-05	6.15E-05	5.49E-05	7.27E-05
etilene	5.21E-07	3.87E-07	8.93E-09	7.14E-07	5.79E-07	2.03E-08
etano	2.39E-07	1.60E-07	5.39E-07	3.59E-07	2.25E-07	7.29E-07
metilciclopentadiene	nd	4.78E-09	3.16E-06	nd	8.90E-09	4.18E-06
acqua	nd	1.28E-06	2.28E-07	nd	1.98E-06	3.99E-07
fenoxi	nd	2.12E-08	1.27E-08	nd	2.69E-08	1.62E-08
H	nd	2.75E-11	1.90E-10	nd	3.07E-11	2.35E-10
metile	nd	1.10E-09	1.92E-08	nd	1.31E-09	2.10E-08
ciclopentadienile	nd	1.13E-09	2.77E-09	nd	1.75E-09	4.86E-09
OH	nd	7.54E-14	1.61E-13	nd	1.07E-13	2.52E-13
fenile	nd	1.68E-11	4.96E-11	nd	1.87E-11	7.11E-11



INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	833		<b>T [K]</b>	843	
	<b>P [atm]</b>	1.03		<b>P [atm]</b>	1.03	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.72		<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.69	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	4.49E-04		<b>anisolo</b>	4.15E-04	
	<b>idrogeno</b>	5.84E-03		<b>idrogeno</b>	5.77E-03	
	<b>azoto</b>	8.79E-03		<b>azoto</b>	8.69E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
<b>anisolo</b>	3.34E-04	3.45E-04	3.34E-04	2.75E-04	2.88E-04	2.75E-04
<b>fenolo</b>	6.87E-05	6.28E-05	6.64E-05	8.52E-05	7.75E-05	6.97E-05
<b>benzaldeide</b>	1.38E-05	1.02E-05	5.12E-06	1.41E-05	1.01E-05	5.95E-06
<b>benzene</b>	1.92E-05	1.67E-05	3.34E-06	2.41E-05	1.85E-05	4.70E-06
<b>ciclopentadiene</b>	6.04E-06	7.80E-06	1.06E-05	7.13E-06	1.09E-05	1.61E-05
<b>o-/p-cresolo</b>	2.47E-06	2.48E-06	2.44E-06	3.04E-06	3.56E-06	3.19E-06
<b>dibenzofurano</b>	7.02E-07	1.63E-06	5.63E-08	9.81E-07	2.50E-06	9.08E-08
<b>naftalene</b>	nd	1.32E-09	3.53E-08	1.26E-07	3.00E-09	8.85E-08
<b>toluene</b>	2.76E-07	5.45E-08	2.33E-06	3.95E-07	9.00E-08	2.64E-06
<b>CO</b>	2.86E-05	2.33E-05	3.31E-05	3.68E-05	2.79E-05	4.83E-05
<b>metano</b>	8.35E-05	7.57E-05	1.04E-04	1.06E-04	9.61E-05	1.29E-04
<b>etilene</b>	1.06E-06	9.32E-07	5.58E-08	1.40E-06	1.34E-06	1.18E-07
<b>etano</b>	6.23E-07	3.62E-07	1.10E-06	9.37E-07	5.04E-07	1.42E-06
<b>metilciclopentadiene</b>	nd	1.77E-08	6.39E-06	nd	3.16E-08	7.41E-06
<b>acqua</b>	nd	3.29E-06	7.94E-07	nd	4.85E-06	1.29E-06
<b>fenoxy</b>	nd	3.52E-08	2.11E-08	nd	4.29E-08	2.45E-08
<b>H</b>	nd	3.42E-11	2.68E-10	nd	3.66E-11	3.25E-10
<b>metile</b>	nd	1.66E-09	2.26E-08	nd	1.91E-09	2.37E-08
<b>ciclopentadienile</b>	nd	2.72E-09	9.30E-09	nd	4.08E-09	1.47E-08
<b>OH</b>	nd	1.63E-13	3.86E-13	nd	2.19E-13	5.39E-13
<b>fenile</b>	nd	2.25E-11	1.12E-10	nd	2.30E-11	1.48E-10



INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	853		<b>T [K]</b>	863	
	<b>P [atm]</b>	1.03		<b>P [atm]</b>	1.03	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.64		<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.61	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	4.30E-04		<b>anisolo</b>	3.83E-04	
	<b>idrogeno</b>	5.70E-03		<b>idrogeno</b>	5.64E-03	
	<b>azoto</b>	8.58E-03		<b>azoto</b>	8.48E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
<b>anisolo</b>	2.45E-04	2.58E-04	2.45E-04	1.82E-04	1.87E-04	1.82E-04
<b>fenolo</b>	1.13E-04	1.04E-04	7.82E-05	1.26E-04	1.20E-04	6.90E-05
<b>benzaldeide</b>	1.71E-05	1.15E-05	8.02E-06	1.19E-05	1.03E-05	8.18E-06
<b>benzene</b>	3.28E-05	2.35E-05	7.84E-06	3.71E-05	2.43E-05	9.92E-06
<b>ciclopentadiene</b>	8.43E-06	1.69E-05	2.66E-05	8.81E-06	2.14E-05	3.41E-05
<b>o-/p-cresolo</b>	4.24E-06	5.85E-06	4.91E-06	4.59E-06	7.26E-06	5.30E-06
<b>dibenzofurano</b>	1.38E-06	4.28E-06	1.79E-07	1.77E-06	5.75E-06	2.30E-07
<b>naftalene</b>	2.28E-07	6.99E-09	2.77E-07	3.51E-07	1.46E-08	5.08E-07
<b>toluene</b>	6.45E-07	1.74E-07	3.74E-06	8.03E-07	2.47E-07	3.73E-06
<b>CO</b>	4.98E-05	3.80E-05	8.07E-05	5.67E-05	4.27E-05	1.02E-04
<b>metano</b>	1.42E-04	1.34E-04	1.82E-04	1.60E-04	1.58E-04	2.07E-04
<b>etilene</b>	1.96E-06	2.12E-06	2.85E-07	2.46E-06	2.75E-06	4.90E-07
<b>etano</b>	1.42E-06	8.46E-07	2.10E-06	1.88E-06	1.03E-06	2.41E-06
<b>metilciclopentadiene</b>	nd	6.24E-08	1.03E-05	nd	9.77E-08	9.78E-06
<b>acqua</b>	nd	7.99E-06	2.31E-06	nd	1.05E-05	3.18E-06
<b>fenoxy</b>	nd	5.45E-08	2.95E-08	nd	6.06E-08	3.02E-08
<b>H</b>	nd	3.93E-11	3.69E-10	nd	3.92E-11	4.64E-10
<b>metile</b>	nd	2.36E-09	2.51E-08	nd	2.38E-09	2.48E-08
<b>ciclopentadienile</b>	nd	6.18E-09	2.41E-08	nd	8.87E-09	3.23E-08
<b>OH</b>	nd	3.24E-13	7.40E-13	nd	3.77E-13	9.03E-13
<b>fenile</b>	nd	2.69E-11	2.20E-10	nd	2.29E-11	2.56E-10

INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	873		<b>T [K]</b>	853	
	<b>P [atm]</b>	1.03		<b>P [atm]</b>	1.00	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.56		<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.89	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	4.16E-04		<b>anisolo</b>	4.22E-05	
	<b>idrogeno</b>	5.57E-03		<b>idrogeno</b>	5.99E-03	
	<b>azoto</b>	8.39E-03		<b>azoto</b>	8.25E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
anisolo	1.47E-04	1.50E-04	1.47E-04	2.07E-05	nd	2.07E-05
fenolo	1.68E-04	1.57E-04	6.64E-05	1.31E-05	nd	8.13E-06
benzaldeide	1.22E-05	1.15E-05	1.06E-05	1.27E-06	nd	6.40E-07
benzene	5.03E-05	3.15E-05	1.72E-05	3.70E-06	nd	9.14E-07
ciclopentadiene	9.85E-06	3.21E-05	5.33E-05	9.90E-07	nd	4.33E-06
o-/p-cresolo	6.64E-06	1.16E-05	7.46E-06	2.40E-07	nd	1.11E-07
dibenzofurano	2.70E-06	9.40E-06	4.35E-07	1.21E-07	nd	2.84E-09
naftalene	6.44E-07	3.22E-08	1.52E-06	2.90E-08	nd	6.75E-09
toluene	1.37E-06	4.59E-07	5.40E-06	3.17E-08	nd	5.51E-08
CO	7.95E-05	5.92E-05	1.64E-04	6.85E-06	nd	1.15E-05
metano	2.15E-04	2.16E-04	2.92E-04	1.81E-05	nd	2.68E-05
etilene	3.28E-06	4.21E-06	1.12E-06	nd	nd	2.98E-08
etano	2.89E-06	1.75E-06	3.50E-06	2.02E-07	nd	7.06E-08
metilciclopentadiene	nd	1.84E-07	1.28E-05	nd	nd	1.50E-07
acqua	nd	1.67E-05	5.42E-06	nd	nd	4.11E-07
fenoxi	nd	7.26E-08	3.20E-08	nd	nd	4.20E-09
H	nd	3.91E-11	5.13E-10	nd	nd	8.46E-10
metile	nd	2.67E-09	2.37E-08	nd	nd	5.18E-09
ciclopentadienile	nd	1.30E-08	4.81E-08	nd	nd	5.29E-09
OH	nd	5.08E-13	1.06E-12	nd	nd	1.83E-13
fenile	nd	2.47E-11	3.47E-10	nd	nd	2.12E-11

INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	863		<b>T [K]</b>	873	
	<b>P [atm]</b>	1.00		<b>P [atm]</b>	1.00	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.85		<b><math>\tau</math> [s]</b>	3.8	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	4.59E-05		<b>anisolo</b>	4.74E-05	
	<b>idrogeno</b>	5.92E-03		<b>idrogeno</b>	5.85E-03	
	<b>azoto</b>	8.15E-03		<b>azoto</b>	8.06E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
<b>anisolo</b>	1.82E-05	nd	1.83E-05	1.43E-05	nd	1.43E-05
<b>fenolo</b>	1.70E-05	nd	8.08E-06	2.00E-05	nd	6.98E-06
<b>benzaldeide</b>	1.38E-06	nd	8.22E-07	1.35E-06	nd	9.64E-07
<b>benzene</b>	4.80E-06	nd	1.32E-06	5.74E-06	nd	1.78E-06
<b>ciclopentadiene</b>	1.36E-06	nd	6.29E-06	1.65E-06	nd	8.30E-06
<b>o-/p-cresolo</b>	3.08E-07	nd	1.57E-07	3.85E-07	nd	1.87E-07
<b>dibenzofurano</b>	1.85E-07	nd	5.02E-09	2.53E-07	nd	7.64E-09
<b>naftalene</b>	5.85E-08	nd	1.73E-08	1.02E-07	nd	3.71E-08
<b>toluene</b>	4.74E-08	nd	7.96E-08	6.92E-08	nd	1.02E-07
<b>CO</b>	9.02E-06	nd	1.73E-05	1.14E-05	nd	2.35E-05
<b>metano</b>	2.38E-05	nd	3.57E-05	2.88E-05	nd	4.43E-05
<b>etilene</b>	nd	nd	5.95E-08	nd	nd	1.06E-07
<b>etano</b>	3.08E-07	nd	1.04E-07	4.10E-07	nd	1.36E-07
<b>metilciclopentadiene</b>	nd	nd	1.99E-07	nd	nd	2.26E-07
<b>acqua</b>	nd	nd	6.19E-07	nd	nd	8.52E-07
<b>fenoxy</b>	nd	nd	4.68E-09	nd	nd	4.59E-09
<b>H</b>	nd	nd	9.42E-10	nd	nd	1.04E-09
<b>metile</b>	nd	nd	5.22E-09	nd	nd	4.61E-09
<b>ciclopentadienile</b>	nd	nd	7.72E-09	nd	nd	1.01E-08
<b>OH</b>	nd	nd	2.13E-13	nd	nd	2.13E-13
<b>fenile</b>	nd	nd	2.94E-11	nd	nd	3.66E-11

## Regione ad alta temperatura

INGRESSO						
	T [K]	983		T [K]	993	
	P [atm]	1.2		P [atm]	1.2	
	$\tau$ [s]	0.0165		$\tau$ [s]	0.0163	
		C <sub>0</sub> sper [mol/l]			C <sub>0</sub> sper [mol/l]	
	anisolo	3.97E-04		anisolo	3.75E-04	
	idrogeno	6.52E-03		idrogeno	6.46E-03	
	azoto	7.96E-03		azoto	7.89E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
anisolo	3.09E-04	nd	3.09E-04	2.80E-04	nd	2.80E-04
fenolo	4.67E-05	nd	5.00E-05	5.13E-05	nd	5.15E-05
benzaldeide	6.55E-06	nd	4.35E-06	6.97E-06	nd	4.67E-06
benzene	8.83E-06	nd	2.94E-06	9.56E-06	nd	3.39E-06
ciclopentadiene	5.08E-06	nd	6.79E-06	6.14E-06	nd	8.32E-06
o-/p-cresolo	1.52E-05	nd	6.86E-06	1.61E-05	nd	8.07E-06
dibenzofurano	5.82E-07	nd	2.15E-07	6.47E-07	nd	2.71E-07
naftalene	nd	nd	1.30E-08	nd	nd	1.95E-08
toluene	nd	nd	1.33E-06	2.10E-07	nd	1.42E-06
CO	1.58E-05	nd	1.91E-05	1.97E-05	nd	2.31E-05
metano	5.00E-05	nd	7.23E-05	5.71E-05	nd	7.96E-05
etilene	3.33E-07	nd	3.72E-07	3.88E-07	nd	5.63E-07
etano	1.21E-06	nd	3.99E-06	1.58E-06	nd	4.60E-06
metilciclopentadiene	nd	nd	2.84E-06	2.87E-06	nd	3.12E-06
acqua	nd	nd	9.08E-07	nd	nd	1.16E-06
fenoxy	nd	nd	3.15E-07	nd	nd	3.56E-07
H	nd	nd	1.27E-08	nd	nd	1.50E-08
metile	nd	nd	4.51E-07	nd	nd	4.89E-07
ciclopentadienile	nd	nd	4.36E-08	nd	nd	5.58E-08
OH	nd	nd	2.24E-11	nd	nd	2.93E-11
fenile	nd	nd	1.70E-09	nd	nd	2.08E-09
metilnaftalene	nd	nd	1.66E-09	nd	nd	2.23E-09



INGRESSO						
	T [K]	998		T [K]	1003	
	P [atm]	1.2		P [atm]	1.2	
	$\tau$ [s]	0.0151		$\tau$ [s]	0.0151	
		$C_0$ sper [mol/l]			$C_0$ sper [mol/l]	
	anisolo	2.00E-04		anisolo	1.78E-04	
	idrogeno	6.51E-03		idrogeno	6.49E-03	
	azoto	7.94E-03		azoto	7.92E-03	
USCITA						
	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]	sper [mol/l]	Arends et al. [mol/l]	D&B [mol/l]
anisolo	1.23E-04	1.25E-04	1.24E-04	1.04E-04	1.04E-04	1.04E-04
fenolo	4.43E-05	4.47E-05	3.49E-05	4.36E-05	4.43E-05	3.17E-05
benzaldeide	4.66E-06	3.29E-06	3.37E-06	4.37E-06	2.92E-06	3.16E-06
benzene	7.61E-06	9.62E-06	3.35E-06	7.50E-06	9.03E-06	3.34E-06
ciclopentadiene	7.32E-06	6.31E-06	1.07E-05	6.81E-06	6.49E-06	1.12E-05
o-/p-cresolo	7.28E-06	4.32E-06	4.76E-06	6.69E-06	4.15E-06	4.41E-06
dibenzofurano	4.76E-07	2.69E-06	1.79E-07	4.22E-07	2.69E-06	1.73E-07
naftalene	7.93E-08	8.23E-10	2.71E-08	9.88E-08	1.01E-09	2.99E-08
toluene	9.98E-08	1.16E-07	8.09E-07	1.11E-07	1.15E-07	7.38E-07
CO	1.99E-05	1.51E-05	2.78E-05	2.05E-05	1.47E-05	2.87E-05
metano	5.85E-05	5.82E-05	7.51E-05	5.83E-05	5.81E-05	7.35E-05
etilene	3.40E-07	9.96E-07	9.48E-07	3.91E-07	1.03E-06	1.09E-06
etano	4.95E-06	6.08E-07	2.84E-06	5.39E-07	5.69E-07	2.64E-06
metilciclopentadiene	2.04E-06	1.92E-08	1.82E-06	3.41E-06	2.04E-08	1.63E-06
acqua	nd	4.16E-06	1.38E-06	nd	4.20E-06	1.43E-06
fenoxi	nd	6.54E-07	2.33E-07	nd	6.47E-07	2.26E-07
H	nd	5.58E-09	1.81E-08	nd	5.54E-09	1.99E-08
metile	nd	3.41E-08	3.04E-07	nd	3.21E-08	2.88E-07
ciclopentadienile	nd	3.32E-08	6.28E-08	nd	3.69E-08	6.70E-08
OH	nd	1.65E-11	2.49E-11	nd	1.63E-11	2.55E-11
fenile	nd	4.30E-10	1.53E-09	nd	3.72E-10	1.53E-09
metilnaftalene	2.58E-07	nd	1.75E-09	5.31E-07	nd	1.69E-09

INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	1007		<b>T [K]</b>	1010	
	<b>P [atm]</b>	1.25		<b>P [atm]</b>	1.3	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	0.0156		<b><math>\tau</math> [s]</b>	0.0162	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	1.92E-04		<b>anisolo</b>	1.88E-04	
	<b>idrogeno</b>	6.73E-03		<b>idrogeno</b>	6.98E-03	
	<b>azoto</b>	8.21E-03		<b>azoto</b>	8.52E-03	
USCITA						
	<b>sper [mol/l]</b>	<b>Arends et al. [mol/l]</b>	<b>D&amp;B [mol/l]</b>	<b>sper [mol/l]</b>	<b>Arends et al. [mol/l]</b>	<b>D&amp;B [mol/l]</b>
<b>anisolo</b>	1.01E-04	1.04E-04	1.01E-04	9.55E-05	9.40E-05	9.58E-05
<b>fenolo</b>	5.12E-05	5.21E-05	3.47E-05	5.20E-05	5.51E-05	3.40E-05
<b>benzaldeide</b>	4.88E-06	3.22E-06	3.85E-06	4.84E-06	3.19E-06	3.87E-06
<b>benzene</b>	8.92E-06	1.08E-05	4.46E-06	9.12E-06	1.14E-05	4.61E-06
<b>ciclopentadiene</b>	9.01E-06	8.36E-06	1.53E-05	9.34E-06	9.41E-06	1.60E-05
<b>o-/p-cresolo</b>	8.01E-06	5.14E-06	5.53E-06	7.99E-06	5.33E-06	5.41E-06
<b>dibenzofurano</b>	5.91E-07	3.48E-06	2.40E-07	5.73E-07	3.83E-06	2.39E-07
<b>naftalene</b>	8.22E-08	1.46E-09	5.50E-08	8.41E-08	1.82E-09	5.76E-08
<b>toluene</b>	1.44E-07	1.58E-07	1.00E-06	1.58E-07	1.76E-07	9.91E-07
<b>CO</b>	2.52E-05	1.81E-05	4.00E-05	2.62E-05	1.96E-05	4.18E-05
<b>metano</b>	6.94E-05	6.98E-05	9.29E-05	7.17E-05	7.50E-05	9.53E-05
<b>etilene</b>	5.07E-07	1.33E-06	1.62E-06	6.15E-07	1.51E-06	1.74E-06
<b>etano</b>	6.61E-07	7.03E-07	3.32E-06	7.11E-07	7.14E-07	3.27E-06
<b>metilciclopentadiene</b>	2.76E-06	2.72E-08	2.14E-06	2.89E-06	3.03E-08	2.09E-06
<b>acqua</b>	nd	5.43E-06	2.02E-06	nd	6.03E-06	2.11E-06
<b>fenoxy</b>	nd	7.10E-07	2.39E-07	nd	7.19E-07	2.40E-07
<b>H</b>	nd	5.65E-09	2.04E-08	nd	5.58E-09	2.20E-08
<b>metile</b>	nd	3.38E-08	2.89E-07	nd	3.21E-08	2.89E-07
<b>ciclopentadienile</b>	nd	4.34E-08	8.57E-08	nd	4.76E-08	8.95E-08
<b>OH</b>	nd	1.87E-11	2.89E-11	nd	1.88E-11	2.98E-11
<b>fenile</b>	nd	3.96E-10	1.84E-09	nd	3.68E-10	1.88E-09
<b>metilnaftalene</b>	3.66E-07	nd	3.16E-09	3.90E-07	nd	3.17E-09



INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	1013		<b>T [K]</b>	1015	
	<b>P [atm]</b>	1.3		<b>P [atm]</b>	1.3	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	0.0162		<b><math>\tau</math> [s]</b>	0.0161	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	1.91E-04		<b>anisolo</b>	1.86E-04	
	<b>idrogeno</b>	6.96E-03		<b>idrogeno</b>	6.95E-03	
	<b>azoto</b>	8.49E-03		<b>azoto</b>	8.48E-03	
USCITA						
	<b>sper [mol/l]</b>	<b>Arends et al. [mol/l]</b>	<b>D&amp;B [mol/l]</b>	<b>sper [mol/l]</b>	<b>Arends et al. [mol/l]</b>	<b>D&amp;B [mol/l]</b>
<b>anisolo</b>	9.13E-05	9.02E-05	9.15E-05	8.66E-05	8.48E-05	8.64E-05
<b>fenolo</b>	5.62E-05	5.86E-05	3.43E-05	5.64E-05	5.89E-05	3.33E-05
<b>benzaldeide</b>	5.10E-06	3.23E-06	4.11E-06	5.41E-06	3.11E-06	4.08E-06
<b>benzene</b>	9.77E-06	1.20E-05	5.12E-06	9.07E-06	1.28E-05	5.20E-06
<b>ciclopentadiene</b>	1.02E-05	1.04E-05	1.79E-05	1.02E-05	1.06E-05	1.83E-05
<b>o-/p-cresolo</b>	8.23E-06	5.90E-06	5.92E-06	8.20E-06	5.93E-06	5.88E-06
<b>dibenzofurano</b>	6.60E-07	4.27E-06	2.76E-07	6.69E-07	4.33E-06	2.82E-07
<b>naftalene</b>	8.96E-08	2.23E-09	7.42E-08	8.90E-08	2.43E-09	7.87E-08
<b>toluene</b>	1.76E-07	2.03E-07	1.12E-06	1.81E-07	2.06E-07	1.12E-06
<b>CO</b>	2.87E-05	2.11E-05	4.70E-05	2.91E-05	2.12E-05	4.81E-05
<b>metano</b>	7.72E-05	8.05E-05	1.03E-04	7.73E-05	8.12E-05	1.04E-04
<b>etilene</b>	7.15E-07	1.67E-06	2.07E-06	7.28E-07	1.69E-06	2.20E-06
<b>etano</b>	7.43E-07	8.01E-07	3.59E-06	7.75E-07	8.01E-07	3.58E-06
<b>metilciclopentadiene</b>	3.15E-06	3.53E-08	2.30E-06	3.18E-06	3.67E-08	2.27E-06
<b>acqua</b>	nd	6.70E-06	2.41E-06	nd	6.80E-06	2.48E-06
<b>fenoxy</b>	nd	7.48E-07	2.47E-07	nd	7.50E-07	2.46E-07
<b>H</b>	nd	5.61E-09	2.25E-08	nd	5.60E-09	2.32E-08
<b>metile</b>	nd	3.30E-08	2.89E-07	nd	3.26E-08	2.85E-07
<b>ciclopentadienile</b>	nd	5.25E-08	9.93E-08	nd	5.50E-08	1.02E-07
<b>OH</b>	nd	2.03E-11	3.17E-11	nd	2.03E-11	3.21E-11
<b>fenile</b>	nd	3.70E-10	2.03E-09	nd	3.53E-10	2.05E-09
<b>metilnaftalene</b>	4.47E-07	nd	4.04E-09	4.48E-07	nd	4.14E-09

INGRESSO						
	<b>T [K]</b>	1018		<b>T [K]</b>	1020	
	<b>P [atm]</b>	1.35		<b>P [atm]</b>	1.4	
	<b><math>\tau</math> [s]</b>	0.0167		<b><math>\tau</math> [s]</b>	0.0173	
		<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>			<b>C<sub>0</sub> sper [mol/l]</b>	
	<b>anisolo</b>	1.94E-04		<b>anisolo</b>	2.00E-04	
	<b>idrogeno</b>	7.19E-03		<b>idrogeno</b>	7.44E-03	
	<b>azoto</b>	8.78E-03		<b>azoto</b>	9.08E-03	
USCITA						
	<b>sper [mol/l]</b>	<b>Arends et al. [mol/l]</b>	<b>D&amp;B [mol/l]</b>	<b>sper [mol/l]</b>	<b>Arends et al. [mol/l]</b>	<b>D&amp;B [mol/l]</b>
<b>anisolo</b>	8.07E-05	8.02E-05	8.06E-05	7.63E-05	7.63E-05	7.63E-05
<b>fenolo</b>	6.38E-05	6.52E-05	3.38E-05	6.98E-05	7.00E-05	3.38E-05
<b>benzaldeide</b>	5.38E-06	3.26E-06	4.57E-06	5.68E-06	3.37E-06	4.94E-06
<b>benzene</b>	1.13E-05	1.35E-05	6.30E-06	1.25E-05	1.49E-05	7.22E-06
<b>ciclopentadiene</b>	1.21E-05	1.26E-05	2.24E-05	1.36E-05	1.43E-05	2.58E-05
<b>o-/p-cresolo</b>	8.44E-06	6.66E-06	6.53E-06	8.49E-06	7.12E-06	6.92E-06
<b>dibenzofurano</b>	7.96E-07	5.12E-06	3.42E-07	8.66E-07	5.75E-06	3.88E-07
<b>naftalene</b>	9.27E-08	3.21E-09	1.17E-07	9.28E-08	3.91E-09	1.54E-07
<b>toluene</b>	2.22E-07	2.52E-07	1.35E-06	2.55E-07	2.88E-07	1.54E-06
<b>CO</b>	3.43E-05	2.45E-05	5.94E-05	3.89E-05	2.73E-05	6.88E-05
<b>metano</b>	8.97E-05	9.17E-05	1.21E-04	9.99E-05	1.00E-04	1.35E-04
<b>etilene</b>	8.98E-07	2.03E-06	2.82E-06	1.04E-06	2.31E-06	3.32E-06
<b>etano</b>	8.41E-07	8.99E-07	4.05E-06	8.71E-07	9.50E-07	4.37E-06
<b>metilciclopentadiene</b>	3.57E-06	4.41E-08	2.64E-06	3.80E-06	4.95E-08	2.90E-06
<b>acqua</b>	nd	8.07E-06	3.09E-06	nd	9.12E-06	3.60E-06
<b>fenoxi</b>	nd	7.82E-07	2.46E-07	nd	7.99E-07	2.44E-07
<b>H</b>	nd	5.54E-09	2.38E-08	nd	5.46E-09	2.43E-08
<b>metile</b>	nd	3.21E-08	2.74E-07	nd	3.11E-08	2.64E-07
<b>ciclopentadienile</b>	nd	6.19E-08	1.19E-07	nd	6.70E-08	1.32E-07
<b>OH</b>	nd	2.15E-11	3.34E-11	nd	2.20E-11	3.39E-11
<b>fenile</b>	nd	3.49E-10	2.25E-09	nd	3.41E-10	2.38E-09
<b>metilnaftalene</b>	5.52E-07	nd	6.12E-09	6.37E-07	nd	7.93E-09

Tabella 6. Pirolisi anisolo in atmosfera idrogenante

Osservando i dati proposti nella precedente tabella, è chiaro come entrambi i modelli, in genere forniscano una discreta stima, sbagliando solamente in pochi casi di ordini di grandezza la previsione della concentrazione della specie in uscita: alcuni composti particolarmente critici per lo schema

cinetico di Dente et al. risultano essere il dibenzofurano e l'etilene, nella regione a bassa temperatura, mentre nel campo 983-1020 K l'accordo più scarso è fornito dal dibenzofurano.

Una giustificazione a tali problemi potrebbe essere legato alla necessità di valutare con estrema attenzione le reazioni di idrogenazione, particolarmente importanti in questo caso; senza dimenticare che, sostanze quali il  $C_{12}H_{10}O$  ed il  $C_2H_4$  non sono stati ancora analizzati con la dovuta attenzione.



## Conclusioni

L'idea di creare uno schema cinetico generalizzato per la descrizione della pirolisi di biomasse, basandosi su principi termodinamici e cinetici si è rivelata fattibile e corretta.

Il metodo dei contributi di gruppo adottato per il calcolo delle proprietà entalpiche ed entropiche delle sostanze coinvolte nel processo e di quello analogico per un'estensione rapida della cinetica si sono rivelati degli utili strumenti per la creazione di uno schema reattivo preliminare.

Si sono discussi i principali aspetti concernenti lo studio meccanicistico di schemi cinetici complessi, quali la decomposizione pirolitica di anisolo e fenolo, che prevede un gran numero di possibili e non trascurabili ramificazioni secondarie (concetto di rete), determinando di conseguenza la necessità di stimare un gran numero di cammini reattivi e le relative costanti cinetiche.

Il principale vantaggio di criteri basati su metodi semplici (termodinamico e analogia) è la relativa facilità di utilizzo, specialmente se paragonate a metodi più sofisticati e complessi, quali ad esempio i metodi *ab initio* (che richiedono comunque, elevatissimi tempi di calcolo). Si può sottolineare quanto il lavoro svolto sia valido, data l'ottima capacità del modello di riprodurre l'andamento di un numero elevato di dati sperimentali presi dalla letteratura, sia per il caso di sostanze pure (pirolisi di anisolo e fenolo) sia per le miscele (idrogenazione di anisolo).

Piuttosto che applicare metodi generalizzati per la risoluzione del modello di equazioni differenziali affette da stiffness, si è scelto di affidarsi ad un algoritmo elaborato ad-hoc per sistemi comprendenti equazioni quasi statiche; questa scelta ha consentito un maggiore controllo sui risultati della simulazione oltre ad una migliore comprensione dei differenti aspetti, fisici e numerici, del problema.

Durante l'implementazione è stata inoltre inserita la possibilità di calcolare l'errore generato dal procedimento di integrazione numerica; si è verificato che man mano che lo schema cinetico si faceva più completo, acquisendo coerenza interna, anche l'errore sulla chiusura del bilancio massivo tendeva a ridursi drasticamente (nelle ultime simulazioni l'errore era nell'ordine di  $10^{-3}\%$ ), indicando quindi allo stesso tempo l'efficacia del metodo di calcolo e l'attinenza del modello al fenomeno fisico.

Lo schema utilizzato al momento della stesura del presente lavoro conta 251 specie molecolari, 282 reazioni delle quali 20 sono reazioni di estrazione, nelle quali i radicali estraenti sono 17; complessivamente si hanno quindi 602 reazioni distinte.

Dato il notevole interesse verso l'argomento, ci si augura un futuro approfondimento delle basi del modello: uno studio maggiormente particolareggiato per la valutazione delle metodologie di valutazione dei parametri cinetici sarebbe molto utile.



L'ampliamento dello schema porterà sia a migliorare le capacità predittive per quanto riguarda composti e reazioni successive di decomposizione e/o accumulo di molecole pesanti, sia a considerare i precursori delle molecole indagate finora, arrivando ad includere reazioni che coinvolgono idrossiacetaldeide e levoglucosano, prodotti dalla pirolisi della cellulosa; lo scopo finale è infatti quello di modellare la decomposizione dei componenti primari della biomassa.

Si prevede inoltre l'attivazione in un prossimo futuro di una postazione sperimentale al fine di ricavare dati più mirati e controllati, da affiancare alle fonti di letteratura.



## Bibliografia

1. Arends, I. W. C. E., R. Louw, and P. Mulder; *Kinetics Study of the Thermolysis of Anisole in a Hydrogen Atmosphere*. Journal of Physics and Chemistry, 97 (30), 7914-7925 (1993).
2. Bavarelli, V.; *Studio analitico sulla valorizzazione di biomasse tramite pirolisi*. Tesi di Dottorato università di Bologna (2007).
3. Belosi, F.; *Metodologie e problematiche per la determinazione del particolato da combustione di biomasse*. Istituto Scienze dell'Atmosfera e del Clima (ISAC) - CNR, Bologna - Laboratorio ENVIREN - Rete Alta Tecnologia dell'Emilia Romagna.
4. Bamford, C.H., C.F.M. Tipper; *Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier scientific publishing company (1976).
5. Benson, S. W.; *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York (1968).
6. Bordogna, R.; *Gassificazione di biomasse: aspetti cinetici e termici*. Tesi Politecnico di Milano (2009).
7. Brezisky, K., M. Pecullan, and I. Glassman; *Pyrolysis and Oxidation of Phenol*. Journal of Physics and Chemistry, 102 (44) , 8614-8619 (1998).
8. Bridgwater, A.V.; *Thermal conversion of biomass and waste: the status*. Bio-Energy Research Group, Aston University, Birmingham B4 7ET, UK.
9. Briens, C., J. Priskrz, and F. Berruti; *Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production – A Review*. International Journal Of Chemical Reactor Engineering, 6, 1-49 (2008).
10. Chemical Kinetics Database on the Web; <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
11. Colussi, A. J., F. Zabel, and W. Benson; *The Very Low Pressure Pyrolysis of Phenyl Ethyl Ether, Phenyl Allyl Ether and Benzyl Methyl Ether and the Enthalpy of Formation of the Phenoxy Radical*. International Journal Of Chemical Kinetics, 9, 161-178 (1977).
12. Constantinou, L., and R. Gani; *New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds*. AIChE Journal, 40 (10), 1697-1710 (1994).
13. David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL
14. Dente, M., E. Ranzi, and A. G. Goossens; *Detailed Prediction of Olefin Yields from Hydrocarbon Pyrolysis through a fundamental Simulation Model (SPYRO)*. Computers & Chemical Engineering, 3, 61-75 (1979).
15. Dente, M., E. Ranzi, G. Antolini, and F. Losco; *Study of a theoretical model for simulating the thermal cracking of hydrocarbon mixtures*.





16. Garcia-Perez, M., A. Chaala, and C. Roy; *Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II: product yields and properties*. Fuel, 81, 893-907 (2002).
17. Garcia-Perez, M., A. Chaala, J. Yang, and C. Roy; *Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis*. Fuel, 80, 1245-1258 (2001).
18. Goyal, H. B., D. Seal, and R. C. Saxena; *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 504-517 (2008).
19. Green, D. W., and R. H. Perry; *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Eight Edition). McGraw-Hill (2008).
20. *Le biomasse legnose: Un'indagine sulle potenzialità del settore forestale italiano nell'offerta di fonti di energia*. Rapporti 30/2003 APAT.
21. Litzinger, T. A., K. Brezinsky, and I. Glassman; *The Oxidation of Ethylbenzene near 1060K*. Combustion and Flame 63, 251-267 (1986).
22. Lovell, A. B., K. Brezinsky, and I. Glassman; *The Gas Phase Pyrolysis of Phenol*. International Journal of Chemical Kinetics, 21, 547-560 (1989).
23. Marazzi, M.; *Modello elettrostatico per il calcolo dell'energia di attivazione in reazioni a quattro centri*. Tesi di Tirocinio Politecnico di Milano 2009.
24. NIST Chemistry WebBook; <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
25. Pecullan, M., K. Brezinsky, and I. Glassman; *Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000 K*. Journal of Physics and Chemistry, 101 (18), 3305 – 3316 (1997).
26. Pignatelli, V., Robertiello A.; *Biomasse per un'energia rinnovabile*. Enciclopedia degli idrocarburi.
27. Ranzi, E., A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, and S. Sommariva; *Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis*. Energy & Fuel (2008).
28. *Report from the commission to the Council and the European Parliament on sustainability requirements for the use of solid and gaseous biomass sources in electricity, heating and cooling*.
29. Rima, S.; *Pirolisi di biomasse e considerazioni cinetiche*. Tesi di Tirocinio Politecnico di Milano (2009).
30. Rota, R.; *Fondamenti di Termodinamica dell'Ingegneria Chimica*.
31. Shiner, C. S., P. E. Vorndam, and S. R. Kass; *Gas-Phase Acidities and Heats of Formation of 2,4- and 2,5-Cyclohexadien-1-one, the Keto Tautomers of Phenol*. Journal Am. Chem. Soc., 108, 5699-5701 (1986).
32. Wang, D., and A. Violi; *Formation Of Naphthalene, Indene and Benzene from Cyclopentadiene Pyrolysis: A DFT Study*. Journal of Physics and Chemistry, 110 (14), 4719-4725 (2006).
33. Zhu, L., and J. W. Bozzelli; *Kinetics and Thermochemistry for the Gas-Phase Keto-Enol Tautomerism of Phenol $\rightleftharpoons$ 2,4-Cyclohexadienone*. Journal of Physics and Chemistry, 107 (19), 3696-3703 (2003).



# Indice delle figure

Figura 1. Ciclo della CO <sub>2</sub> per le biomasse.....	7
Figura 2. Campo di Sorgo Zuccherino, tipica Energy Crop.....	9
Figura 3. Fonti energetiche per la produzione mondiale di energia nel 2003 .....	10
Figura 4. Ripartizione delle fonti energetiche rinnovabili nel 2003.....	11
Figura 5. Composizione media di una biomassa lignocellulosica .....	12
Figura 6. Molecole principali dei costituenti della biomassa.....	13
Figura 7. Struttura di una cellula vegetale .....	14
Figura 8. Chiusura della struttura lineare del glucosio .....	15
Figura 9. Legame 1,4 β-glicosidico .....	15
Figura 10. Struttura del polimero cellulosa .....	16
Figura 11. Microfibrilla.....	16
Figura 12. Struttura dell'emicellulosa .....	17
Figura 13. Cetavlon .....	18
Figura 14. Strutture dei monosaccaridi costituenti l'emicellulosa .....	18
Figura 15. Esempio di struttura della lignina .....	19
Figura 16. Monolignoli e derivati .....	20
Figura 17. Principali legami polimerici tra le specie costituenti la lignina.....	20
Figura 18. Anisolo.....	23
Figura 19. Fenolo.....	24
Figura 20. Confronto tra le vie da bioraffinerie e da processi su fonti fossili.....	25
Figura 21. Filiere di produzione per i vettori energetici da biomasse .....	26
Figura 22. Processi di conversione termica e richiesta di ossigeno.....	27
Figura 23. Prodotti da processi di conversione termica di biomasse .....	27
Figura 24. Impianto pilota di gassificazione delle biomasse a letto fluido ricircolante del centro ENEA della Trisaia.....	31
Figura 25. Schema di un processo avanzato per la produzione di gas di sintesi da biomasse.....	32
Figura 26. Viste dell'impianto bench in esercizio a Gela .....	34
Figura 27. Rappresentazione grafica di reazione esotermica ed endotermica .....	37



Figura 28. Esempio di formazione di dibenzofurano per via cheto-enolica .....	40
Figura 29. Cammino di reazione: decomposizione del radicale ciclopentadienile.....	74
Figura 30. Anisolo ( $C_6H_5OCH_3$ ) .....	89
Figura 31. Radicale fenoxo .....	90
Figura 32. Modello PBG: flusso a 15 ms.....	91
Figura 33. Schema del reattore Princeton a flusso turbolento, utilizzato da Pecullan, Brezinsky e Glassman per lo studio della pirolisi e dell'ossidazione dell'anisolo .....	93
Figura 34. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione dell'ANISOLO in funzione del tempo .....	94
Figura 35. Pirolisi dell'anisolo: conversione in funzione del tempo .....	95
Figura 36. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di CO in funzione della conversione .....	96
Figura 37. Pirolisi dell'anisolo evoluzione di MCPTD in funzione della conversione.....	97
Figura 38. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di FENOLO in funzione della conversione .....	98
Figura 39. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione dei CRESOLI in funzione della conversione .....	99
Figura 40. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di FENOLO + CRESOLI in funzione della conversione .....	99
Figura 41. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di METANO in funzione della conversione .....	100
Figura 42. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di ETANO in funzione della conversione .....	101
Figura 43. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di BENZENE in funzione della conversione.....	102
Figura 44. Pirolisi dell'anisolo: evoluzione di CPTD in funzione della conversione .....	103
Figura 45. Fenolo ( $C_6H_5OH$ ) .....	104
Figura 46. Pirolisi del fenolo: evoluzione di FENOLO in funzione del tempo .....	105
Figura 47. Pirolisi del fenolo: conversione in funzione del tempo .....	106
Figura 48. Pirolisi del fenolo: evoluzione di CO in funzione della conversione .....	107
Figura 49. Pirolisi del fenolo: evoluzione di CPTD in funzione della conversione .....	107
Figura 50. Pirolisi del fenolo: evoluzione di BENZENE in funzione della conversione.....	109
Figura 51. Pirolisi del fenolo: evoluzione di METANO in funzione della conversione .....	110
Figura 52. Pirolisi del fenolo: evoluzione di ACETILENE in funzione della conversione .....	111
Figura 53. Apparato sperimentale per la pirolisi e l'idrogenolisi dell'anisolo .....	112



# Ringraziamenti

Beninteso che dovremmo includere nei ringraziamenti un gran numero di persone che nei passati 5 anni ci hanno accompagnato nel percorso che si conclude con la presente tesi; comunque, per lo zelo e la pazienza con cui ci hanno seguiti durante il lavoro di tesi, riteniamo doveroso ringraziare in modo particolare il *prof. Dente* e la *prof.ssa Bozzano*. Vorremmo poi ringraziare i tirocinanti che nei mesi/anni passati hanno lavorato con i contributi di gruppo, Alberto e Marco; quelli che si erano già occupati di biomasse e fast pyrolysis, Marco, Simonetta, Francesca e Matteo; anche gli amici anisolo e fenolo che ci hanno tenuto compagnia, senza dimenticare Emma per i buoni consigli.

Live long and prosper POLIMI,

Mattia ☺ & Davide ☺

