

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

“Giulio Natta”



TITOLO

Cinetica di pirolisi di anisolo e fenolo

Relatori: Prof. Ing. Giulia BOZZANO

Prof. Ing. Mario DENTE

Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica di:

Firdus Moglica

Matr. Nr. 755920

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

<i>Premessa</i>	5
<i>Introduzione</i>	6
CAPITOLO 1:LE BIOMASSE E LA PIROLISI	8
<i>1.1 Stato attuale dello sfruttamento delle biomasse come fonte energetica</i>	13
<i>1.2 Composizione chimica delle biomasse lignocellulosiche</i>	14
<i>1.2.1 La cellulosa</i>	16
<i>1.2.2 L'emicellulosa</i>	19
<i>1.2.3 La lignina</i>	21
<i>1.2.4 Gli estrattivi</i>	24
<i>1.2.5 Composti inorganici</i>	25
CAPITOLO 2: IL MODELLO MATEMATICO E LA IMPEMENTAZIONE	
<i>2.1 Formulazione matematica del problema</i>	26
<i>2.2 Programma di calcolo</i>	31
<i>2.2.1 COSTED</i>	33
<i>2.2.2 BUILD COST</i>	34
<i>2.2.3 DERCONC</i>	36
<i>2.2.4 BILLMASS</i>	38
<i>2.2.5 BUILDVEL</i>	39
<i>2.2.6 SUBROUTINES ACCESSORIE</i>	40
CAPITOLO 3: CAPACITÀ PREDITTIVE DEL MODELLO D&B: CONFRONTO CON DATI SPERIMENTALI ED ALTRI MODELLI	40
<i>3.1 Pirolisi dell'anisolo</i>	40
<i>3.1.1 Grafici e confronti</i>	45
<i>3.2 Pirolisi del fenolo</i>	51
<i>3.3.1 Grafici e confronti</i>	52
<i>3.4 Pirolisi dell'anisolo in condizioni idrogenanti</i>	56
<i>3.4.1 Grafici e confronti</i>	56
<i>3.5 Pirolisi del fenolo in condizioni idrogenanti</i>	64
<i>3.5.1 Grafici e confronti</i>	67
<i>Conclusioni</i>	76
<i>Bibliografia</i>	77





Premessa

Nel 2004 il consumo energetico mondiale era di 15 TW, che per un 86.5% proveniva da combustibili fossili, si prevede in incremento fino a 28TW per l'anno 2050. Oggi i combustibili fossili provvedono a poco più dell'85% del fabbisogno energetico mondiale: di questo il petrolio contribuisce per il 40%, il carbone per il 26% e il gas naturale (in forte crescita di consumo) per il 23%. Un ulteriore 7% viene ricavato dall'energia nucleare. 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 la riproducibilità di quelli già utilizzati. Una fonte di energia innovativa è costituita dalle biomasse, dalle quali si possono ottenere sia chemical che fuel.

La presente tesi nasce come proseguimento del precedente lavoro [5] dove si è sviluppato uno schema cinetico predittivo per la “fast pyrolysis” di due molecole derivabili dalla decomposizione di biomasse, anisolo e fenolo, si è inoltre approfondito lo schema in condizioni idrogenanti.

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



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 intervenire sullo schema è stata svolta un'note attività di ricerca bibliografica, non solo atta a trovare 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.
- ⇒ Sarà quindi presentato il metodo di calcolo utilizzato 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

Pagina 6 di 76





CAPITOLO 1

LE BIOMASSE E LA PIROLISI

Si intende per **biomassa** "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani"^[1] Questa è la formulazione prevista dalla Direttiva Europea 2009/28/CE ripresa da tutta la legislazione ad essa referente. E quindi, anche se sulla definizione stessa di biomassa vi sono e vi sono stati giudizi non univoci, essa è, al momento, quella universalmente più accettata. In effetti il concetto di biomassa che si trova in letteratura presenta più o meno forti differenze. Sostanzialmente si possono dividere le biomasse in due gruppi:

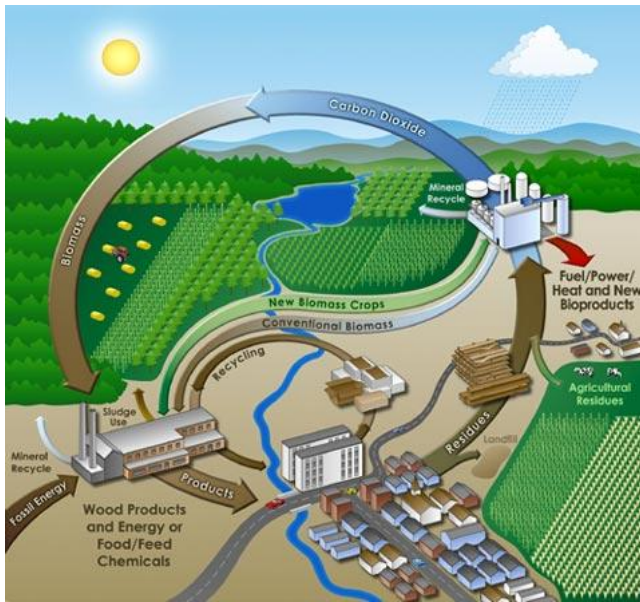
- Concetto di BIOMASSA dal punto di vista ecologico
- Concetto di BIOMASSA dal punto di vista energetico: le biomasse sono forme biotiche che possono essere usate come fonti di energia

Biomassa dal punto di vista energetico

Si può definire "biomassa" come quei prodotti di origine forestale o agricola (includendo i loro residui ed escludendo i rifiuti urbani o zootecnici), provenienti cioè da colture, energetiche o tradizionali. Le biomasse ed i combustibili da esse derivate emettono nell'atmosfera, durante la combustione, una quantità di anidride carbonica più o meno corrispondente a quella che viene assorbita, in precedenza dai vegetali durante il processo di crescita. L'impiego delle biomasse ai fini energetici limita quindi il rilascio di nuova anidride carbonica, principale responsabile dell'effetto serra.



Fig 1. Ciclo di vita di una biomassa



Altri vantaggi ecologici:

- biodegradabilità (in caso di versamenti accidentali di biocombustibile);

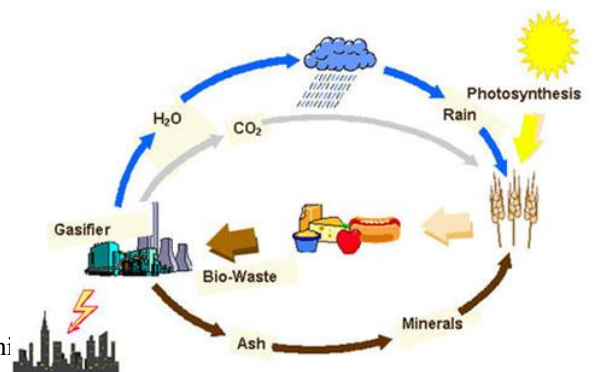
Altri stati in via di sviluppo o del terzo mondo potrebbero migliorare la loro economia se qui si concentrassero le produzioni di olio di palma o di etanolo da canna da zucchero. Non è però univoca l'opinione se ciò porta benefici economici ai produttori locali oppure se si tratta di una sottrazione di terreni alle colture alimentari.

- ciclo emissioni anidride carbonica.

La differenza rispetto ai combustibili fossili sta nel fatto che la CO₂ 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. Nell'utilizzo dei combustibili fossili invece il carbonio che viene immesso in atmosfera sotto forma di CO₂ è carbonio inizialmente fissato nel sottosuolo e che quindi non sarebbe autonomamente rientrato nel ciclo del carbonio.

Figura 2. Ciclo della CO₂ per le biomasse

Non immettendo di fatto nuovo carbonio in atmosfera, la produzione di energia da biomasse o loro derivati risulta sostanzialmente in un equilibrio tra CO₂ emessa e assorbita.



Svantaggi:

- Grandi aree a causa della bassa densità energetica;

In alcuni stati e regioni dove è stato valutato il passaggio integrale ai biocombustibili si è giunti alla conclusione che tale soluzione avrebbe richiesto enormi estensioni di territorio se si fossero scelte le coltivazioni tradizionali. Considerando solo queste ultime ed analizzando il quantitativo di biodiesel che può essere prodotto per unità di terreno coltivato, è emerso che gli Stati Uniti, nazione con una richiesta energetica pro capite tra le più elevate, non possiede abbastanza territorio coltivabile per rifornire i veicoli della propria popolazione.

Per dare un ordine di grandezza i 34 milioni di veicoli italiani che consumano circa mille litri di combustibile all'anno avrebbero bisogno di 5,7 milioni di ettari di suolo brasiliano coltivato a canna da zucchero. In Italia la superficie coltivabile (SAU) è di 13 milioni di ettari totali.



Figura 3. Campo di Sorgho Zuccherino, tipica Energy Crop

- Impatto ambientale;



l'aspetto più critico per l'ambiente riguarda l'espansione della monocoltura a scopo energetico in aree non agricole, e ciò vale in particolare per la soia e la palma da olio. L'espansione della monocoltura della soia, alimentata anche dalle previsioni di crescita del mercato mossa dallo sviluppo dei biocarburanti, rappresenta un motore nella deforestazione. Anche l'espansione delle piantagioni di palma da olio rappresenta un problema, evidenziato da associazioni ambientaliste come Greenpeace e Friends of the Earth, che sottolineano la conversione a monocoltura di aree ecologicamente importanti come zone di foresta pluviale o di torbiera. La conversione agricola delle torbiere, attraverso il prosciugamento e l'ossidazione della torba infatti provoca importanti emissioni di carbonio: in Indonesia e Papua Nuova Guinea, in particolare, è pratica comune dare alle fiamme aree di foresta palustre e torbiera subito dopo il drenaggio, con un conseguente rilevante danno ambientale, ed è stato valutato che anche in seguito a questo fenomeno l'Indonesia sia diventata il quarto paese per emissioni di gas serra. Anche in Africa la palma da olio inizia ad espandersi nelle regioni forestali, minacciando importanti ecosistemi; questo è il caso per esempio della Costa d'Avorio e dell'Uganda.

- Problemi di scarsità alimentare

Un tale uso delle risorse agricole comporterà la presumibile uscita dal mercato alimentare di una parte enorme della popolazione mondiale e la salita dei prezzi dei terreni coltivabili. La produzione di cereali e altre materie prime per la sintesi di biocombustibili, e quella per un consumo alimentare, individuano due prodotti non sostitutivi, in presenza di una risorsa scarsa, che è la superficie coltivabile.

Molti eminenti economisti ritengono che la produzione di biocarburanti sia causa di povertà e fame nel mondo, mentre la produzione di biocarburanti contribuisce alla crescita delle economie locali e alla redistribuzione della ricchezza a livello globale, creando opportunità di lavoro in zone rurali e aiutando i piccoli agricoltori ad incrementare il loro reddito. Nel mondo c'è una sufficiente disponibilità di terreno agricolo e semi-arido che a lungo termine può sostenere una coltivazione di piante con le quali produrre biocarburanti specialmente laddove i governi si impegnino nell'applicazione di soluzioni innovative per lo sviluppo sostenibile.

La domanda di biocombustibili ha indotto un rialzo del 30% del prezzo delle superfici coltivabili in vaste aree degli Stati Uniti e del Sudamerica, dei vegetali dai quali sono ottenuti, e dei prodotti sostitutivi (dal punto di vista del produttore) quali grano e cereali, la cui offerta e superficie coltivabile è diminuita in analoga quantità (i biocombustibili sono "coltivabili" nelle aree dove in precedenza crescevano cereali e grano).



- Problemi di condizione ambientale/meteo;

le biomasse non sono disponibili in ogni momento dell'anno. Basta 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.

Tipi di biomasse

Le biomasse possono essere caratterizzate da 3 diversi criteri:

- il contenuto di acqua
- la sua origine :

Fitomassa: la biomassa proviene da piante

Zoomassa: la biomassa proviene da animali

Biomassa microbica: la biomassa proviene da microorganismi.

- **Composizione delle Biomasse:**

carboidrati

Grassi

Proteine



1.1 Stato attuale dello sfruttamento delle biomasse come fonte energetica

Tra le fonti rinnovabili, le biomasse rivestono un ruolo primario, corrispondente, sempre nel 2003, al 79,9% della produzione totale di energia da fonti rinnovabili. 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 corrispondente).

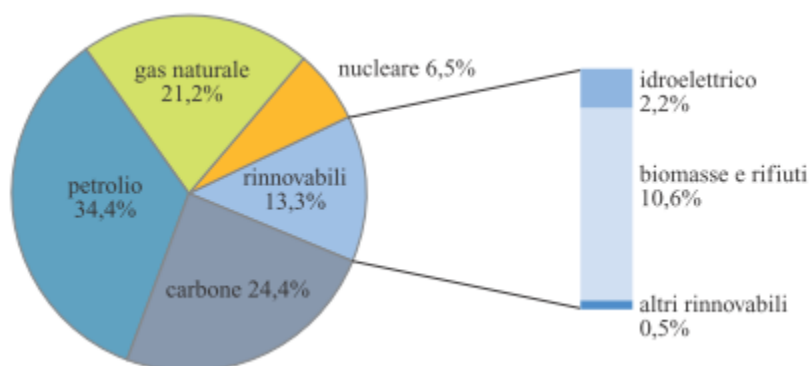


Figura 4 . Fonti energetiche per la produzione mondiale di energia nel 2003

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) nei paesi in via di sviluppo dell'Asia sud-orientale e dell'Africa sub-sahariana per il riscaldamento e la cottura dei cibi.

Nei paesi 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, e 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 dell'energia.

Per quanto riguarda la situazione europea, l'impiego delle biomasse rappresenta una quota abbastanza marginale dei consumi di energia primaria. Nell'UE circa il 5% del consumo finale dell'energia (pari a circa 69Mtep/anno) viene da bio-combustibili, con punte del 20% in Finlandia, 16% in Svezia, 10% in Austria; l'Italia, con il 1.5% resta al di sotto della media europea, nonostante l'elevato potenziale di cui disporrebbe.

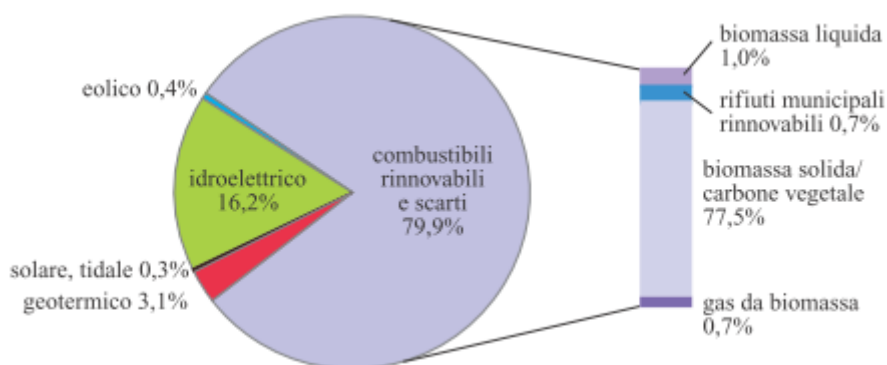


Figura 5. Ripartizione delle fonti energetiche rinnovabili nel 2003

Proiezioni fatte dal Renewable Energy Road Map 2 del gennaio 2007 indicano che ci si possa aspettare che l'uso di biomasse raddoppi entro il 2020, raggiungendo la metà del contributo totale del 20%, posto come obiettivo per le energie rinnovabili.

1.2 Composizione chimica delle biomasse lignocellulosiche

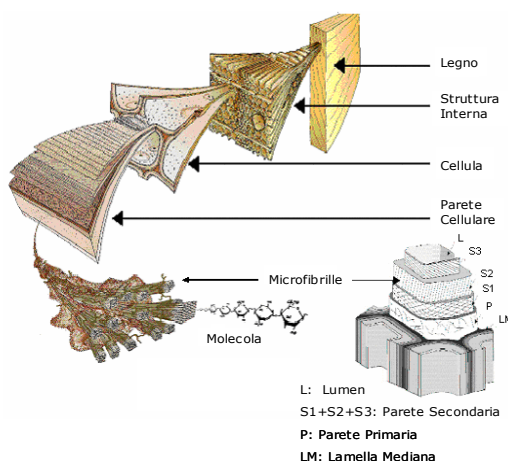


Figura 6. Struttura del legno

La biomassa di origine vegetale è costituita per circa l'80% in peso da tre polimeri: cellulosa, emicellulosa e lignina. 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.

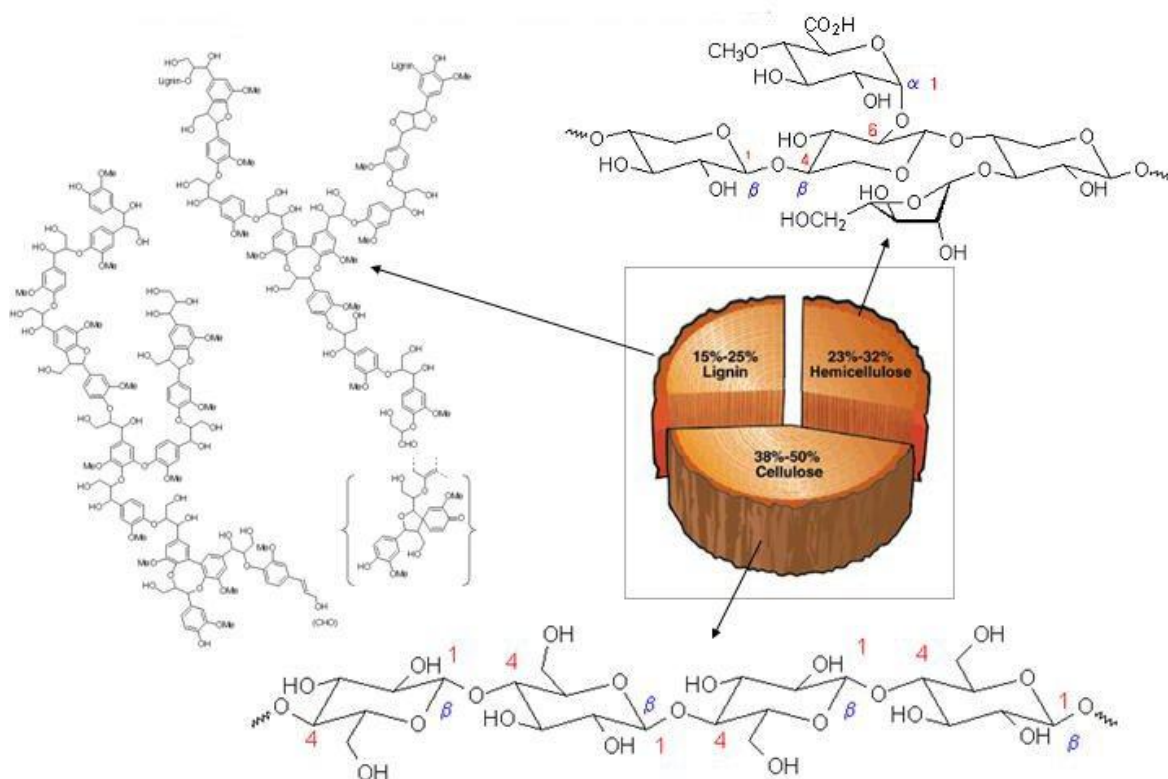


Figura 7. Composizione media di una biomassa lignocellulosica

La cellulosa è il costituente principale della parete cellulare della cellula vegetale e le conferisce una particolare robustezza, pur limitandone molto la permeabilità a causa della idrofobicità della cellulosa 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.

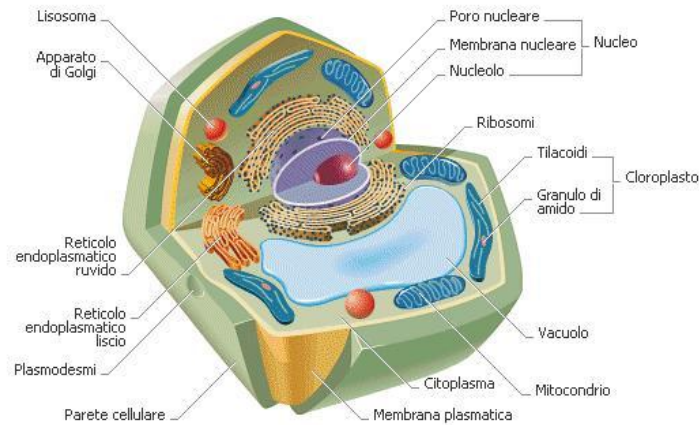


Figura 8. Struttura di una cellula vegetale

1.2.1 La cellulosa

La cellulosa costituisce il 50% del peso secco del legno, si trova sia nella parete primaria che in quella secondaria della cellula vegetale in forma di microfibrille. Oltre a conferire resistenza meccanica al legno, è particolarmente resistente agli agenti chimici. 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.

La cellulosa è un polisaccaride, costituito da un gran numero di molecole di glucosio (da circa 300 a 3.000 unità) unite tra loro da un legame 1-4 β glicosidico.

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: α , in cui il gruppo ossidrilico legato al primo carbonio è in posizione *trans* rispetto al gruppo metossile, e β , in cui i due gruppi sono reciprocamente in posizione *cis*. Il Glucosio è presente all'interno della cellulosa in forma ciclica e prende il nome di β -D-glucopiranosio.

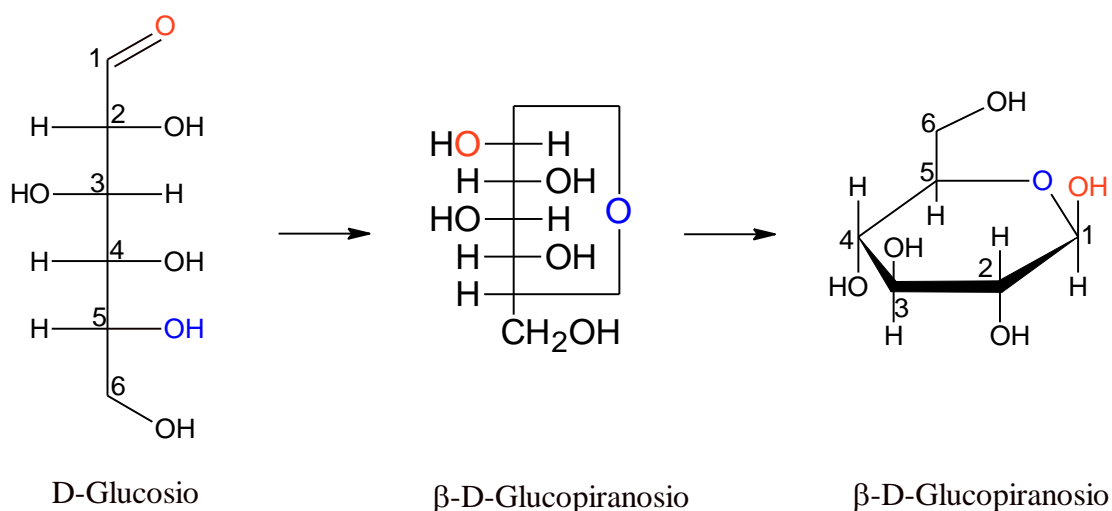


Figura 9. Chiusura della struttura lineare del Glucosio

All'interno della catena di cellulosa le molecole di glucosio sono legate mediante un legame del tipo 1,4 β -glicosidico in cui vengono coinvolti gli atomi di carbonio in posizione 1 e 4 e la cui formazione determina l'espulsione di una molecola di acqua e una rotazione di 180° . 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 α .

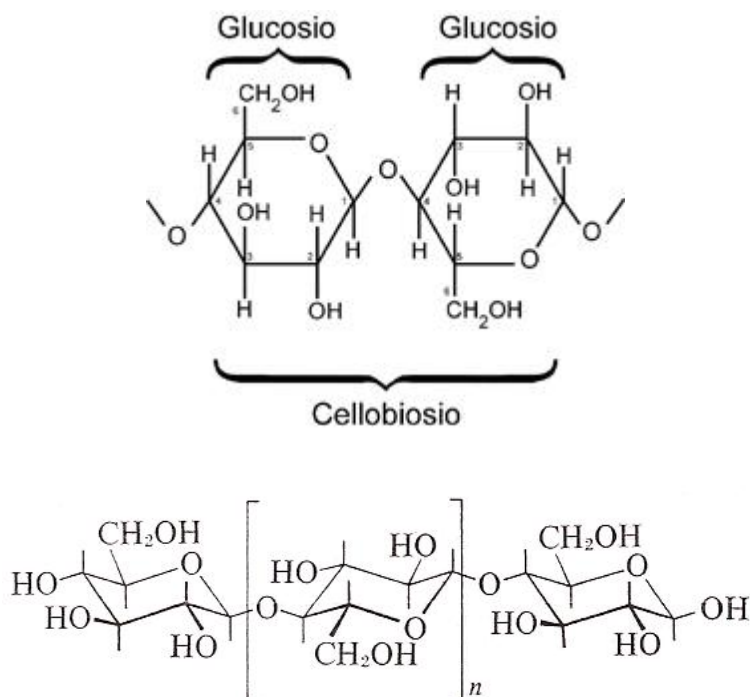


Figura 10. Legame 1,4 β -glicosidico

Una catena di cellulosa è costituita da un numero di molecole di glucosio che va da 3.000 a 10.000 con un peso molecolare medio complessivo di 100.000 u.m.a. (Unità di Massa Atomica).

Le 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.

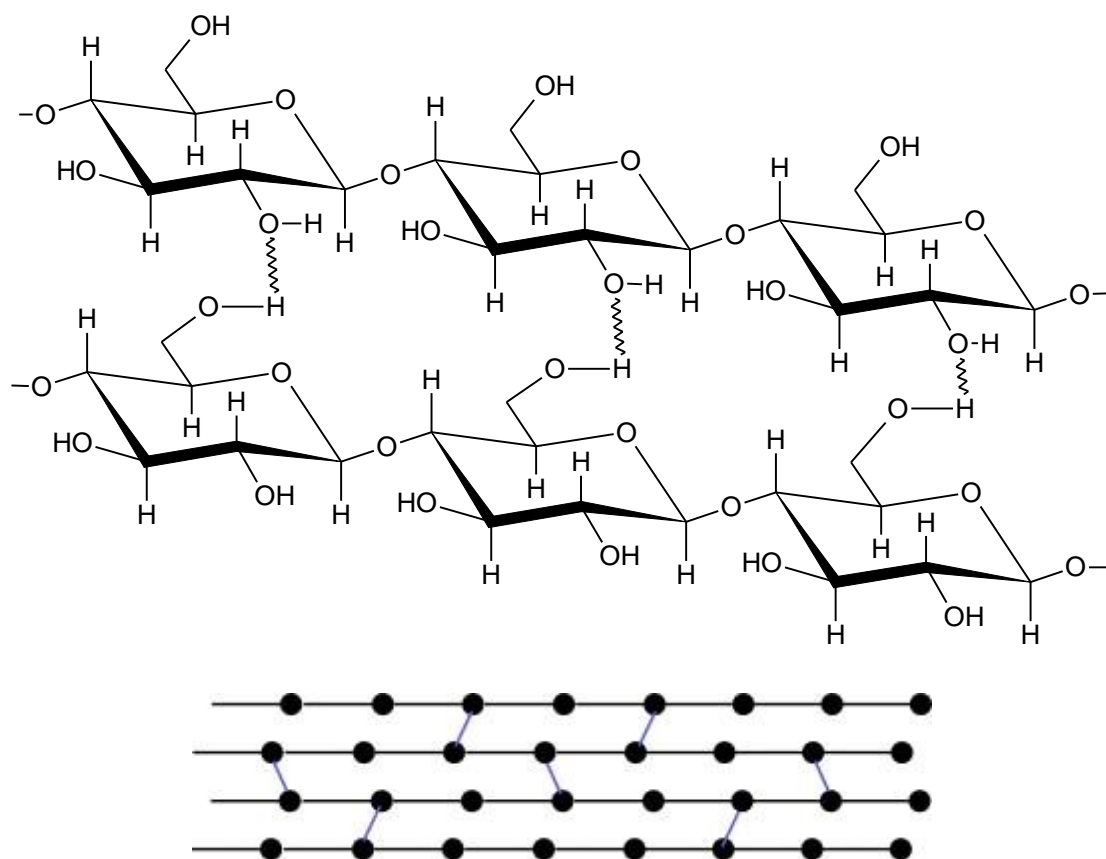


Figura 11. Struttura del polimero cellulosa

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.

Sono presenti, all'apposto, delle 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.

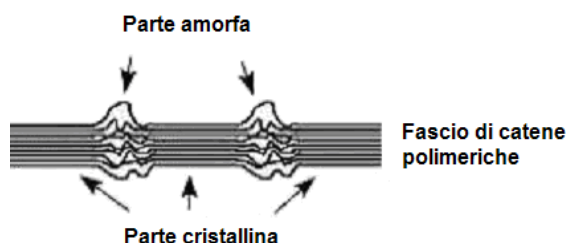


Figura 12. Microfibrilla

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 cellulosica) 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 della cellulosa, 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. Conferisce flessibilità ed elasticità poiché in presenza di acqua causa un rigonfiamento con conseguente lubrificazione degli strati interni, infatti è proprio la loro facile idratabilità la caratteristica principale delle emicellulose. 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). In molti casi la catena principale del polimero (che può essere un omopolimero o un eteropolimero) presenta diramazioni con diverse unità monomeriche. Infine, l'ulteriore differenza con la cellulosa risiede nella presenza di legami 1,3 β -glicosidici e 1,6 β -glicosidici oltre ai legami 1,4 β -glicosidici.

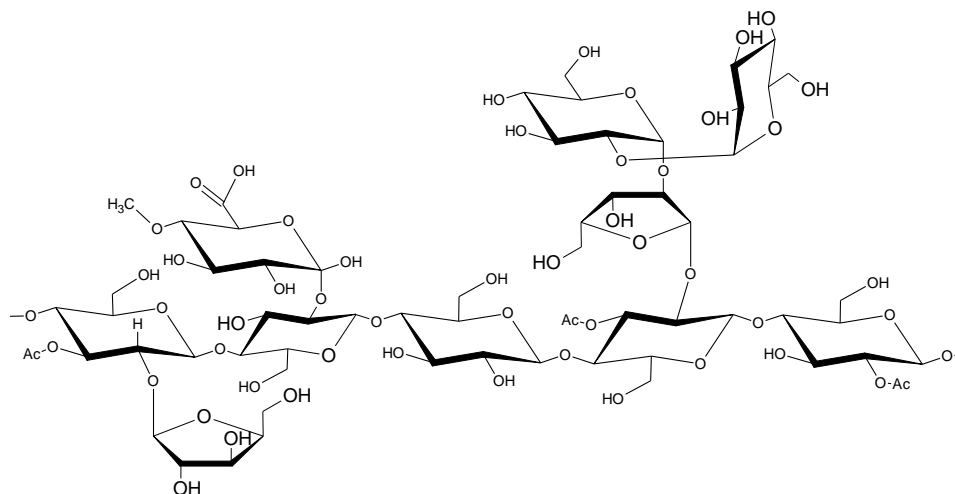


Figura 13. Struttura dell'emicellulosa

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. La separazione frazionata delle emicellulose acide dalle neutre usa sali d'ammonio quaternario a catena lunga (esempio il Cetavlon).

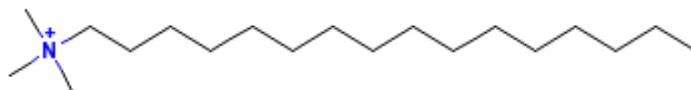


Figura 14. Cetavlon

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.

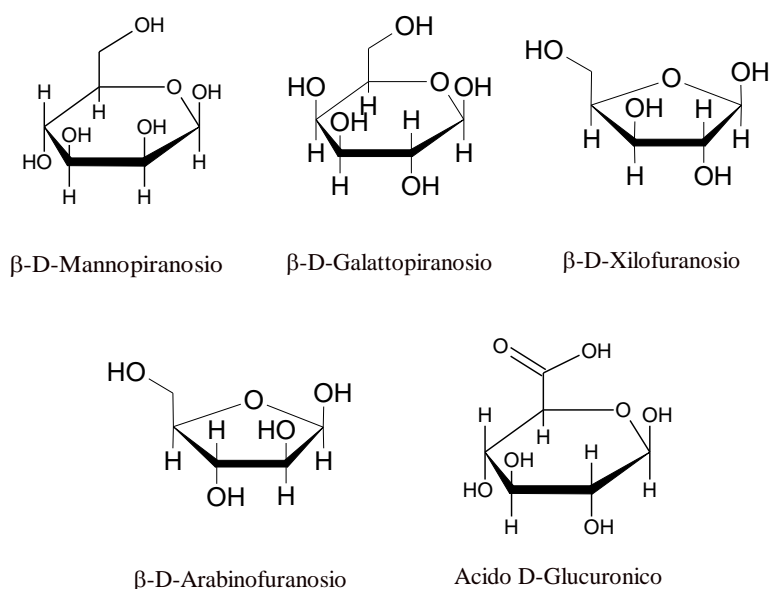


Figura 15. Strutture dei monosaccaridi costituenti l'emicellulosa

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 eteri 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 e la sua idrofobicità (essendo la lignina stessa idrofoba). Inoltre il suo carattere eterogeneo è un fattore importante all'origine della grande variabilità di composizione di struttura tra le specie, all'interno della stessa specie e pure in funzione della posizione nei tessuti.

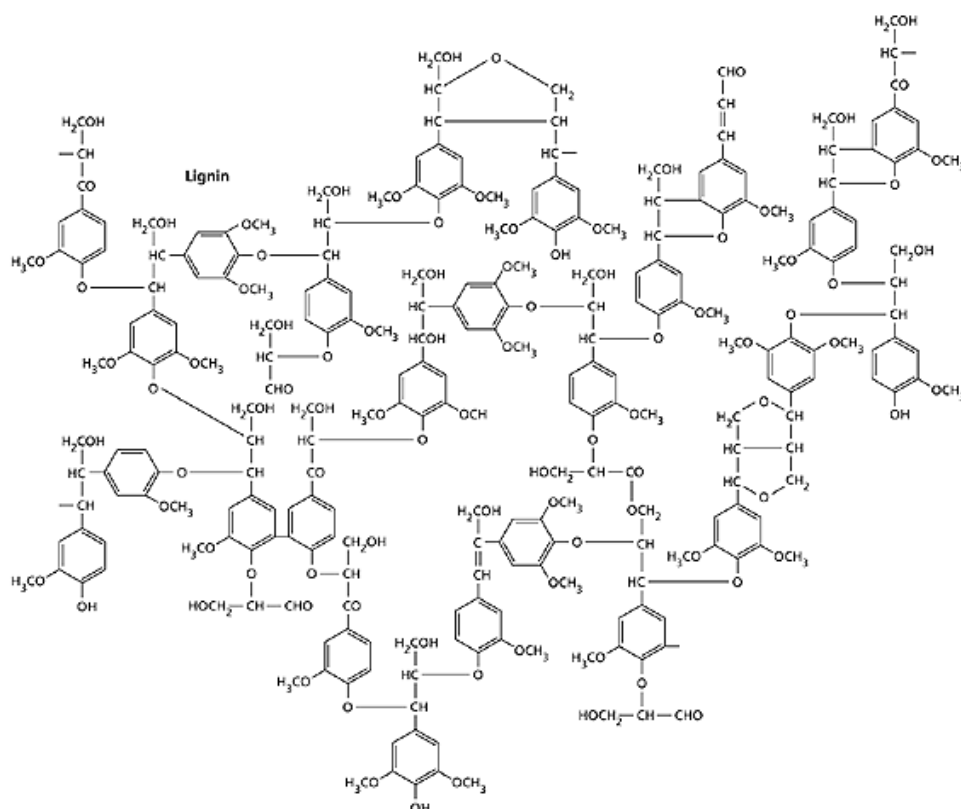


Figura 16. Esempio di struttura della lignina

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 guiacolo.

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

Solitamente, la lignina viene classificata in: **lignina softwood**, quando prevale l'alcool coniferilico, in **lignina hardwood**, quando predominano l'alcool coniferilico e sinapilico e in **lignina grass** quando contiene quantità significative di derivati di alcool *p*-cumarilico.

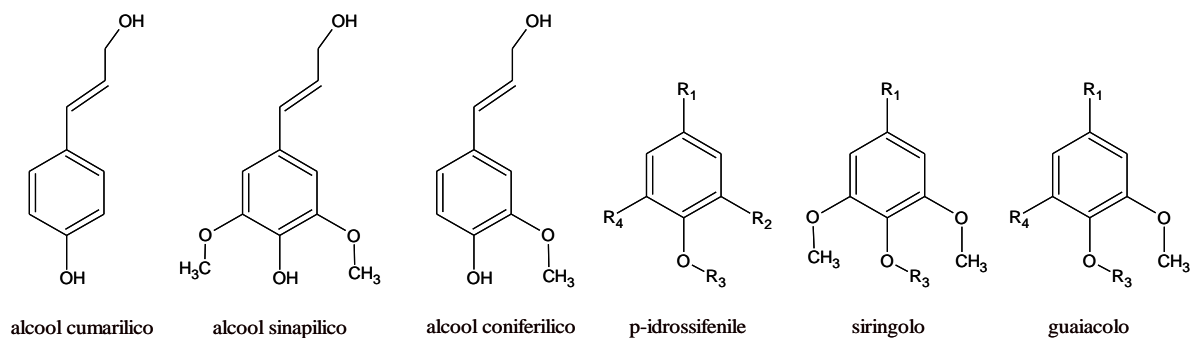


Figura 17. Monolignoli e derivati

La polimerizzazione deidrogenativa dei tre monomeri principali provoca la formazione di due tipologie di strutture amorfe: la lignina hardwood e la lignina softwood. La prima è costituita prevalentemente da guaiacolo e siringolo e possiede una struttura più compatta fornita dal maggior numero di legami intramolecolari dovuti alla presenza di gruppi metossilici; la seconda è costituita prevalentemente da guaiacolo con tracce di p-idrossifenile.

Entrambe 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 β -O-4 e β -5(α -O-4)), a reazioni tra oligomero e oligomero (con legami 5-5 e 4-O-5) e a reazioni tra monomero e monomero (con legami β - β e β -1).

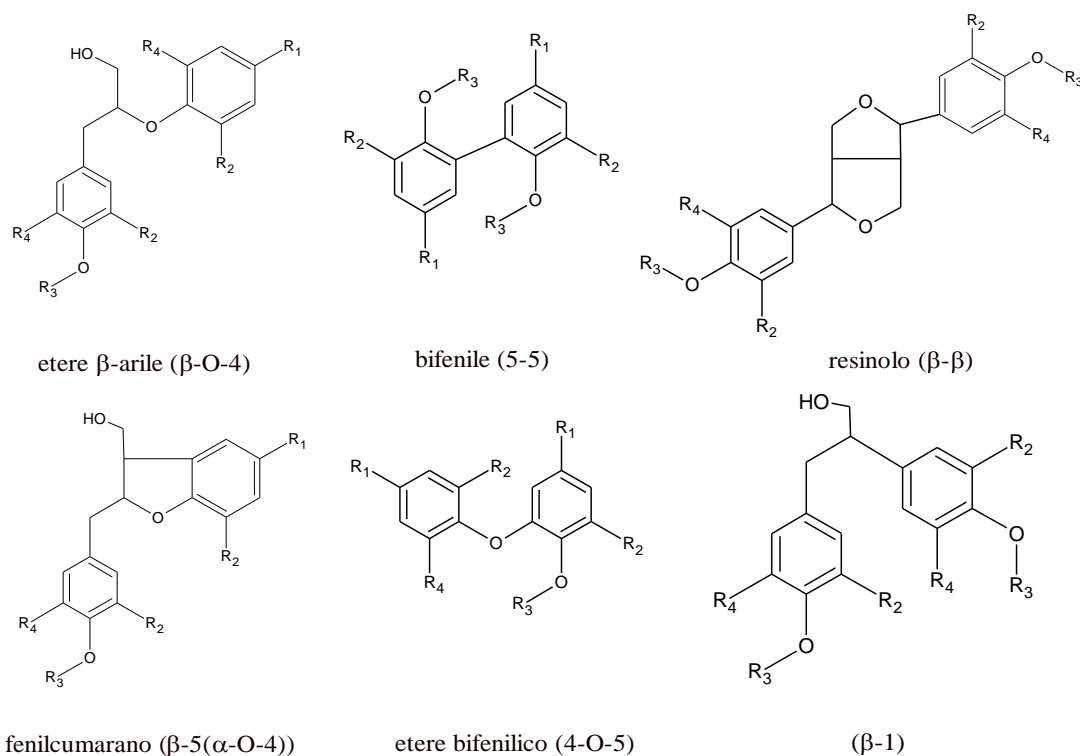


Figura 18. Principali legami polimerici tra le specie costituenti la lignina

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 chimici e fisici, e vanno sotto il nome di estrattivi.

Questi derivano il loro nome dal fatto che possono essere separati dalla biomassa mediante solventi (e.g. acqua, vapore, benzene, acetone, eteri e alcoli). Gli estrattivi sono prodotti dal metabolismo secondario della cellula vegetale 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 dei composti inorganici varia in funzione di diversi fattori (terreno, specie arborea, organo della pianta, ecc). La presenza di inorganici varia anche in funzione della parte della pianta che si considera: si passa dallo 0,4% della base del tronco al 7% delle foglie e 10% della corteccia (Hakkila, 1989).



CAPITOLO 2

IL MODELLO MATEMATICO E LA SUA IMPLEMENTAZIONE

2.1 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 isoterma. 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 complesse.

Per un sistema plug flow e isoterma, 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;



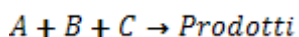
CR_i concentrazione della specie radicalica i-esima;

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.

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*, richiedendo un passo d'integrazione molto piccolo dovendo descrivere la soluzione di equazioni con termini di ordini di grandezza molto diversi. Infatti la velocità con cui varia la concentrazione dei radicali è inferiore per diversi ordini di grandezza alla velocità di variazione della concentrazione delle specie molecolari, causando in questo modo la stiffness.

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 detto in precedenza, la concentrazione delle specie radicaliche varia così più lentamente rispetto alle specie molecolari da risultare stazionaria in confronto. L'ipotesi introdotta è stata verificata a posteriori, dai risultati delle simulazioni effettuate.

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

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

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

- A_i rappresenta la velocità di reazione degli *Inizi* in cui viene generata la i-esima specie radicalica;
- $B_{ij}CR_j$ rappresenta la 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 sostitutive* ed *Estrazioni*.

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

- D_i rappresenta la velocità cumulata delle reazioni in cui viene consumata, in quanto reagente, la i-esima specie radicalica. A questo termine contribuiscono *Isomerizzazioni*, *β -scissioni*, *Addizioni sostitutive* ed *Estrazioni*;
- $E_{ij}CR_j$ rappresenta la 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.

$$\text{SomInizi} = \sum_{i=1}^{Nrad} A_i \quad 9.$$

$$\text{SomTerm} = \sum_{i=1}^{Nrad} \sum_{j=1}^{Nrad} E(i,j) CR_i CR_j$$

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



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

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 seguente procedimento.

Si è inoltre passati ad un'integrazione sulla lunghezza z del reattore.

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

$$\frac{d\omega_i}{dV} = r_i \quad 11. \quad r_i = R_i * PM_i \quad 12. \quad \omega_i = \rho_i * Q = w_{tot} * \omega_i \quad 13.$$

$$w_{tot} \frac{d\omega_i}{Sdz} = r_i = r_{if} - r_{is} \quad 14. \quad w_{tot} \frac{d\omega_i}{Sdz} = V_{pk} - K_{sk} * C_i * PM_i \quad 15.$$

V_{pk} viene considerata poco variabile, quindi costante

$$C_i * PM_i = \rho_i = \rho_{mix} * \omega_i \quad \text{e la densità di miscela può essere calcolata come} \quad \rho_{mix} = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{\rho_i}}$$

La concentrazione diventa $C_i = \rho_{mix} \frac{\omega_i}{PM_i}$ da cui l'equazione 15. Diventa

$$\frac{d\omega_i}{dz} = \frac{V_{pk} * S}{w_{tot}} - \frac{S * K_{sk} * \rho_{mix} * \omega_i}{w_{tot}} \quad \frac{d\omega}{dz} = A - B\omega_i \quad \text{dove} \quad A = \frac{V_{pk} * S}{w_{tot}}$$

$$B = \frac{S * K_{sk} * \rho_{mix}}{w_{tot}} \quad \text{integrano l'equazione precedente} \quad \frac{d\omega_i}{A - B\omega_i} = \int dz \quad \text{la risoluzione di quest'equazione}$$

$$\text{ci porta a} \quad \omega_i^{n+1} = \omega_i^n \exp\left(-\Delta z \frac{S * K_{sk} * \rho_{mix}}{w_{tot}}\right) + \frac{V_{pk}}{K_{sk} * \rho_{mix}} \left(1 - \exp\left(-\Delta z \frac{S * K_{sk} * \rho_{mix}}{w_{tot}}\right)\right)$$

Quest'equazione viene integrata con le equazioni:



$$z = z + \Delta z \quad D\tau = S * \Delta z \frac{2}{Q1 + Q2}$$

Q1 e Q2 indicano le portate volumetriche prima e dopo in passo n. la portata volumetrica varia, quindi si fa la media tra i due passi di integrazione.

Integrerò le equazioni sopra finché non otterrò la lunghezza del reattore desiderata.

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.

w_i frazione massiva alla iterazione n

W_{tot} portata massiva in Kg/s

Q portata volumetrica in m^3/s

K_{sk} è la costante di scomparsa

Questo modello ha funzionato finché si è lavorato in condizioni relativamente blande, quando si è passati a condizioni più severe sono subentrati dei problemi di convergenza ed è stato necessario passare al programma DSMOKE.

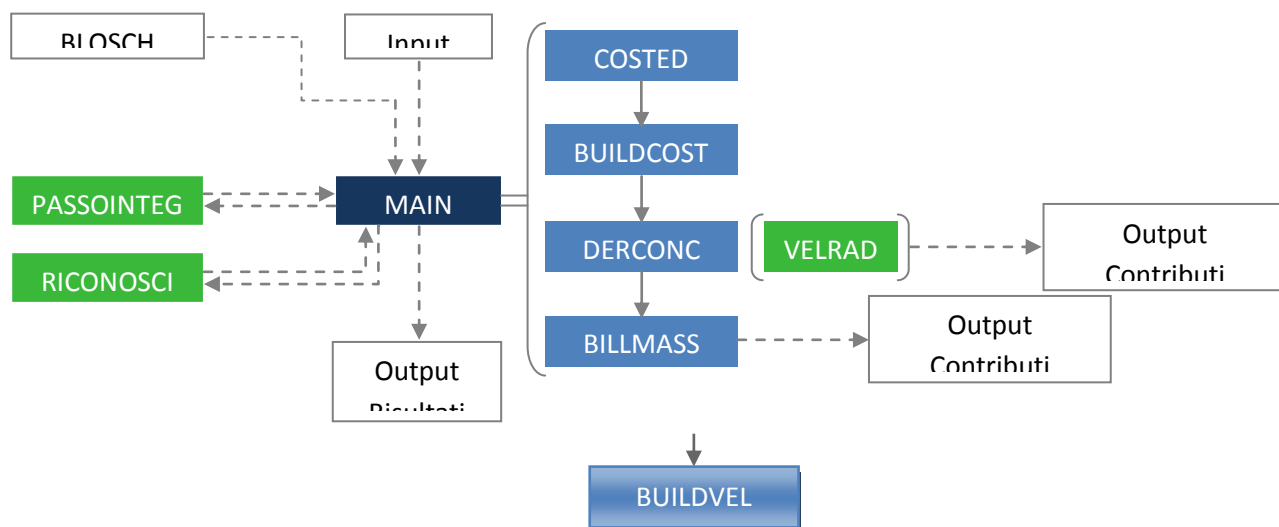
2.2 Programma di calcolo

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 rappresentati come blocchi di colore blu, e fanno capo al programma principale MAIN.

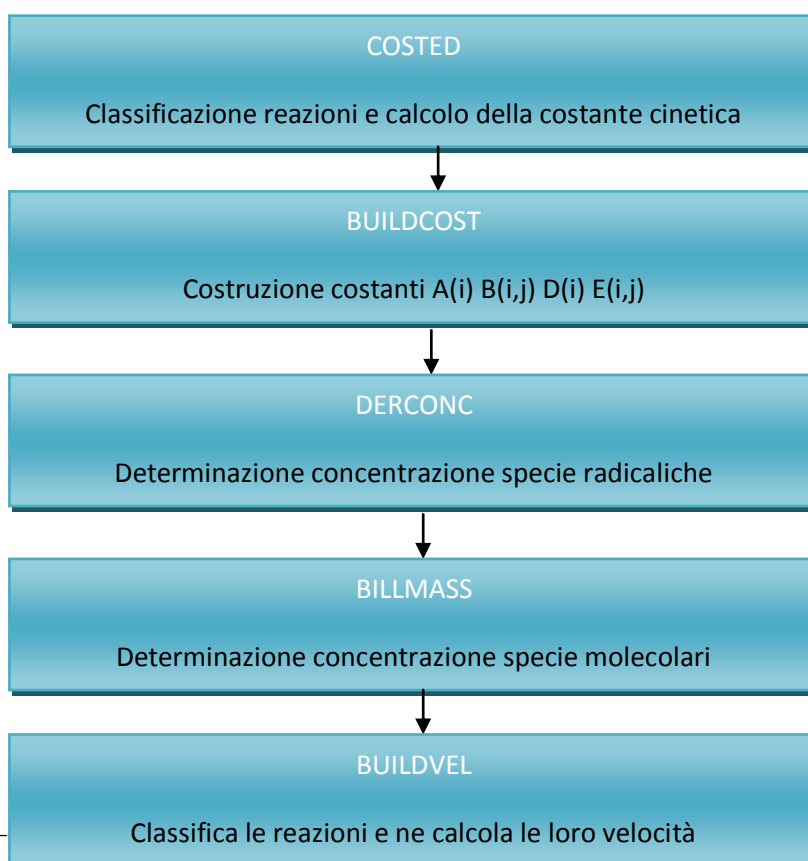


I blocchi di colore bianco rappresentano gli input e gli output del programma. A seguire verranno descritti in maggiore dettaglio i files da cui vengono letti i dati e quelli su cui vengono scritti i risultati e se ne daranno degli esempi.

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 è costituito dalle quattro subroutine rappresentate in blu nella figura precedente e chiamati dal programma principale MAIN - è riportata nello schema seguente.



Vengono inoltre indicate schematicamente le funzioni svolte da ogni elemento.

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

2.2.1 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'evoluzione 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**; ovvero quelle reazioni in cui si ha generazione di specie radicaliche da specie molecolari.

La generica forma di queste reazioni è: $mol.1 (+ mol.2) \rightarrow rad.1 + rad.2 (+ mol.3)$.

2. Reazioni di **addizione sostitutiva**; sono quelle reazioni in cui si ha una specie radicalica che reagisce con una specie molecolare a formare di nuovo una specie radicalica e una molecolare.

La generica forma di queste reazioni è: $rad.1 + mol.1 \rightarrow rad.2 + mol.2$.

3. Reazioni di **estrazione**; ovvero quelle reazioni in cui 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 di queste reazioni è: $R + mol.1 \rightarrow RH + rad.1 (+ mol.2)$.

4. Reazioni di **isomerizzazione** o **β -scissione**; sono quelle reazioni in cui da una specie radicalica se ne genera un'altra, accompagnata, nel caso delle β -scissioni, anche da una specie molecolare.

La generica forma di queste reazioni è: $rad.1 \rightarrow rad.2 (+ mol.1)$.



5. Reazioni di **terminazione** o **dismutazione**; ovvero quelle reazioni in cui due radicali si ricombinano generando una o più specie molecolari.
La generica forma di queste reazioni è: $rad.1 + rad.2 \rightarrow mol.1 (+ mol.2)$.
6. Reazioni **molecolari**; sono quelle reazioni 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 di queste reazioni 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.

2.2.2 BUILD COST

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 BUILD COST 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 che quindi vengono calcolati 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:



$$A(i) = \sum_{k=1}^{NR^{inizi}} v_{ik} R_k(C_m) \quad i = 1 \dots Nrad \quad 16.$$

$$R_k = k_k C_m$$

dove:

\tilde{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 â-scissione o Isomerizzazione, Addizione sostitutiva 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):

$$D(i) = \sum_{k=1}^{NR^{isc}} -v_{ik} k_k + \sum_{l=1}^{NR^{add}} -v_{il} k_l C_m + \sum_{s=1}^{NR^{estr}} k_s C_n \quad i = 1 \dots Nrad \quad 17.$$

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 â-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:



$$B(i, j) = \sum_{k=1}^{NR^{isc}} v_{ik} k_k + \sum_{l=1}^{NR^{add}} v_{il} k_l C_m + \sum_{s=1}^{NR^{estr}} k_s C_n \quad i = 1 \dots Nrad \quad 18.$$

Il secondo indice, $j=1\dots Nrad$, si riferisce alla specie molecolare 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 .

$$E(i, j) = \sum_{k=1}^{NR^{term}} -v_{ik} k_k \quad i = 1 \dots Nrad \quad 19.$$

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.

2.2.3 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 (da numerare, quella coi rapporti) 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

20.

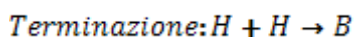
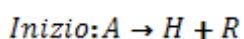
$$E(i) = \sum_{j=1}^{Nrad} E(i,j) CR_j \quad i = 1 \dots Nrad$$

Da notare che 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 attribuire un valore di concentrazione non nullo a uno o più radicali scelti come riferimento al fine di innescare il metodo.

Scelto uno o più radicali da prendere come riferimento, 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:



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

$$R_{\text{terminazione}} = k_{\text{terminazione}} C R_H^2$$

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 dell'azzeramento:

$$C R_H^0 = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{NR_{\text{inizi}}} R_H^{\text{inizio}}}{\sum_{k=1}^{NR_{\text{term}}} k_H^{\text{term}}}} \quad 21.$$

2.2.4 BILLMASS

La funzione svolta dalla subroutine BILLMASS è quella di generare i parametri necessari ad aggiornare la concentrazione delle specie molecolari al nuovo passo d'integrazione. Vengono inizialmente classificate le reazioni per calcolare i vettori V_{pk} e V_{sk} , tramite la subroutine buildvel, il cui significato è 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 noto il Δz imposto per i passi d'integrazione.

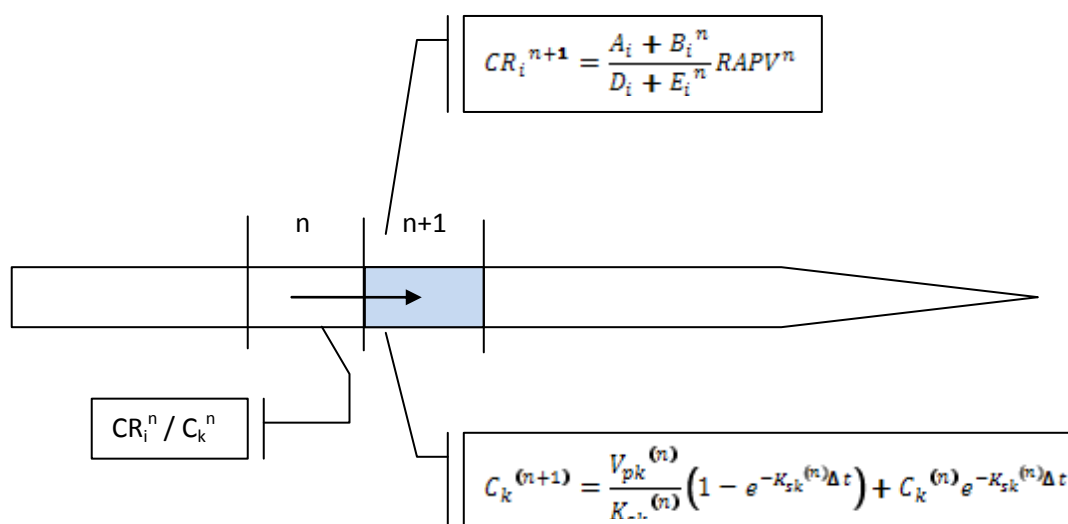


Nel caso in cui il termine V_{sk} risultasse nullo o se la concentrazione della specie al passo n fosse nulla, la concentrazione della molecola k al passo $(n+1)$ -esimo è stata invece calcolata applicando la formulazione di Eulero semplice:

$$\omega_i^{n+1} = \omega_i^n + (V_{pk} - V_{sk}) * \Delta z * S * PM / W_{tot}$$

22.

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.



2.2.5 BUILDVEL

Questa subroutine calcola le velocità per tutte le reazioni molecolari, ordinando sia per generazione che per consumo. Inoltre viene calcolato il peso di ogni reazione su tutte le reazioni.



2.2.6 SUBROUTINES ACCESSORIE

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

La subroutine RICONOSCI svolge la funzione di generare 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.

3. CAPITOLO

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 al variare delle condizioni operative (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).



3.1 PIROLISI DELL'ANISOLO

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

Per avere ulteriori informazioni si faccia riferimento al lavoro[4].

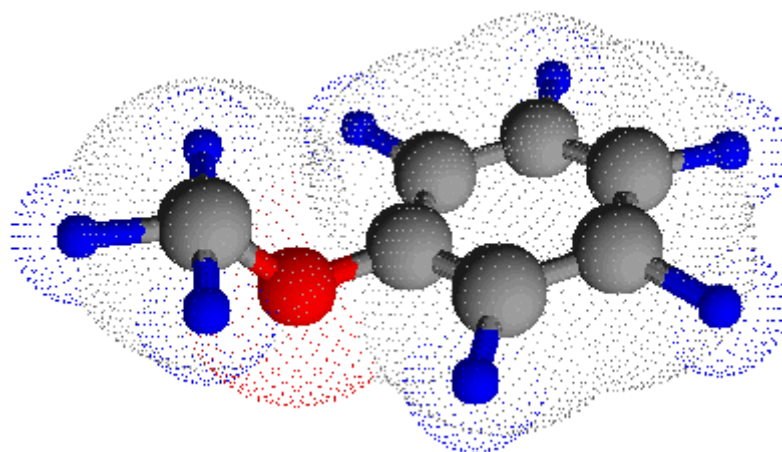


Figura 19. Anisolo (C₆H₅OCH₃)

“Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000K”. Il reattore è rappresentato in figura

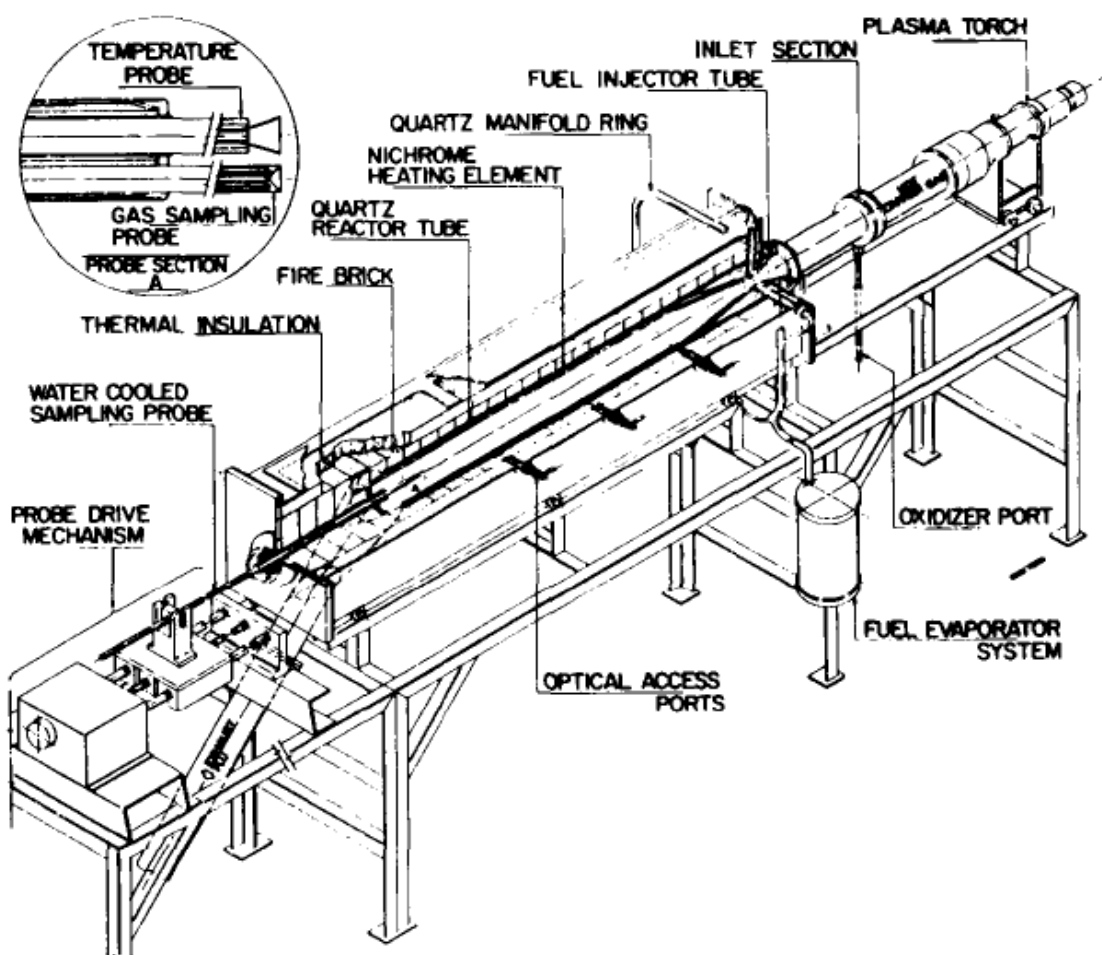


Figura 20. Schema del reattore Princeton a flusso turbolento, utilizzato da Pecullan, Brezinsky e Glassman per lo studio della pirolisi e dell'ossidazione dell'anisolo

Le condizioni operative adottate sono riportate in tabella 1

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

Tabella 1. 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-CH₃ 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 proposto dagli autori 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.

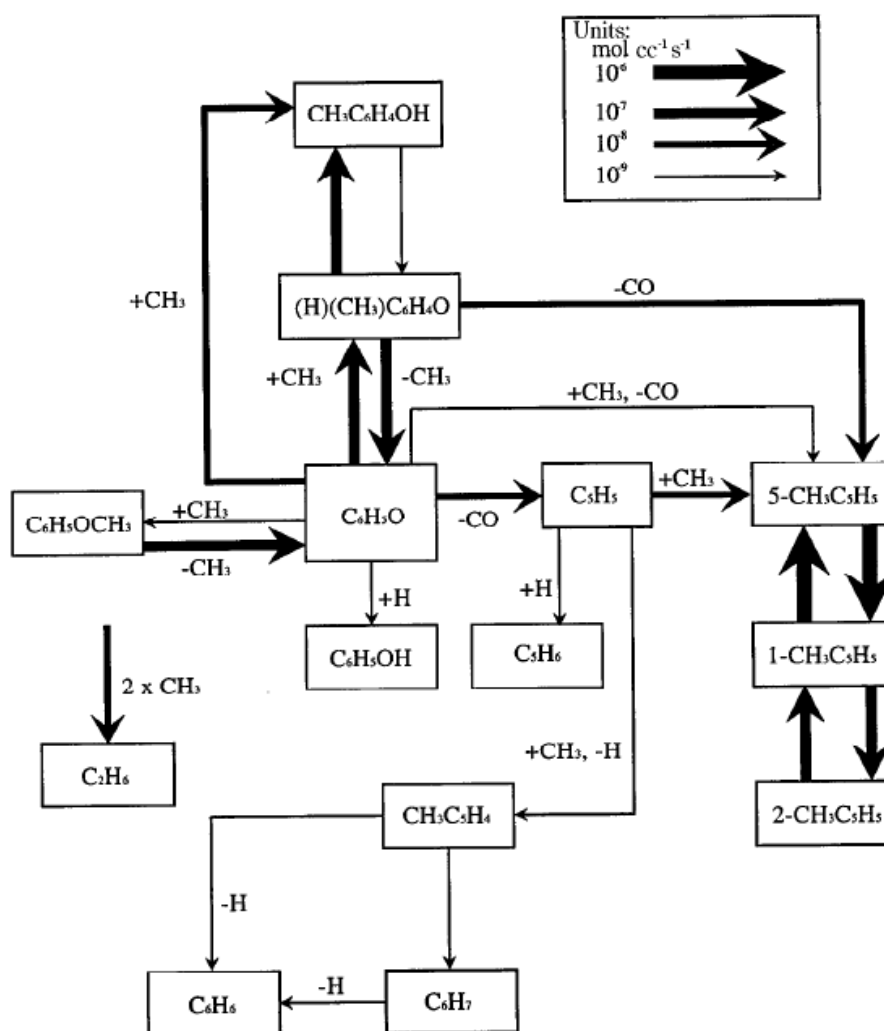


Figura 21. Modello PBG

In tabella 2 viene riportato lo schema cinetico proposto da Pecullan et. Al.



reaction	A	n	E _a	ref
C ₆ H ₅ OCH ₃ → C ₆ H ₅ O + CH ₃	3.00E+15	0.00	63000	b
C ₆ H ₅ OCH ₃ + CH ₃ → C ₆ H ₅ OCH ₂ + CH ₄	5.01E+11	0.00	10500	18
C ₆ H ₅ OCH ₃ + C ₆ H ₅ O → C ₆ H ₅ OCH ₂ + C ₆ H ₅ OH	4.17E+11	0.00	16060	18
C ₆ H ₅ OCH ₂ → C ₆ H ₅ CHO + H	3.16E+12	0.00	21500	18
C ₆ H ₅ O + CH ₃ → (H)(CH ₃)C ₆ H ₄ O *	2.28E+86	-21.60	36090	c
C ₆ H ₅ O + CH ₃ → 5-CH ₃ C ₃ H ₅ + CO *	2.51E+75	-18.30	38880	c
C ₆ H ₅ O + CH ₃ → CH ₃ C ₆ H ₄ O + H *	3.33E+39	-7.80	31670	c
C ₆ H ₅ O + CH ₃ → CH ₃ C ₆ H ₄ OH *	2.31E+73	-17.40	38780	c
C ₆ H ₅ O + CH ₃ → C ₆ H ₄ OH + CH ₃ *	1.29E-31	13.20	15580	c
(H)(CH ₃)C ₆ H ₄ O → CH ₃ C ₆ H ₄ OH *	2.73E+60	-13.70	64300	c
(H)(CH ₃)C ₆ H ₄ O → 5-CH ₃ C ₃ H ₅ + CO *	1.18E+47	-10.30	51910	c
C ₆ H ₅ O → CO + C ₅ H ₅	7.40E+11	0.00	43853	14
C ₆ H ₅ O + H → C ₆ H ₅ OH	2.50E+14	0.00	0	41
C ₆ H ₅ OH + H → C ₆ H ₆ + OH	2.21E+13	0.00	7930	41
C ₆ H ₅ OH + CH ₃ → C ₆ H ₅ O + CH ₄	2.51E+11	0.00	8000	24
C ₆ H ₅ O + C ₂ H ₆ → C ₆ H ₅ OH + C ₂ H ₅	3.02E+11	0.00	11500	d
C ₆ H ₅ OH + H → C ₆ H ₅ O + H ₂	1.15E+14	0.00	12400	41
5-CH ₃ C ₃ H ₅ → 1-CH ₃ C ₃ H ₅	7.57E+12	0.00	35100	c
1-CH ₃ C ₃ H ₅ → 2-CH ₃ C ₃ H ₅	2.56E+14	0.00	55700	c
1-CH ₃ C ₃ H ₅ + H → CH ₃ C ₃ H ₄ + H ₂	2.19E+08	1.77	3000	e
2-CH ₃ C ₃ H ₅ + H → CH ₃ C ₃ H ₄ + H ₂	2.19E+08	1.77	3000	e
5-CH ₃ C ₃ H ₅ + H → CH ₃ C ₃ H ₄ + H ₂	1.08E+08	1.77	3000	f
CH ₃ C ₃ H ₄ + H → 1-CH ₃ C ₃ H ₅	1.00E+14	0.00	0	g
CH ₃ C ₃ H ₄ + H → 2-CH ₃ C ₃ H ₅	1.00E+14	0.00	0	g
CH ₃ C ₃ H ₄ + H → 5-CH ₃ C ₃ H ₅	1.00E+14	0.00	0	g
5-CH ₃ C ₃ H ₅ → CH ₃ + C ₃ H ₅	1.00E+16	0.00	67500	29
CH ₃ C ₃ H ₄ + H → C ₃ H ₅ + CH ₃	8.00E+13	0.00	0	29
1-CH ₃ C ₃ H ₅ + CH ₃ → CH ₃ C ₃ H ₄ + CH ₄	3.11E+11	0.00	5500	e
2-CH ₃ C ₃ H ₅ + CH ₃ → CH ₃ C ₃ H ₄ + CH ₄	3.11E+11	0.00	5500	e
5-CH ₃ C ₃ H ₅ + CH ₃ → CH ₄ + CH ₃ C ₃ H ₄	1.56E+11	0.00	5500	f
1-CH ₃ C ₃ H ₅ + C ₆ H ₅ O → CH ₃ C ₃ H ₄ + C ₆ H ₅ OH	3.16E+11	0.00	8000	e
2-CH ₃ C ₃ H ₅ + C ₆ H ₅ O → CH ₃ C ₃ H ₄ + C ₆ H ₅ OH	3.16E+11	0.00	8000	e
5-CH ₃ C ₃ H ₅ + C ₆ H ₅ O → CH ₃ C ₃ H ₄ + C ₆ H ₅ OH	1.58E+11	0.00	8000	f
1-CH ₃ C ₃ H ₅ + C ₅ H ₅ → CH ₃ C ₃ H ₄ + C ₅ H ₆	3.16E+11	0.00	8000	h
2-CH ₃ C ₃ H ₅ + C ₅ H ₅ → CH ₃ C ₃ H ₄ + C ₅ H ₆	3.16E+11	0.00	8000	h
5-CH ₃ C ₃ H ₅ + C ₅ H ₅ → CH ₃ C ₃ H ₄ + C ₅ H ₆	1.58E+11	0.00	8000	h
H + C ₆ H ₆ → CH ₃ C ₃ H ₄	5.22E+28	-4.30	28800	29
H + C ₆ H ₆ → c-C ₆ H ₇	8.18E+57	-13.20	26300	29
c-C ₆ H ₇ → CH ₃ C ₃ H ₄	5.00E+12	0.00	38100	29
CH ₂ C ₆ H ₄ OH + H → CH ₃ C ₆ H ₄ OH	1.80E+14	0.00	0	18
CH ₃ C ₆ H ₄ OH + CH ₃ → CH ₃ C ₆ H ₄ O + CH ₄	2.51E+11	0.00	8000	i
CH ₃ C ₆ H ₄ OH + C ₆ H ₅ O → CH ₃ C ₆ H ₄ O + C ₆ H ₅ OH	1.05E+11	0.00	9500	j
C ₆ H ₅ OH + CH ₂ C ₆ H ₄ OH → C ₆ H ₅ O + CH ₃ C ₆ H ₄ OH	1.05E+11	0.00	9500	j
CH ₃ C ₆ H ₄ OH + CH ₃ → CH ₂ C ₆ H ₄ OH + CH ₄	3.16E+11	0.00	9500	k
CH ₃ C ₆ H ₄ OH + H → CH ₃ C ₆ H ₄ O + H ₂	1.15E+14	0.00	12400	i
CH ₃ C ₆ H ₄ O + H → CH ₃ C ₆ H ₄ OH	2.50E+14	0.00	0	l
CH ₃ C ₆ H ₄ O → CO + CH ₃ C ₃ H ₄	7.40E+11	0.00	43853	l
C ₃ H ₅ + C ₃ H ₅ → C ₁₀ H ₈ + H ₂	1.00E+11	0.00	0	18
C ₃ H ₆ + CH ₃ → CH ₄ + C ₃ H ₅	3.11E+11	0.00	5500	49
C ₃ H ₆ + C ₂ H ₅ → C ₅ H ₅ + C ₂ H ₆	4.67E+11	0.00	5500	m
C ₃ H ₅ + H → C ₃ H ₆	1.00E+14	0.00	0	6
C ₃ H ₆ + H → C ₃ H ₅ + H ₂	2.19E+08	1.77	3000	6
C ₃ H ₆ + C ₆ H ₅ O → C ₅ H ₅ + C ₆ H ₅ OH	3.16E+11	0.00	8000	6
C ₃ H ₆ + CH ₃ C ₆ H ₄ O → C ₅ H ₅ + CH ₃ C ₆ H ₄ OH	3.16E+11	0.00	8000	l
C ₆ H ₆ + CH ₃ → C ₆ H ₅ + CH ₄	2.00E+11	0.00	11233	50
C ₆ H ₅ + H → C ₆ H ₆	2.20E+14	0.00	0	51
C ₆ H ₆ + H → C ₆ H ₅ + H ₂	2.50E+14	0.00	16000	52
C ₆ H ₅ + C ₆ H ₅ OH → C ₆ H ₆ + C ₆ H ₅ O	4.91E+12	0.00	4400	53
C ₆ H ₅ CH ₃ → C ₆ H ₅ + CH ₃	1.40E+16	0.00	99800	54
2CH ₃ (+M) → C ₂ H ₆ (+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 ₄ → CH ₃ + H ₂	6.60E+08	1.62	10840	55
H + CH ₃ (+M) → CH ₄ (+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 ₂ H ₄ (+M) → C ₂ H ₅ (+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 ₂ H ₆ → C ₂ H ₅ + H ₂	1.15E+08	1.90	7530	55
2CH ₃ → H + C ₂ H ₅	4.99E+12	0.10	10600	55
CH ₃ + C ₂ H ₆ → C ₂ H ₅ + CH ₄	6.14E+06	1.74	10450	55

^a Units: cm³, mol, s, cal. In this and all tables E±n ≡ ×10^{±n}. ^b From the rate constant of Arends,¹⁸ given as 10^{15.3(±0.2)} exp[(-63.6(±0.7) kcal mol⁻¹)/RT] s⁻¹. ^c This work. ^d Estimated from HO₂ + C₂H₆ → H₂O₂ + C₂H₅.⁴⁷ ^e Estimated from analogous abstraction of H from C₅H₆. ^f Estimated from analogous abstraction of H from C₅H₆; A factor divided by 2 since 5-CH₃C₃H₅ possesses only one easily abstractable H. ^g A factor for C₅H₅ + H. ^h Rate parameters from CH₃C₃H₅ + C₆H₅O. ⁱ Estimated from analogous abstraction of H from phenol. ^j Estimated from CH₃C₆H₄OH + C₆H₅CH₂ → CH₃C₆H₄O + C₆H₅CH₃.⁶ ^k Estimated from analogous reaction of toluene and methyl.⁴⁸ ^l Rate parameters from analogous reaction of phenoxy. ^m Estimated from C₅H₆ + CH₃ → C₅H₅ + CH₄. ⁿ Asterisk indicates rate parameters are pressure dependent, calculated for P = 1 atm.

Tabella 2. Schema cinetico di Pecullan et al. per la pirolisi dell'anisolo



3.1.1 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)*. Si mostrerà inoltre come il modello e i profili di concentrazione sono cambiati, prima e dopo le modifiche apportate allo schema cinetico. Va osservato che talvolta il confronto sembra peggiorato. Questo è dovuto al fatto che il nuovo schema cerca di coprire la pirolisi di anisolo e fenolo con o in assenza di idrogeno, mentre il modello precedente era stato messo a punto principalmente nei casi di assenza di idrogeno.

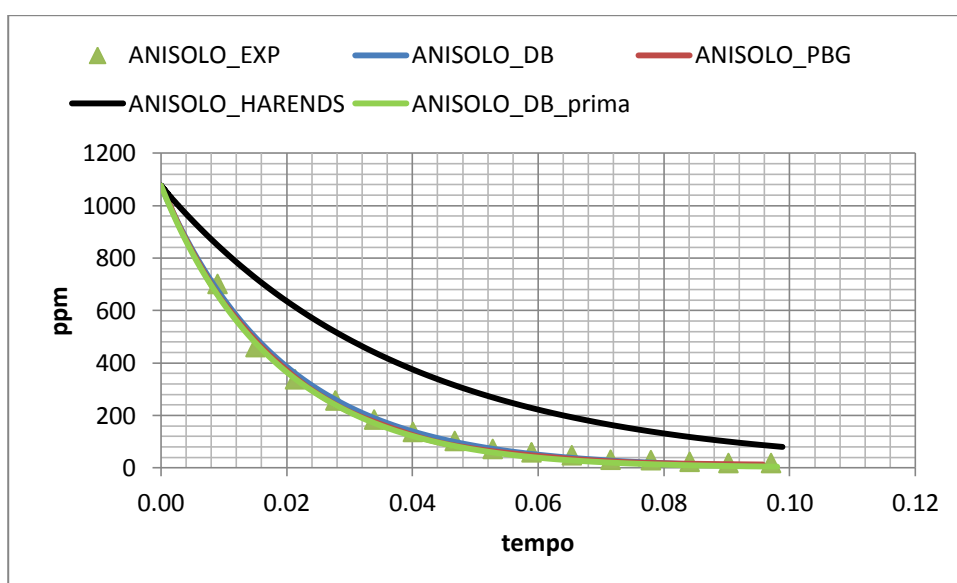


Figura 22. Pirosili dell'anisolo in funzione del tempo di residenza

I confronti sono stati fatti anche con il modello HAREND [1]. Questo schema è di tipo empirico ed è stato concepito solo per l'anisolo in condizioni idrogenanti.

Per quanto riguarda l'andamento della concentrazione dell'anisolo, come visibile in figura, il modello HAREND consuma molto più lentamente l'anisolo, il modello DB prevede bene il comportamento della specie sia prima che dopo le modifiche mentre il modello PBG ci dà un consumo più veloce. La reazione più importante per il DB è:



Mentre in formazione :



CH₃+C₆H₅O>ANISOL

per il 100%

Se si riporta la conversione del anisolo in funzione del tempo: $\left(\xi = 1 - \frac{C(t)}{C_0}\right)$ si ottiene la figura

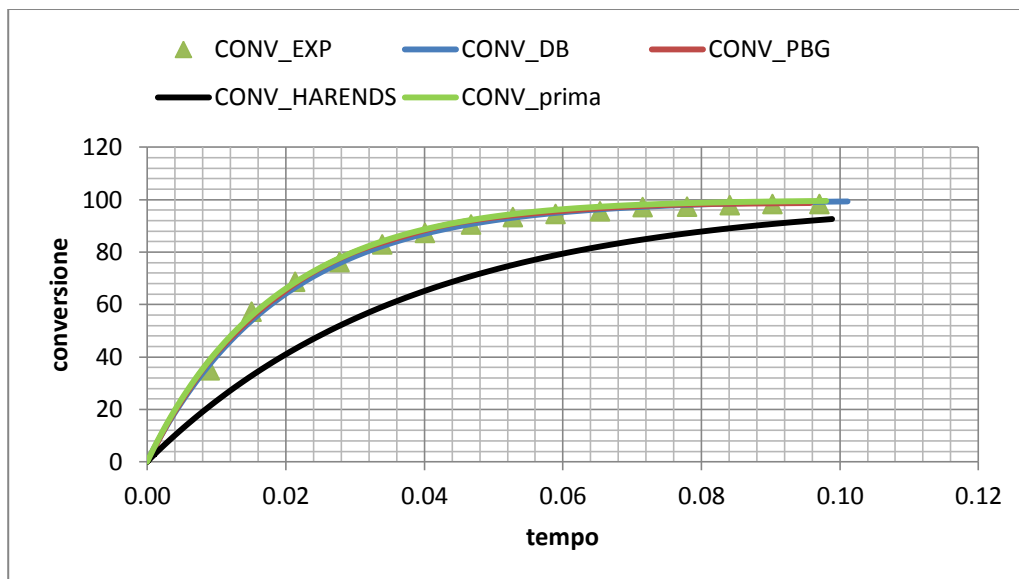


Figura 24. Conversione dell'anisolo in funzione del tempo di residenza

Si vedrà adesso il dettaglio dei prodotti principali ottenuti.

I prodotti in funzione del tempo di residenza:

- Il CH₄ viene sottostimato sia dal PBG che dal HARENDS, mentre viene rappresentato bene dal modello DB e leggermente sottostimato dal modello DB precedente. Il modello DB riesce a stimare meglio il metano perché ne attribuisce la formazione alle reazioni di estrazione, reazioni che sono poco sviluppate negli altri due modelli. La reazione in formazione prevalente è la estrazione su cresolo $R+CRESO>RH+RCRESO$ che lo forma per un 60% circa.

In metano viene consumato totalmente dalla reazione: $R+CH_4>RH+CH_3$



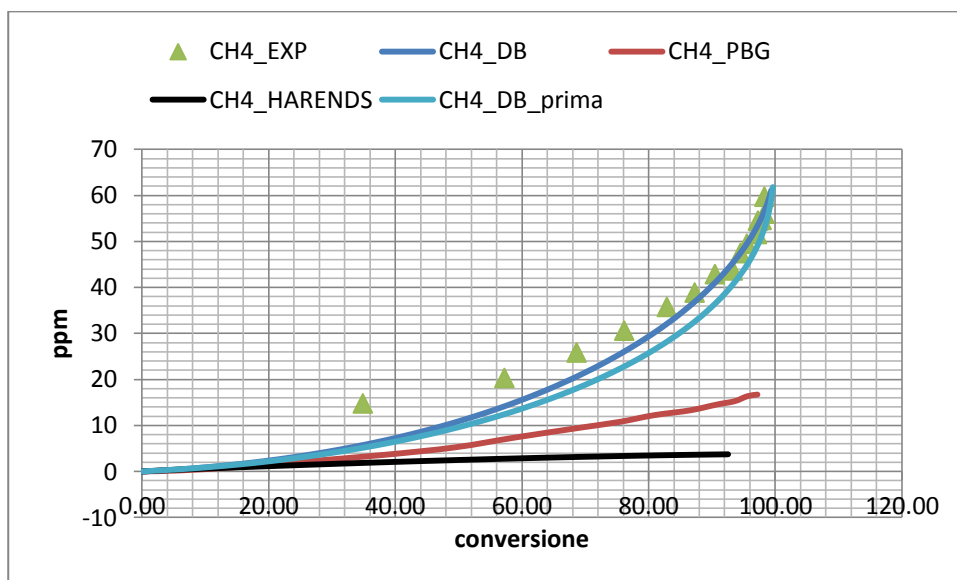


Figura 25. metano in funzione della conversione

➤ Il CO viene sottostimato dallo schema attuale (mentre prima era corretto) a causa di reazioni di consumo del CO diventate più “pesanti”. La reazione più importante per il CO in formazione è la $RCRESO > MC5H4 + CO$ per un 40%

Mentre in consumo di CO contribuisce la $CH3 + CO > CH3CO$ per il 100%. Questa reazione è stata presa dal NIST ed è di natura sperimentale.

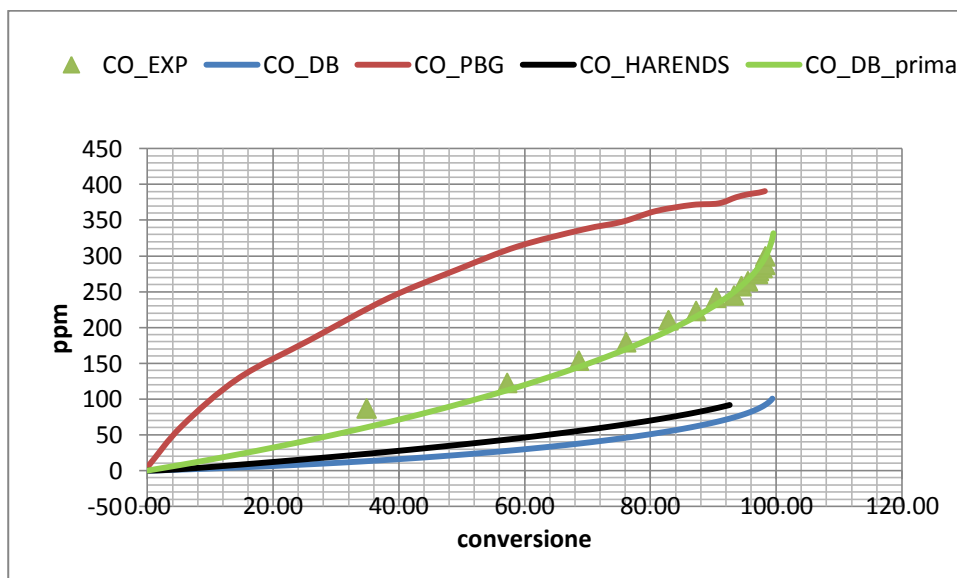


Figura 26. monossido di carbonio in funzione della conversione



- Per il benzene non c'è stato un sostanziale cambiamento tra i due modelli. Il modello HARENDS non riporta reazioni relative al benzene.

Il C_6H_6 viene prodotto dal $MC_5H_4 > BENZ + H$ per il 78% e viene consumato da estrazione per il 80% $R + BENZ > RH + C_6H_5$.

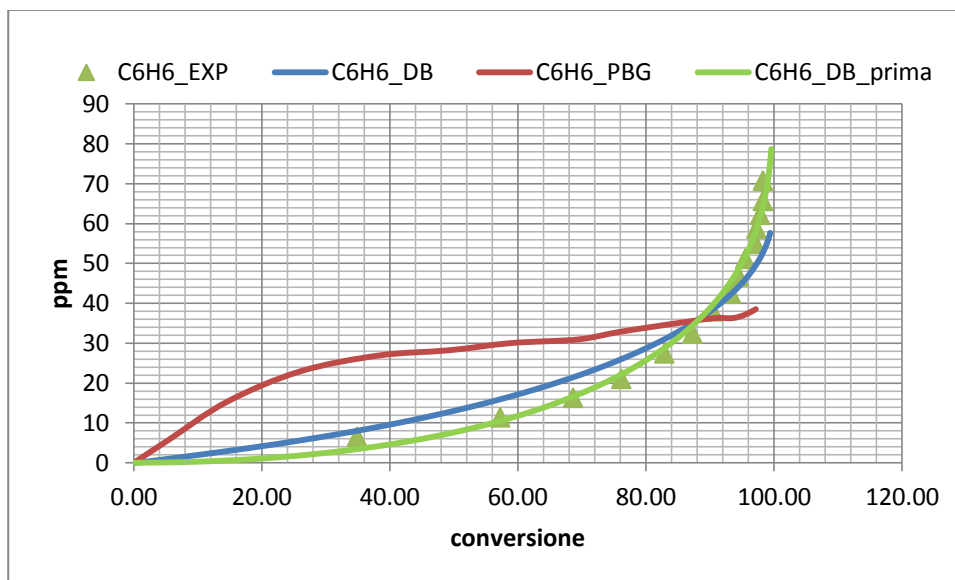


Figura 27. benzene in funzione della conversione

- In figura è riportato l'andamento del fenolo in funzione della conversione. sia Il modello DB precedente che. Il modello DB attuale ne sottostimano la formazione, le reazioni che lo producono di più sono $H + CRESO > FENOL + CH_3$ per 86% mentre si consuma per il 50% da estrazione $R + FENOL > RH + C_6H_5O$. l'andamento attuale sembra però migliore.

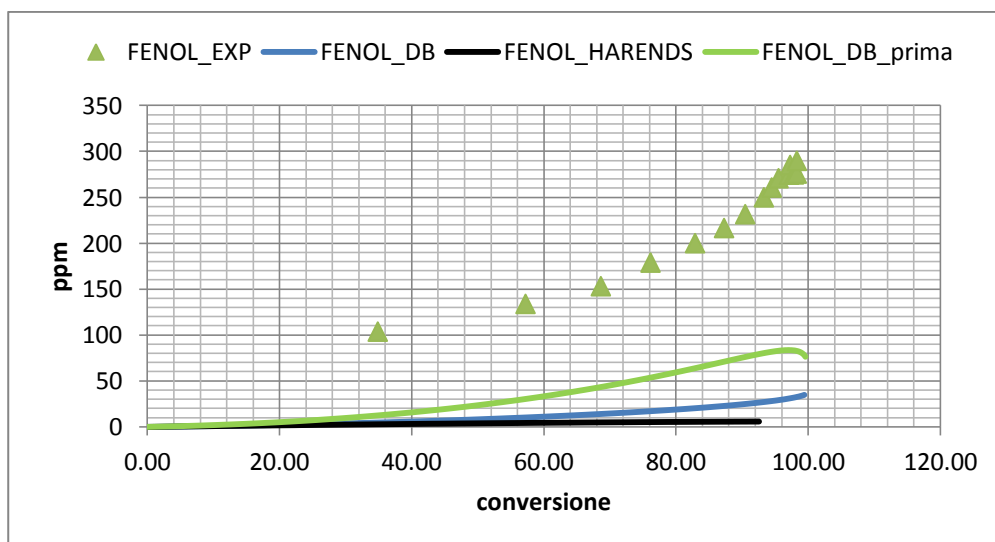


Figura 28. fenolo in funzione della conversione

- Il CPTD viene leggermente sottostimato dal modello DB attuale mentre viene rappresentato bene da DB precedente anche se entrambi sono sottostimati. Sia PBG che l'HARENDS non lo rappresentano correttamente.

Le reazioni che lo producono maggiormente sono $\text{DIENONE} > \text{CPTD} + \text{CO}$ per il 53%

Mentre si consuma per un 50% da estrazione $\text{R} + \text{CPTD} > \text{RH} + \text{RCPTD}$.

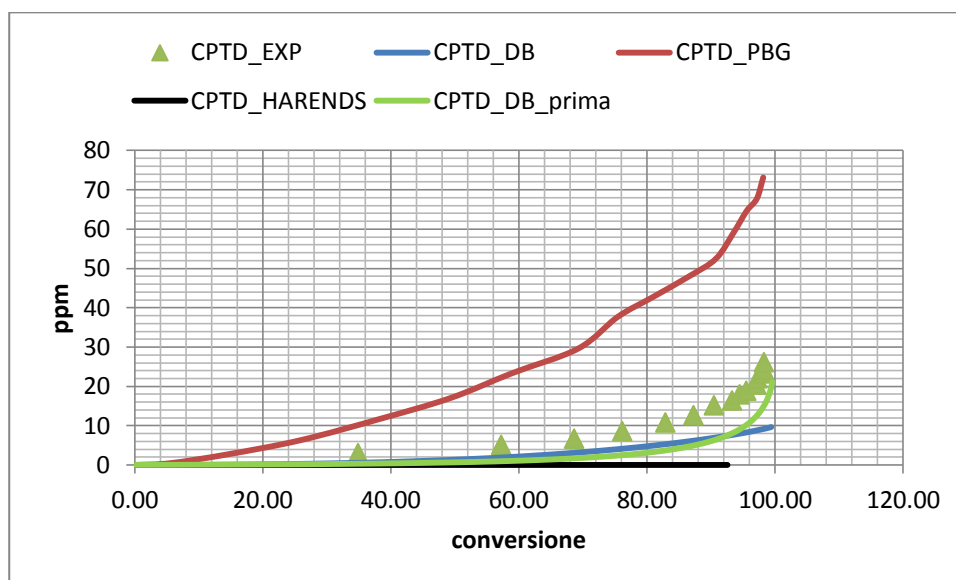


Figura 29. Ciclopentadiene in funzione della conversione

Il cresolo viene leggermente sovrastimato dal modello DB attuale, mentre il DB precedente lo rappresenta meglio, il modello HARENDS lo sovrastima largamente e non riesce a coglierne l'andamento finale. Le reazioni che concorrono maggiormente per la sua produzione sono le reazioni di estrazione per un 56 % $\text{R} + \text{CRESO} > \text{RH} + \text{RCRESO}$. Mentre le reazioni che lo consumano sono ancora le reazioni di estrazione per un 70% circa $\text{R} + \text{CRESO} > \text{RH} + \text{RCRESO}$.

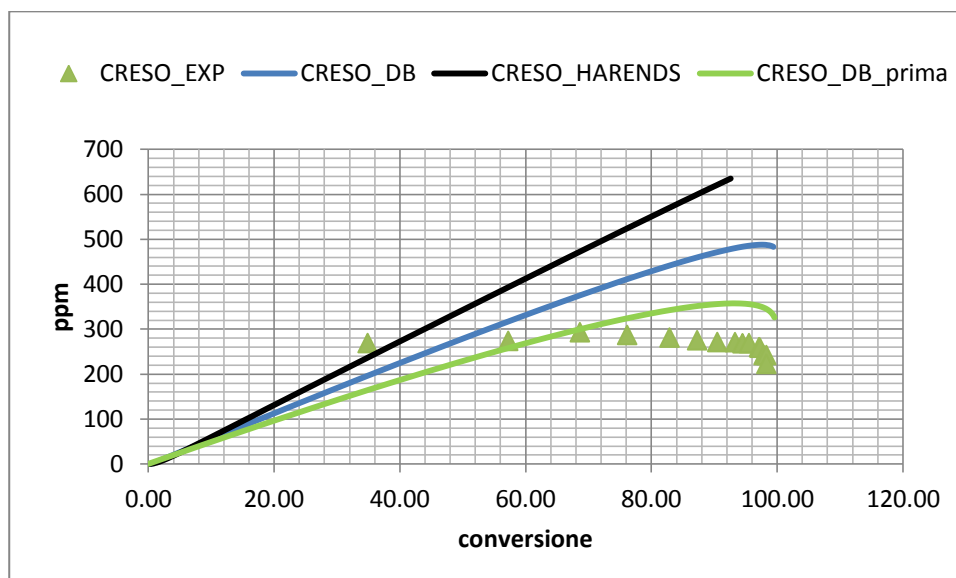


Figura 30. cresolo in funzione della conversione

- Sia Il DB attuale che quello precedente sottostimano la formazione di MCPTD , il DB precedente lo sovrastima leggermente, le reazioni che lo producono sono $MENONE > MCPTD + CO$ per un 60% circa. Viene consumato per un 30 da $MCPTD > BENZ + H_2$ e per un 40 % da $MCPTD > RCPTD + CH_3$.

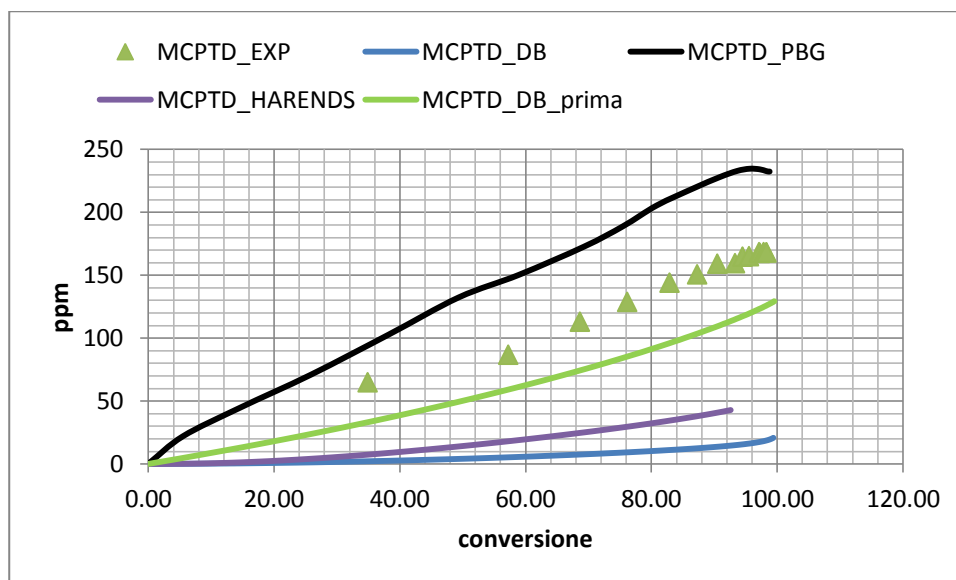


Figura 31. Piroli del metilciclopentadiene in funzione della conversione

- Per l'etano, in entrambi i modelli DB c'è una sovrastima rispetto ai dati sperimentali. Il modello che meglio approssima l'andamento sperimentale è il PBG.

Il C₂H₆ viene prodotto per il 99.9% da CH₃+CH₃>C₂H₆ mentre viene consumato per 84% da estrazione R+C₂H₆>RH+C₂H₅.

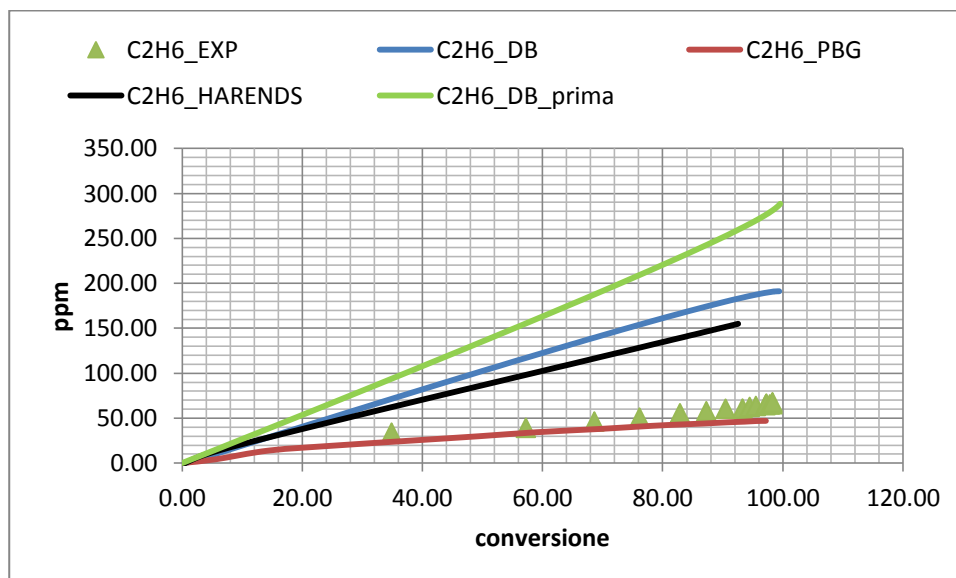


Figura 32. Pirosili dell'etano in funzione della conversione

3.2 Pirolisi del fenolo

In questo terzo esempio il modello D&B viene applicato alla decomposizione del fenolo ad alta temperatura: l'articolo di 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 studiare il ruolo estremamente importante che questo composto ha nei processi ossidativi, al fine di comprendere l'intera chimica degli aromatici visti come combustibili.

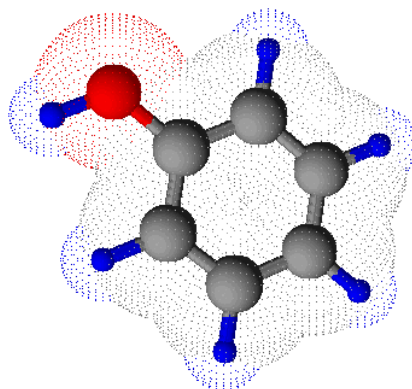


Figura 33. Fenolo (C₆H₅OH)

Nelle condizioni sperimentali, riportate in Tabella , 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]	τ [s]	Anisolo iniziale [ppm]
1173	1	0.131	1004

Tabella 3. Condizioni sperimentali per la pirolisi del fenolo

3.2.1 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.

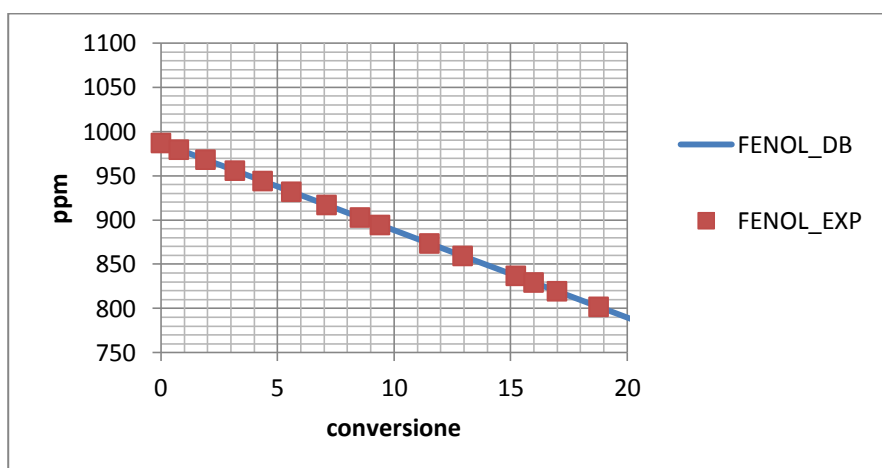


Figura 34. Pirosili del fenolo in funzione della conversione

In questa simulazione ci siamo posti a parità di conversione abbassando la temperatura di 5 °C. questa correzione della temperatura è legata alla fluidodinamica del sistema. Facendo delle valutazioni per ordini di grandezza abbiamo notato che il sistema è in regime laminare, quindi i profili di temperatura assiali non sono piatti, quindi le temperature rilevate dalle termocoppie non sono quelle effettive. La reazione principale che produce il fenolo è la DIENONE>FENOL per un 83%

Mentre viene consumato dalla sua inversa FENOL>DIENONE per un 24%

E da H+FENOL>CO+C5H7 per un 19%.

17.7% R+FENOL>RH+C6H5O

19.0% RCPTD+FENOL>CO+CH3+INDE

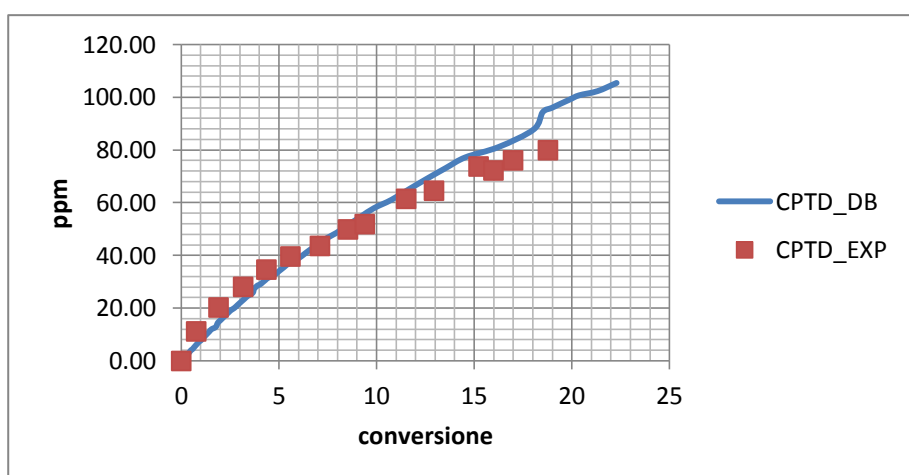


Figura 35. ciclopentadiene in funzione della conversione

- Il ciclopentadiene, che è la specie che controlla gli inizi, viene valutato bene dal modello DB. Il CPTD viene consumato per CPTD>RCPTD+H per 31% reazione che domina gli inizi, andando a controllare la conversione e viene consumato per un 23% da OH+CPTD>CO+C4H7P. Il CPTD viene prodotto da DIENONE>CPTD+CO per un 42%.

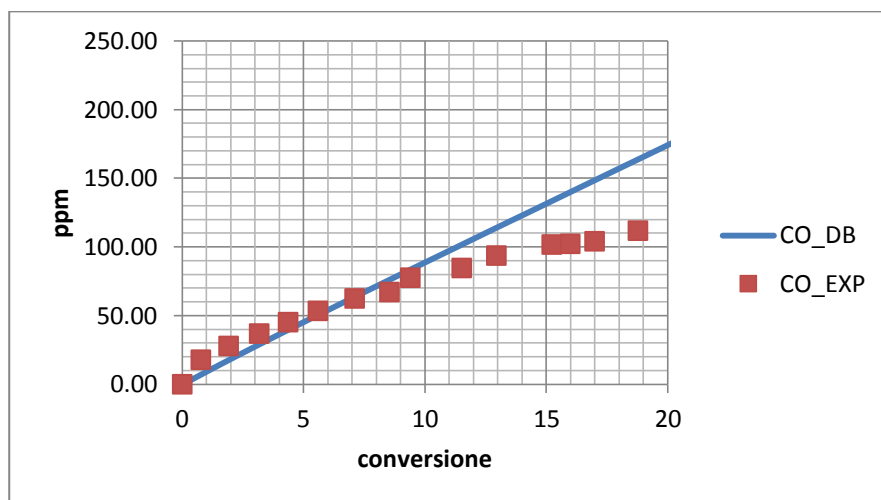


Figura 36. monossido di carbonio in funzione della conversione

- Il monossido di carbonio viene prodotto da più reazioni:

DIENONE>CPTD+CO per un 24%

H+FENOL>CO+C5H7 per un 23%

RCPTD+FENOL>CO+CH3+INDE per un 22%

mentre viene consumato da $\text{CH}_3+\text{CO}>\text{CH}_3\text{CO}$ per 88%.

Superato il 10% di conversione non si riesce a seguirne l'andamento perché la velocità di formazione è 100 volte più alta della scomparsa e perché si è ridotta di molto la reazione $\text{CO}+\text{FENOL}>\text{CO}_2+\text{BENZ}$.

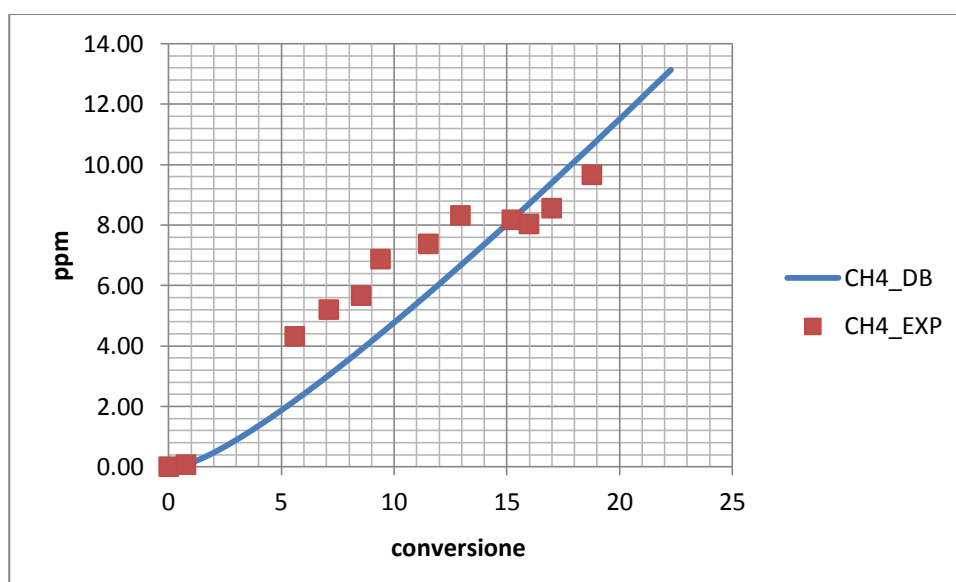


Figura 37. metano in funzione della conversione

- Il metano viene prodotto per il 70% da estrazione su fenolo $R + \text{FENOL} \rightarrow \text{RH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$
Si consuma prevalentemente per estrazione con $\text{H}\cdot$ $R + \text{CH}_4 \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3$
Sopra il 12% di conversione non si riesce a prevederne il comportamento perché la formazione è 100 volte più alta della scomparsa.

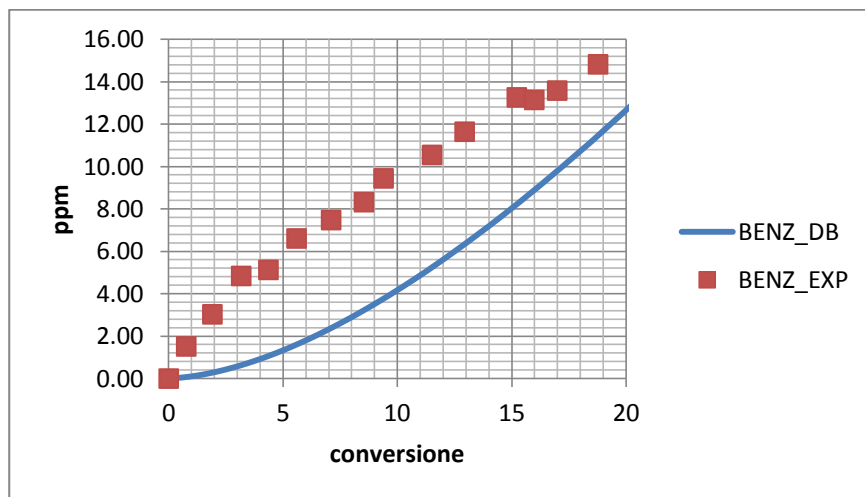


Figura 38. benzene in funzione della conversione

- Il modello DB sottostima i dati sperimentali; il benzene proviene per il 76% da $\text{H} + \text{FENOL} \rightarrow \text{BENZ} + \text{OH}$ e si consuma per il 67% da estrazione $R + \text{BENZ} \rightarrow \text{RH} + \text{C}_6\text{H}_5$

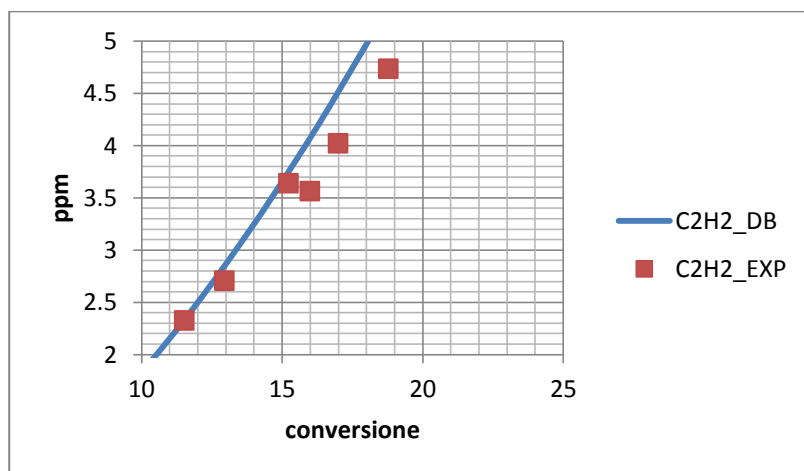


Figura 39. acetilene in funzione della conversione

- L'acetilene viene rappresentato bene dal modello DB viene prodotto per il 63% da $VIN > C_2H_2 + H$ e viene consumato da:
 - 23.6% $CH_3 + C_2H_2 > ALV_1$
 - 24.7% $C_2H_2 + BENZ > STYR$
 - 24.9% $C_7H_7 + C_2H_2 > INDE + H$

3.3 Pirolisi del anisolo in condizioni idrogenanti

In questo terzo esempio lo schema cinetico sviluppato è utilizzato per la termolisi dell'anisolo in atmosfera idrogenante. I valori sperimentali sono stati estratti dall'articolo di Isabel W. C. E. Harends, 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. Per avere ulteriori chiarimenti sulla sperimentazione si faccia riferimento all'articolo.

3.3.1 Grafici e confronti

I grafici sono stati costruiti confrontando il modello HARENDS, il modello DB con i dati sperimentali. Si sono riportate le concentrazioni in funzione delle temperature. Anche qui si è lavorato a pari conversione del reagente.

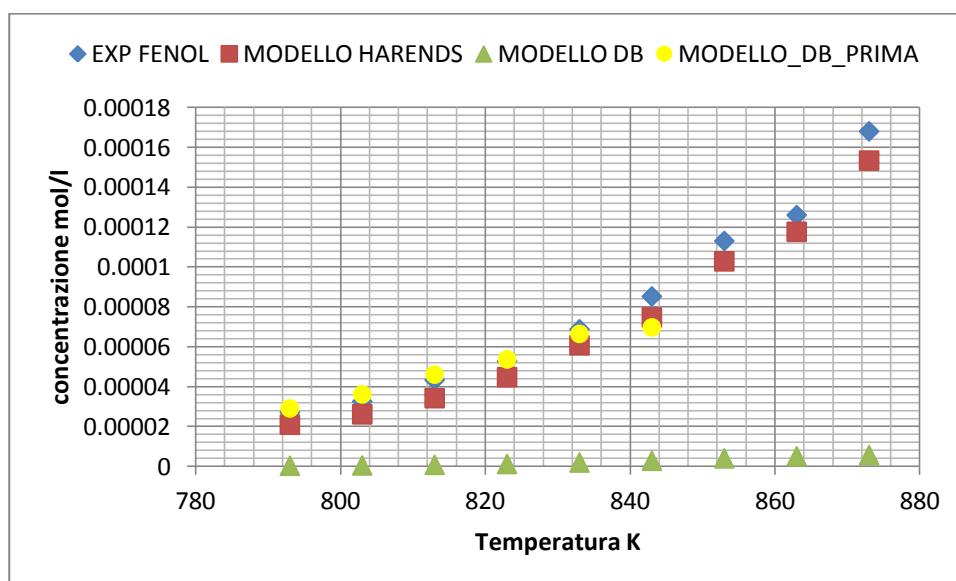


Figura 40. concentrazione del fenolo in funzione della temperatura

- Il fenolo viene sottostimato dal modello DB perché le reazioni di formazione e di scomparsa sono all'equilibrio, cosa che non avviene per lo schema HARENDS, le reazioni che concorrono per la formazione del fenolo sono:

28.8% $\text{NC}_5\text{H}_7 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O} > \text{CPTD} + \text{FENOL}$

24.3% $\text{H} + \text{CRESO} > \text{FENOL} + \text{CH}_3$

Quelle che lo consumano sono:

21.6% $\text{H} + \text{FENOL} > \text{BENZA} + \text{OH}$

40.5% $\text{H} + \text{FENOL} > \text{CO} + \text{C}_5\text{H}_7$

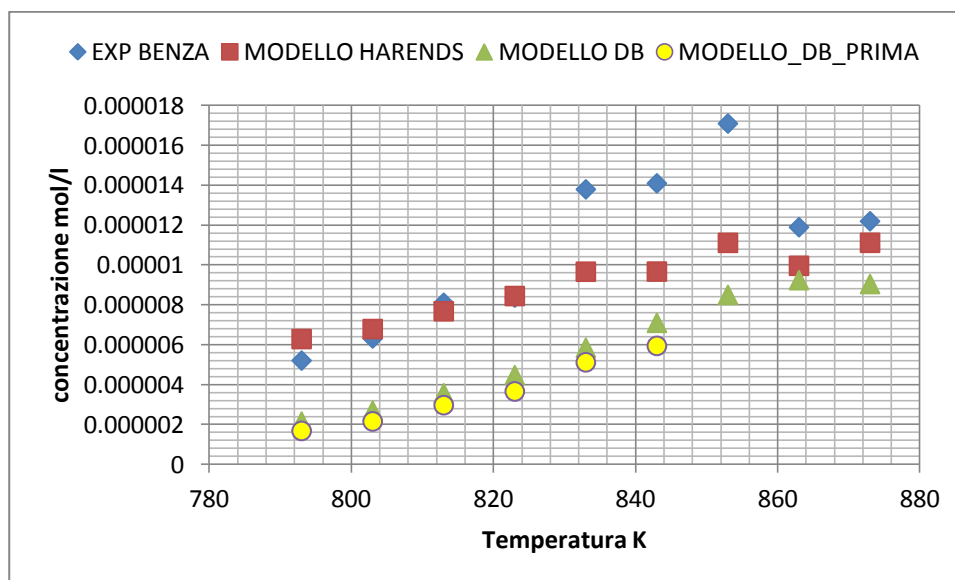


Figura 41. Concentrazione della benzaldeide in funzione della temperatura

- La benzaldeide è leggermente sottostimata dal modello DB, mentre lo schema HARENDS lo approssima meglio. La reazione che forma la Benzaldeide è una $\text{RFENET} > \text{BENZA} + \text{H}$. Mentre viene consumata da estrazione a dare $\text{R} + \text{BENZA} > \text{RH} + \text{CO} + \text{C}_6\text{H}_5$ per 85%.

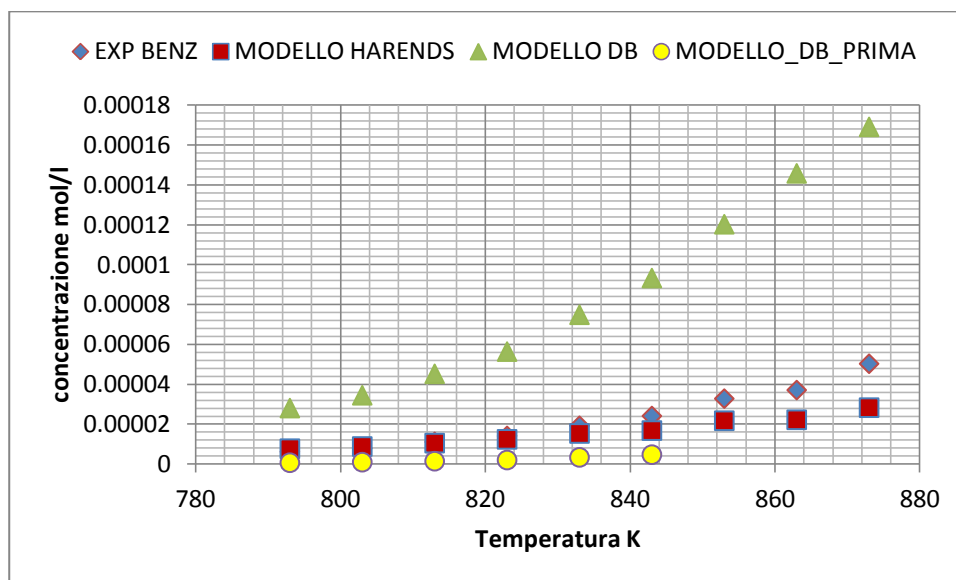
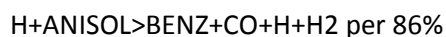


Figura 42. concentrazione benzene in funzione della temperatura

- Il modello DB sovrastima i dati sperimentali perché la formazione è 10 volte più alta della scomparsa. La reazione che forma il benzene è :



Mentre viene consumato dalle estrazioni per il 60% $\text{R+BENZ} > \text{RH} + \text{C}_6\text{H}_5$

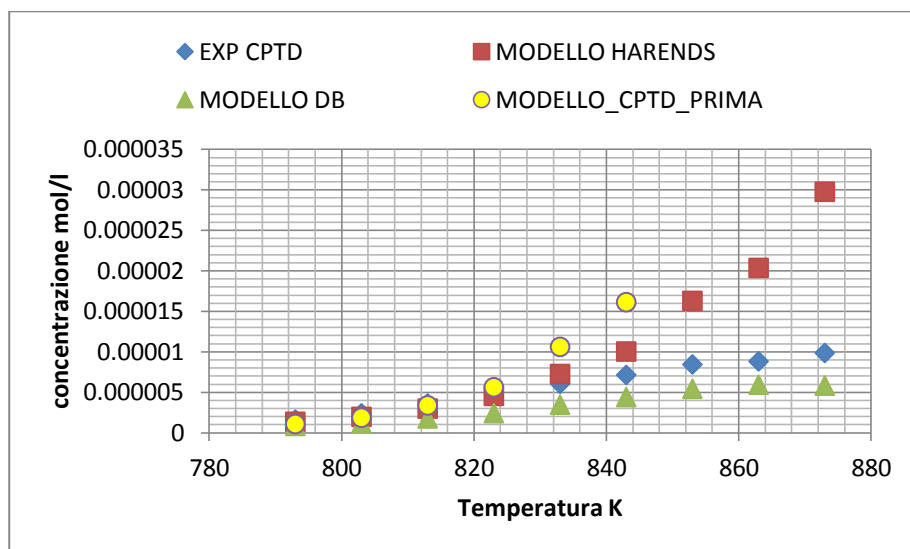
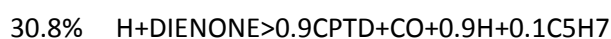


Figura 43. Concentrazione del ciclopentadiene in funzione della temperatura

- Le reazioni di formazione di CPTD sono all'equilibrio con quelle di scomparsa.

il CPTD si forma da:



21.2% $\text{NC}_5\text{H}_7 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O} > \text{CPTD} + \text{FENOL}$

18.6% $\text{H} + \text{MCPTD} > \text{CPTD} + \text{CH}_3$

10.2% $\text{CC}_5\text{H}_7 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O} > \text{CPTD} + \text{FENOL}$

Mentre si consuma per il 60% da $\text{CPTD} + \text{H} > \text{CC}_5\text{H}_7$

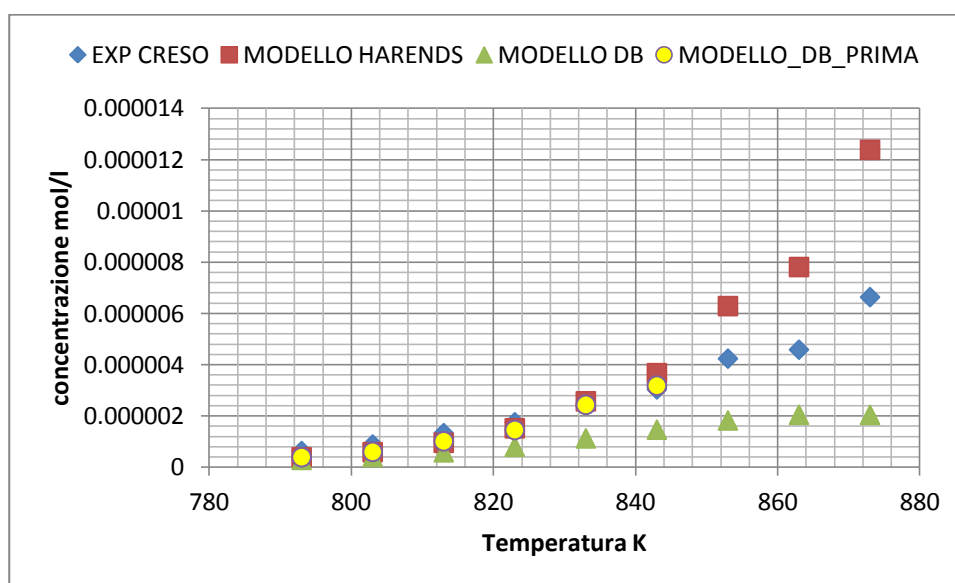


Figura 44. Concentrazione del cresolo in funzione della temperatura

- Il modello DB sottostima i dati sperimentali del cresolo, questo perché la reazione di formazione è all'equilibrio con quella di scomparsa.

Proviene per il 65% da $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O} > \text{CRESO}$

E si consuma da $\text{H} + \text{CRESO} > \text{FENOL} + \text{CH}_3$ per il 60%

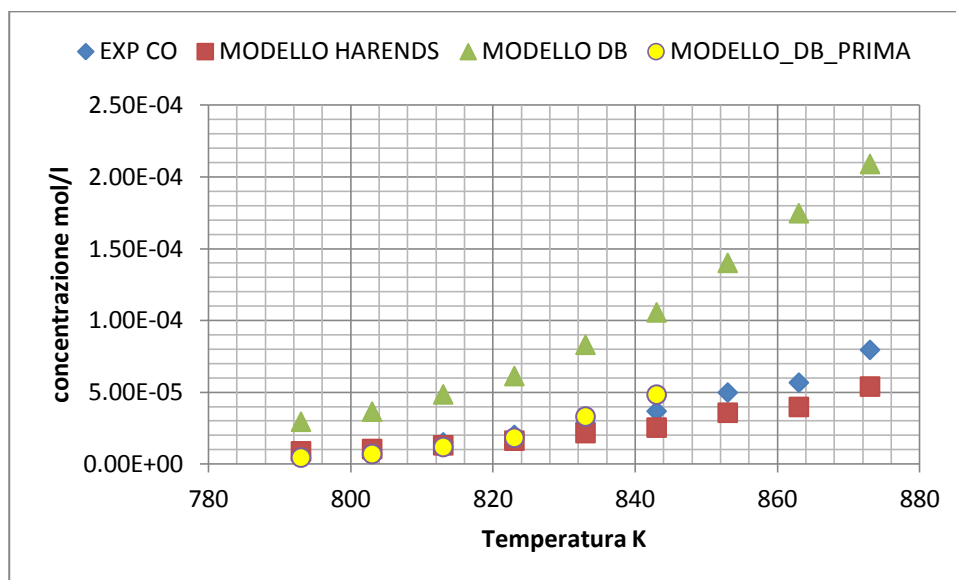


Figura 45. Concentrazione del monossido di carbonio in funzione della temperatura

- Per il monossido di carbonio il modello DB sovrastima i dati sperimentali, inoltre la pendenza della curva è più accentuata alle alte temperature. La velocità di formazione è 10 volte più alta di quella di scomparsa. Il CO si forma per il 72% da $H+ANISOL > BENZ+CO+H+H_2$ e viene consumato per l'84% da $CH_3+CO > CH_3CO$.

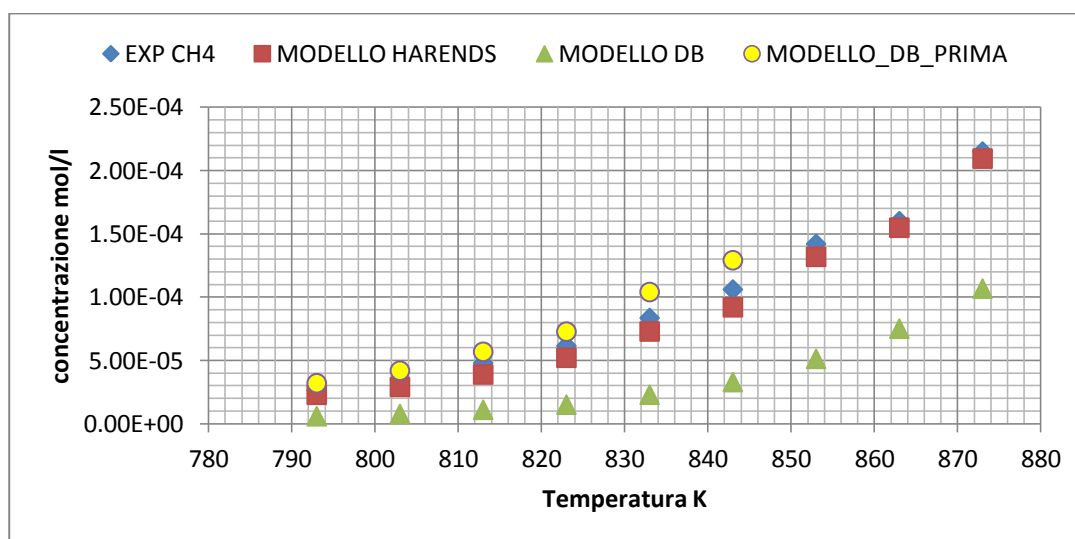


Figura 46. metano in funzione della temperatura

- Il modello DB sottostima i dati sperimentali pur essendo la reazione di formazione 100 volte più veloce di quella di scomparsa. Il metano si forma da estrazione su idrogeno $R+H_2 \rightarrow RH+H$ e si consuma totalmente da $R+CH_4 \rightarrow RH+CH_3$.

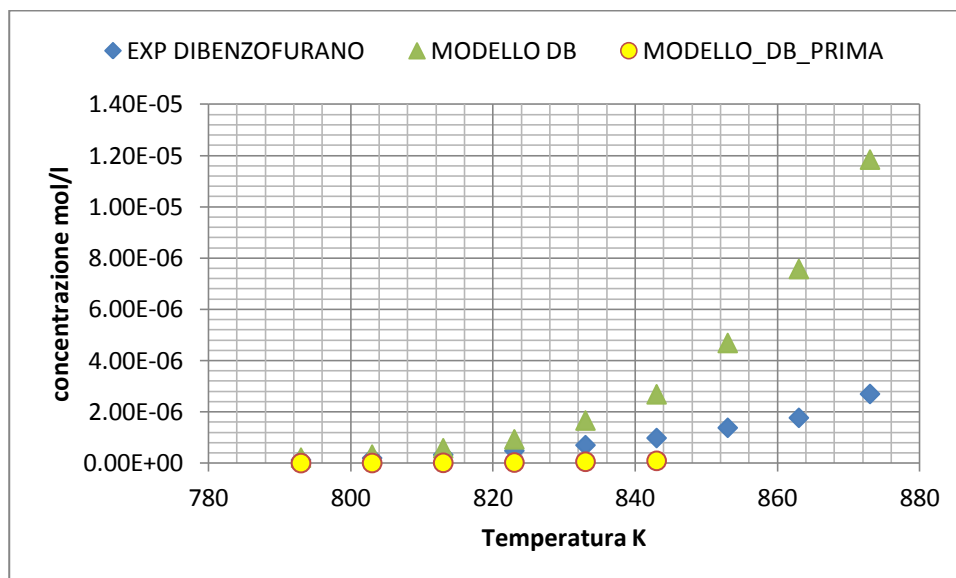


Figura 47. dibenzofurano in funzione della temperatura

- Il modello DB ci dà un'elevata formazione di $C_{12}H_8O$ alle alte temperature, questo perché lo schema cinetico è poco sviluppato verso questa specie. Infatti non sono previste reazioni di scomparsa. L'unica reazione che lo genera è $C_6H_5O + C_6H_5O \rightarrow 0.5C_{12}H_8O + 0.5H_2O + 0.5C_{12}H_{10}O_2$

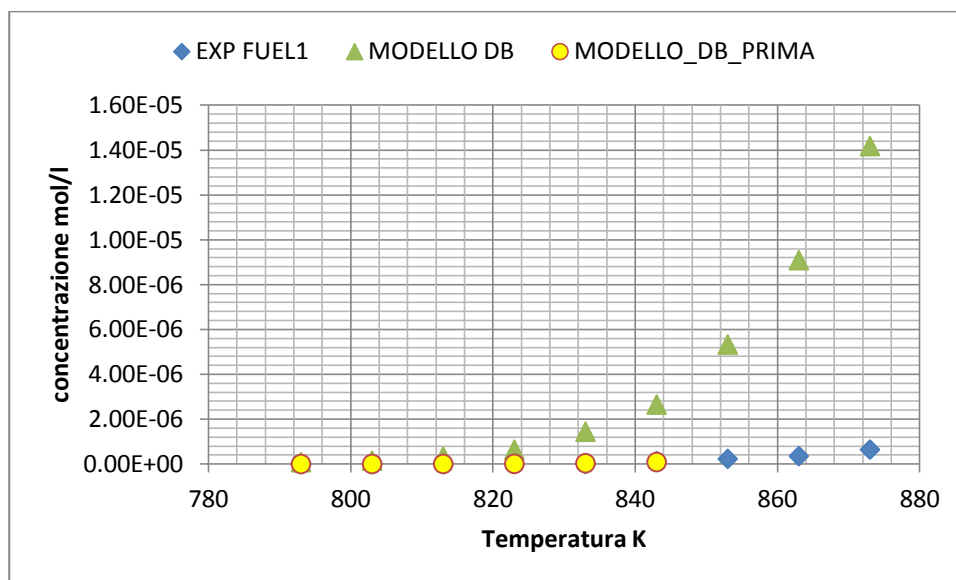


Figura 48. naftalina in funzione della temperatura

La naftalina come tutti i pesanti non è stata sviluppata molto, per evitare di complicare troppo lo schema. La reazione che la genera è $C_6H_5O + CPTD \rightarrow CO + H + H_2 + FUEL1$ per il 46%.

Mentre in scomparsa concorrono le reazioni:

35.3% $C_6H_5 + FUEL1 \rightarrow H + H_2 + C_{16}H_{10}$

50.3% $NC_5H_7 + FUEL1 \rightarrow FENA + H_2 + CH_3$

La formazione è 1000 volte più importante della scomparsa.

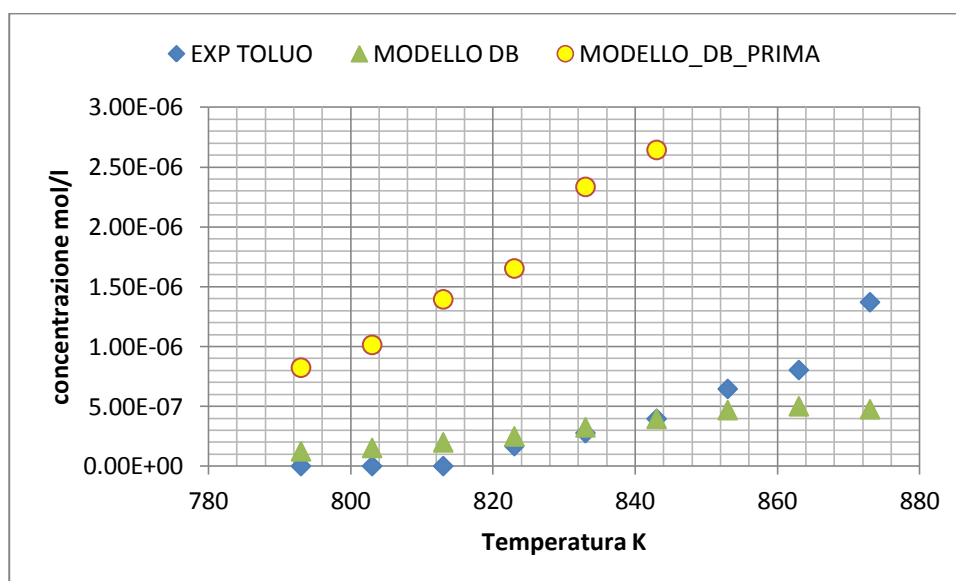


Figura 49. toluene in funzione della temperatura

- Il toluene viene ben approssimato dal modello DB, tranne che alle alte temperature dove il toluene tende a diminuire dopo un massimo. Viene generato da:

43.5% $\text{CH}_3 + \text{ANISOL} > \text{CO} + \text{H} + \text{H}_2 + \text{TOLUO}$

31.0% $\text{H} + \text{CRESO} > \text{TOLUO} + \text{OH}$

Come scomparsa da $\text{H} + \text{TOLUO} > \text{BENZ} + \text{CH}_3$ per 84%

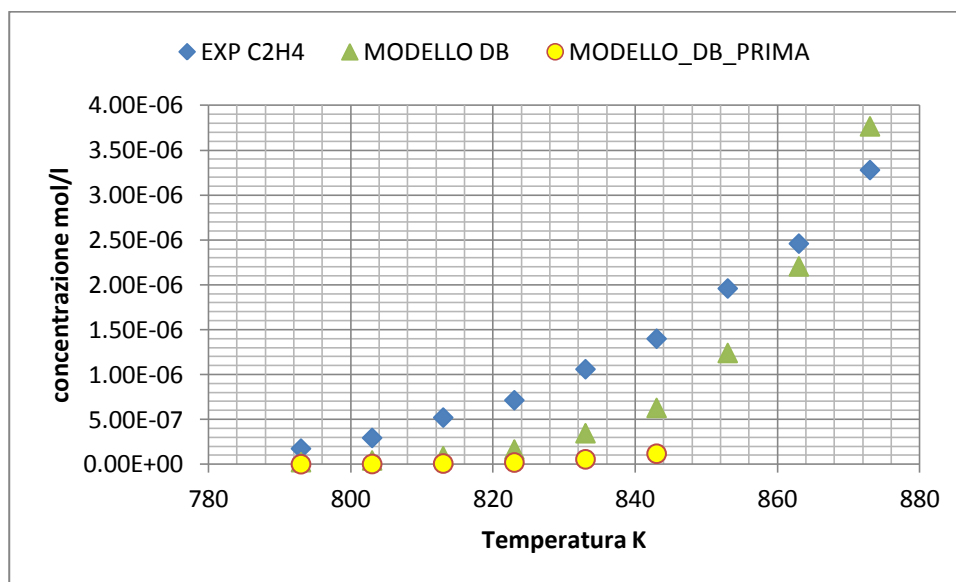


Figura 50. etilene in funzione della temperatura

- Il modello DB sottostima leggermente i dati sperimentali, tranne alle alte temperature dove si ha un eccesso di formazione. Si forma in maggioranza per estrazione:

43.8% $\text{R} + \text{H}_2 > \text{RH} + \text{H}$

E si consuma per un 84% da estrazione $\text{R} + \text{C}_2\text{H}_4 > \text{RH} + \text{VIN}$.



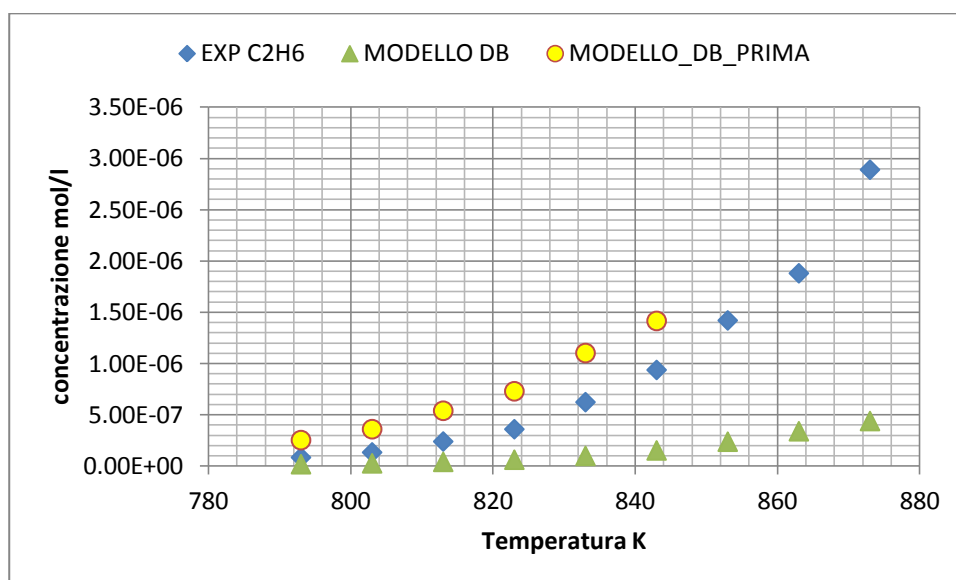


Figura 51. etano in funzione della temperatura

- L'etano viene sottostimato dal modello DB, questo perché formazione e scomparsa sono all'equilibrio fino alle alte temperature. Questo si forma per il 90% da terminazione di due radicali metilici $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, mentre scompare per estrazione $\text{R} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{RH} + \text{C}_2\text{H}_5$.

3.4 Pirolisi del fenolo in condizioni idrogenanti

Quest'ultima serie di simulazioni è stata effettuata con lo scopo di perfezionare le capacità predittive del modello nei confronti del fenolo in condizioni idrogenanti. I valori sperimentali sono stati estratti dal lavoro di Jeffrey A. Manion and Robert Louw : Rates, Products, and Mechanisms in the Gas-Phase Hydrogenolysis of Phenol between 922 and 1175 K , ”, pubblicato sul Journal of Physics and Chemistry nel 1988. Questi autori hanno studiato la decomposizione termica in fase gas del fenolo, diluito in un'atmosfera di idrogeno, all'interno di un reattore tubolare a pressione ambiente ed in un range di temperature compreso tra i 1017 e i 1130 K. Lo scopo principale del lavoro è l'analisi delle reazioni $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CO}$. Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il reattore è costituito da un tubo a spirale con dimensioni 0.4x230 cm con un volume di 29.1L. Le temperature vengono misurate dalle termocoppie con



un approssimazione di $\pm 5^\circ\text{C}$. Gli esperimenti sono stati fatti a pressione atmosferica e con un alimentazione di H_2 /fenolo compresa tra 13 e 200 e con tempi di residenza di 3-4 s. i dati sperimentali coi quali si è fatto il confronto sono rappresentati nella tabella sottostante:

TABLE I: Products in the Thermolysis of ca. 6 vol % $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ in Hydrogen^a

expt no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
temp/K	1017	1028	1038.5	1050.5	1068.5	1083	1109	1130	1147
inflows ^b /(mmol/h)									
H_2	324	292	298	292	298	290	287	287	297
t/s	3.53	3.82	3.72	3.70	3.57	3.62	3.51	3.44	3.21
products ^c /(mmol/h)									
CO	0.84	1.39	1.85	2.62	4.08	6.02	8.37	10.56	12.2
CH_4	0.071	0.12	0.22	0.44	0.90	1.57	3.10	5.02	8.60
C_2H_2	≤ 0.01	0.011	0.018	0.027	0.061	0.12	0.20	0.29	0.33
C_2H_4	0.068	0.086	0.13	0.24	0.45	0.79	1.46	2.20	4.02
C_2H_6	0.0032	0.0076	0.014	0.034	0.080	0.16	0.40	0.58	1.04
CP	0.48	0.60	0.83	0.89	1.76	1.84	1.21	0.80	0.38
BZ	1.30	1.79	2.32	2.86	4.17	5.34	7.09	7.72	7.36
TOL	0.0022	0.0050	0.010	0.014	0.037	0.069	0.15	0.16	0.13
STYR	0.0021	0.0055	0.0090	0.011	0.021	0.037	0.031	0.028	0.021
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	17.9	15.8	15.1	13.5	10.7	7.52	3.21	0.60	0.33
IND	0.025	0.056	0.080	0.13	0.26	0.38	0.45	0.42	0.38
NPL	0.045	0.095	0.131	0.20	0.40	0.61	0.84	1.10	1.15
1-Me-NPL	<0.001	0.0013	0.0019	0.0032	0.0062	0.0081	0.011	0.0085	0.0070
2-Me-NPL	<0.001	0.0006	0.0010	0.0016	0.0031	0.0048	0.0075	0.0071	0.0070
BIPH	<0.001	0.0010	0.0015	0.0024	0.0050	0.0080	0.015	0.024	0.034
DBF	0.011	0.012	0.0096	0.0085	0.0076	0.0072	0.0067	0.0061	0.0054
ACE-NPL	<0.001	0.0020	0.0020	0.0032	0.010	0.022	0.053	0.087	0.12
FL	<0.001	0.0021	0.0021	0.0031	0.010	0.017	0.029	0.048	0.061
PHN-AN	<0.001	0.0025	0.0032	0.0044	0.012	0.024	0.037	0.072	0.10
AN	<0.001	0.0018	0.0023	0.0032	0.0091	0.015	0.028	0.056	0.074
%C	102	94.0	97.0	93.9	96.5	92.0	85.1	81.8	87.4
$\log k(\text{CO})/\text{s}^{-1}$	-1.889	-1.691	-1.544	-1.370	-1.118	-0.893	-0.578	-0.248	-0.092
$\log k(\text{BZ})/\text{s}^{-1}$	-1.699	-1.581	-1.444	-1.331	-1.105	-0.944	-0.650	-0.384	-0.311
$\log k(22)/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	8.692	8.695	8.721	8.712	8.758	8.779	8.832	8.911	8.838

^a Untreated tubular flow reactor, volume 29.1 mL; atmospheric pressure. ^b Inflows (mmol/h): $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 19.5$, $\text{H}_2\text{O} = 9.1$. ^c Based on GC analyses, totals not equal 100%; BZ = benzene; TOL = toluene; STYR = styrene; IND = indene; NPL = naphthalene; 1-Me-NPL = 1-methylnaphthalene; 2-Me-NPL = 2-methylnaphthalene; BIPH = biphenyl; DBF = dibenzofuran; ACE-NPL = acenaphthylene; FL = fluorene; PHN-AN = phenanthrene; AN = anthracene. ^d $[\text{H}^*]$ assumed to be at equilibrium, calculated from data in ref 16.

Facendo una sommaria analisi della fluidodinamica del processo, si è dedotto che il moto del gas all'interno del tubo è di tipo laminare, i profili di temperatura radiali sono quindi parabolici. Considerando le dimensioni del reattore si è dedotto che le temperature rilevate dalle termocoppie erano di $15\text{-}20^\circ\text{C}$ inferiori a quelle dichiarate. Le frazioni molari in ingresso sono pari a :

TEMP(K)	1017	1028	1038.5	1050.5	1068.5	1083	1109	1130	1147
FENOLO	0.05530346	0.06082346	0.05970606	0.06082346	0.05970606	0.06120527	0.061787	0.061787	0.059889
H_2	0.918888259	0.91079226	0.91243111	0.91079226	0.91243111	0.91023227	0.909379	0.909379	0.912162
H_2O	0.025808281	0.02838428	0.02786283	0.02838428	0.02786283	0.02856246	0.028834	0.028834	0.027948

Tabella n.4



3.4.1 GRAFICI E CONFRONTI

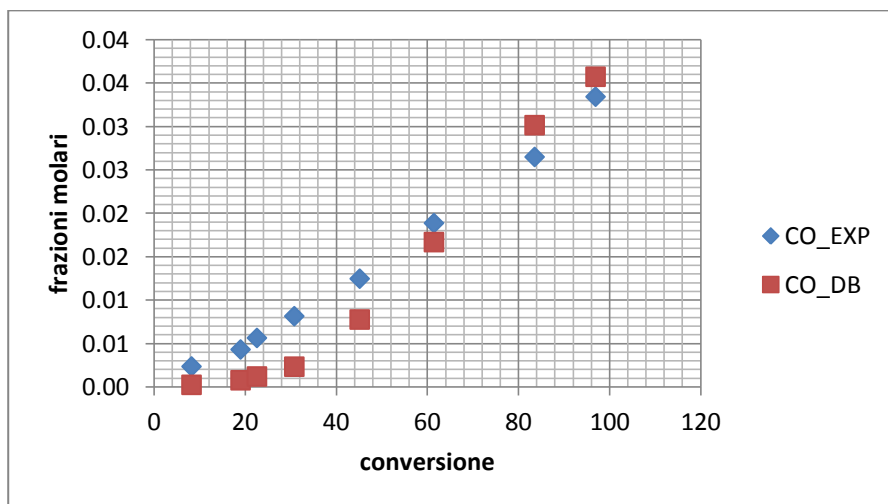


Figura 52. monossido di carbonio in funzione della conversione

- Il modello DB rappresenta bene l'andamento della CO, la reazione maggioritaria che forma la CO in condizioni idrogenanti è la $H+ANISOL > BENZ+CO+H+H_2$ per il 70%
La reazione che lo consuma di più è la $CH_3+CO > CH_3CO$ per 80%

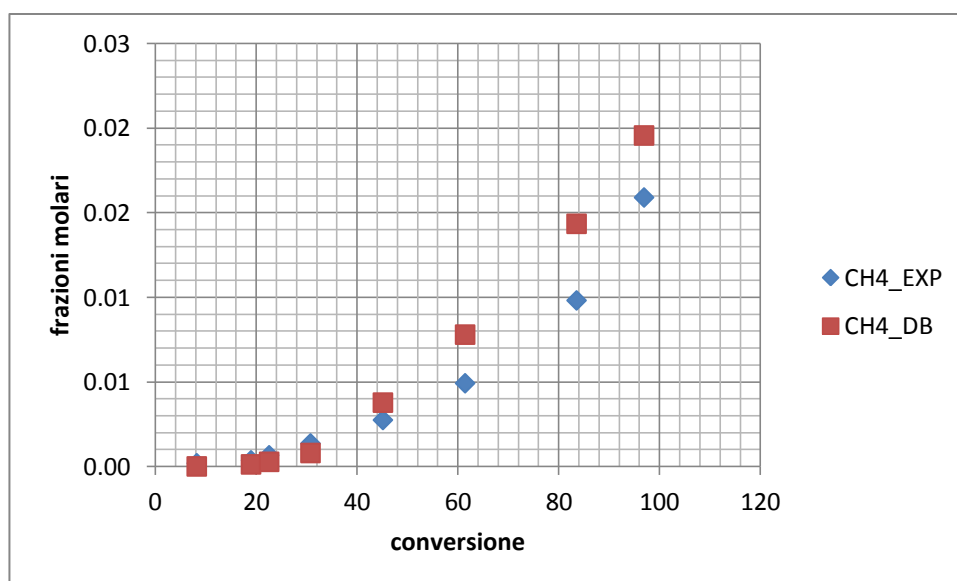


Figura 53. metano in funzione della conversione

- Anche il metano viene approssimato bene dal modello DB. Si forma e si consuma quasi globalmente per estrazione.

$R+H_2 > RH+H$ 96%

$R+CH_4 > RH+CH_3$ 100%

Inoltre la reazione di formazione è 100 volte più veloce della reazione di scomparsa.

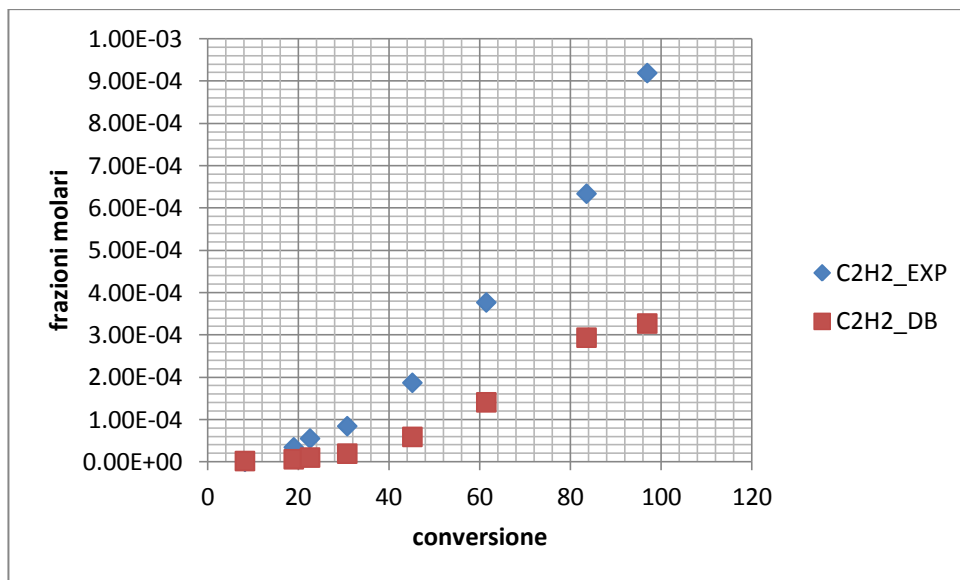


Figura 54. acetilene in funzione della conversione

- L'acetilene viene sottostimato dal modello DB. Superato il 40% di conversione la velocità formazione è il doppio di quella di consumo, cosa che accade fino al 80% dove si ripristina l'equilibrio. Le reazioni che danno C2H2 sono:

47.7% $C_3H_6 > C_2H_2 + CH_4$

27.9% $STYR > BENZ + C_2H_2$

Mentre quelle di consumo sono:

40.9% $C_2H_2 + BENZ > STYR$

47.6% $C_2H_2 + STYR > FUEL1 + H_2$



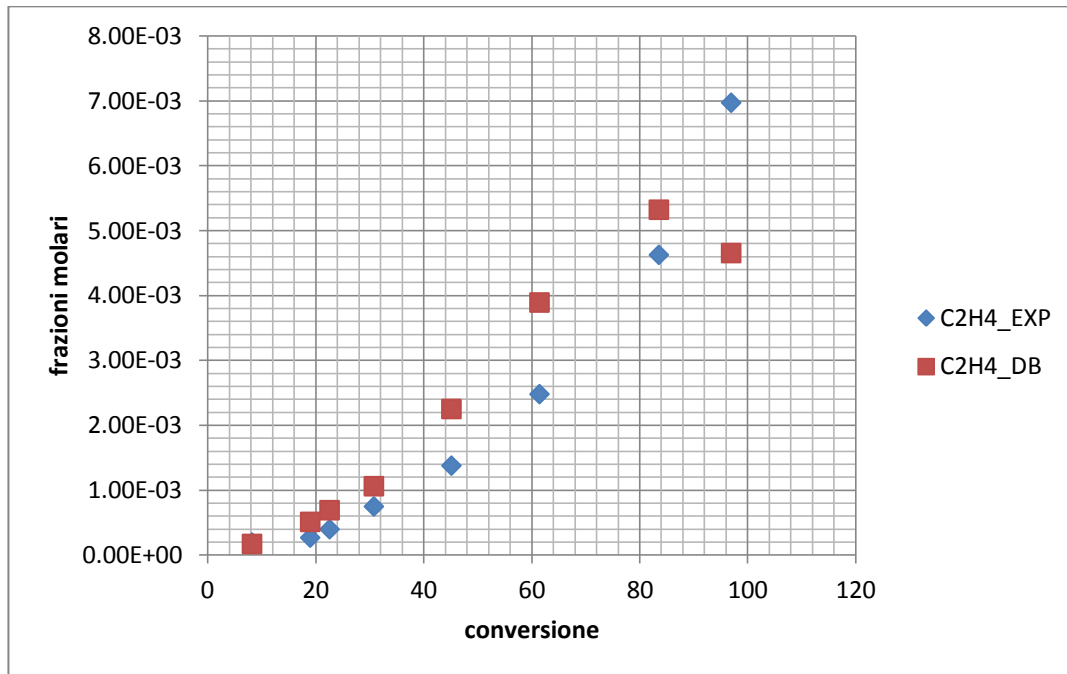
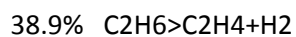
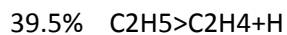
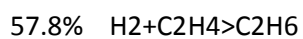
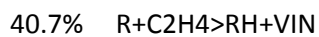


Figura 55. etilene in funzione della conversione

- L'etilene viene rappresentato bene dal modello DB, la formazione è il doppio della scomparsa fino al completamento della conversione dove si ristabilisce l'equilibrio. Le reazioni che formano il C₂H₄ sono:



Mentre quelle di consumo sono:



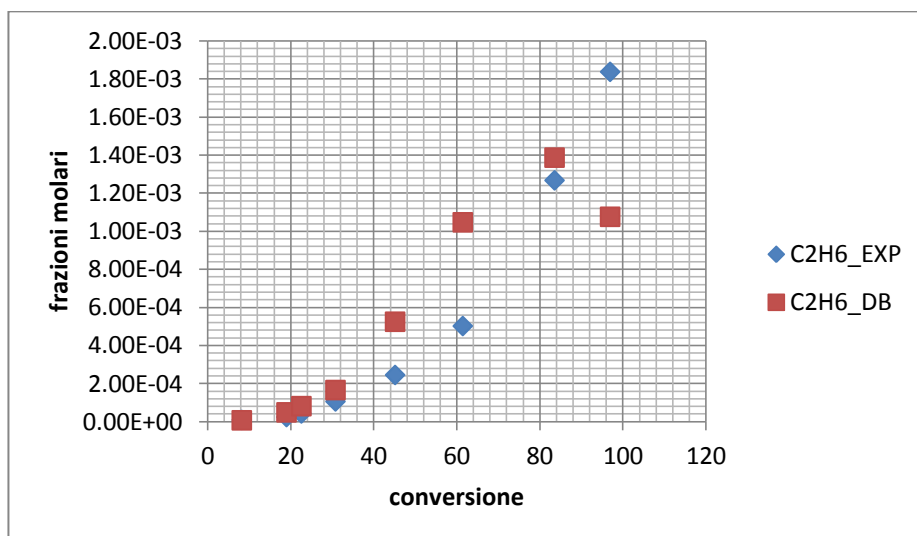


Figura 56. etano in funzione della conversione

- L'etano viene simulato bene dal modello DB, tranne alle alte conversioni dove si ristabilisce l'equilibrio tra formazione e scomparsa. Si forma da $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ per un 96%. Si consuma da:
- 44.9% $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
- 48.0% $\text{R} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{RH} + \text{C}_2\text{H}_5$

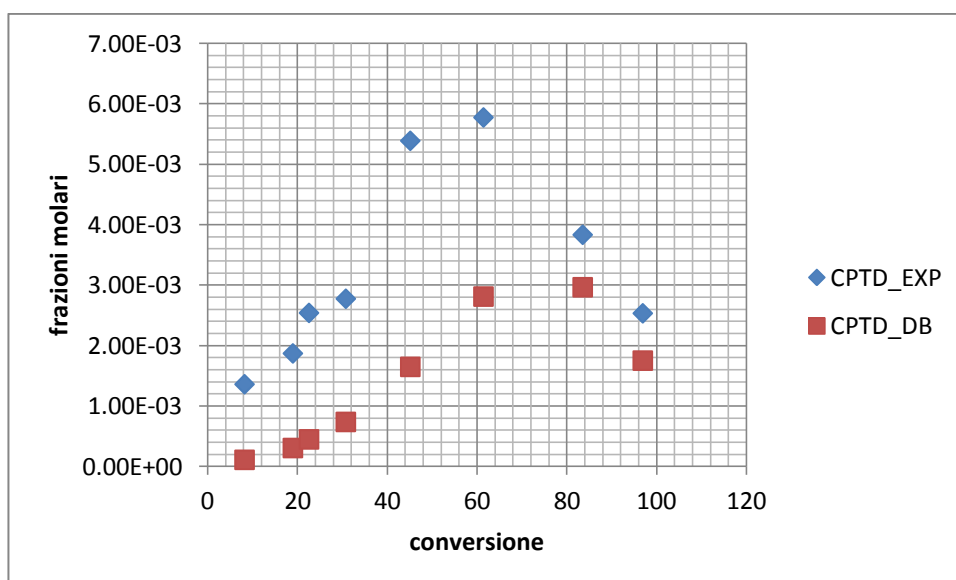


Figura 57. CPTD in funzione della conversione

Il comportamento del ciclopentadiene viene approssimato bene dal modello DB, sebbene sia un pò sottostimato. La formazione è il doppio della scomparsa fino al 60% di conversione. Le reazioni che concorrono alla formazione di CPTD sono:

34.6% $\text{C}_5\text{H}_7 \rightarrow \text{CPTD} + \text{H}$

28.8% $C_5H_7 > CPTD + H$

28.5% $R + H_2 > RH + H$

Mentre le reazioni di scomparsa sono:

37.5% $R + CPTD > RH + RCPTD$

55.3% $CPTD + H > CC_5H_7$

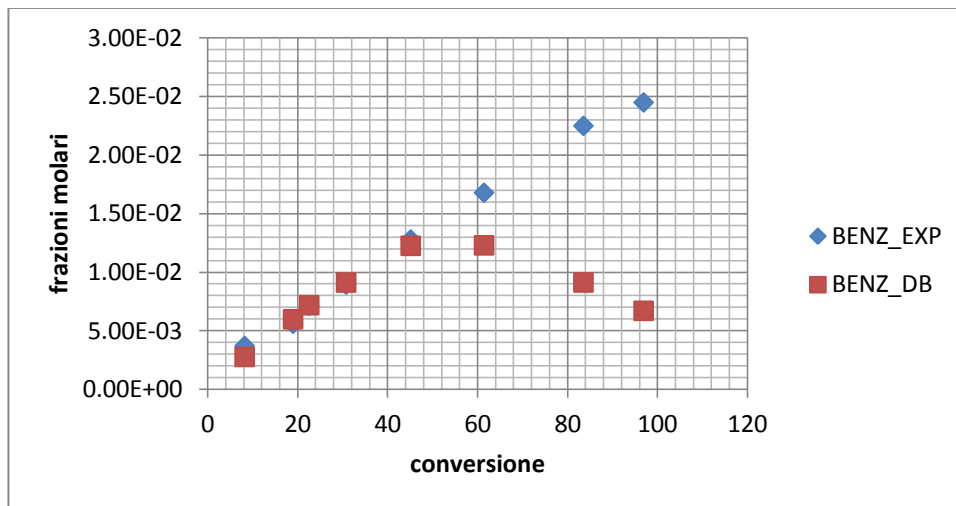


Figura 58. benzene in funzione della conversione

Il benzene viene consumato e formato per estrazione, l'andamento a Massimo è legato ad alcune incompletezze del modello che sono state coperte usando reazioni fittizie, tra cui $MENONE + CO > CO_2 + TOLUO$ che è stata diminuita per consumare meno CO. Il massimo nell'andamento è dovuto alla reazione con costanti fittizie $CO + FENOL > BENZ + CO_2$ che è stata diminuita di (intervenendo sul fattore pre-esponenziale) per consumare di meno fenolo e CO.

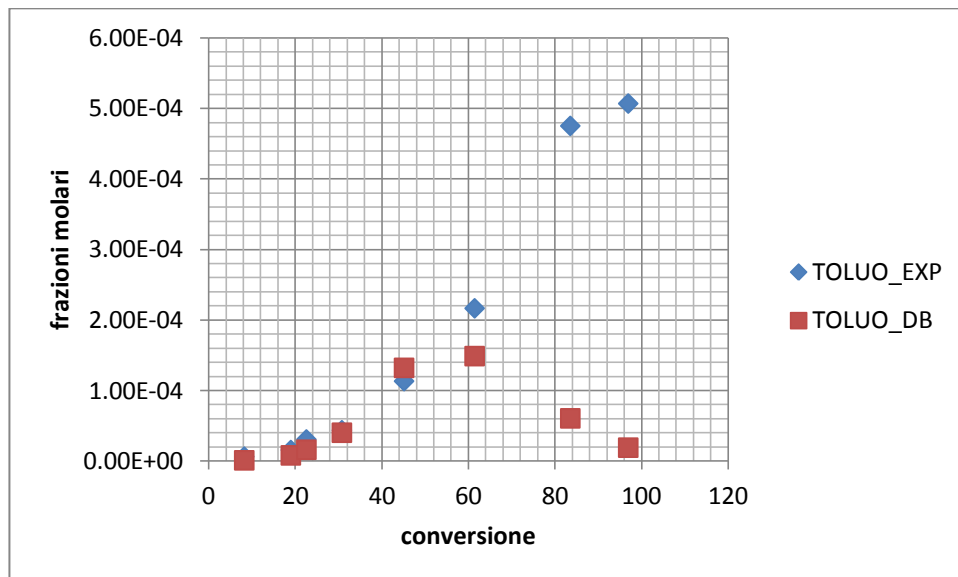


Figura 59. Idrogeno lisi del toluene in funzione della conversione

- Il modello DB simula bene i dati sperimentali del toluene fino al 60%, dopo questo limite le reazioni di terminazione si fanno più importanti. Le reazioni di formazione più importanti sono 80.7% $\text{CH}_3 + \text{BENZ} > \text{TOLUO} + \text{H}$
Mentre la scomparsa è dominata dalla sua inversa per un 90%.

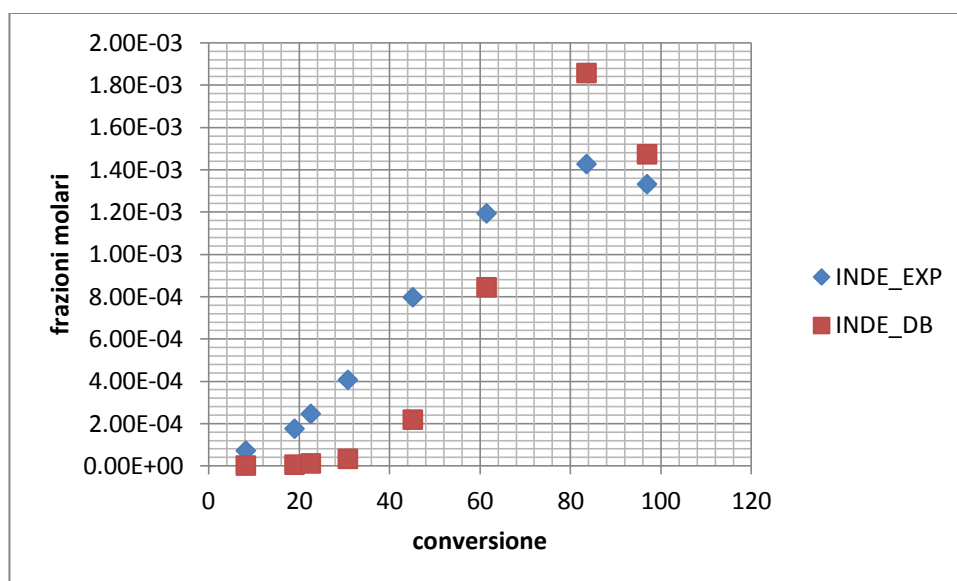


Figura 60. indene in funzione della conversione

- Il modello DB rappresenta bene l'indene, il quale si forma e si consuma maggiormente per estrazione.

93.0% $R+H_2 > RH+H$

92.9% $R+INDE > RH+RINDE$

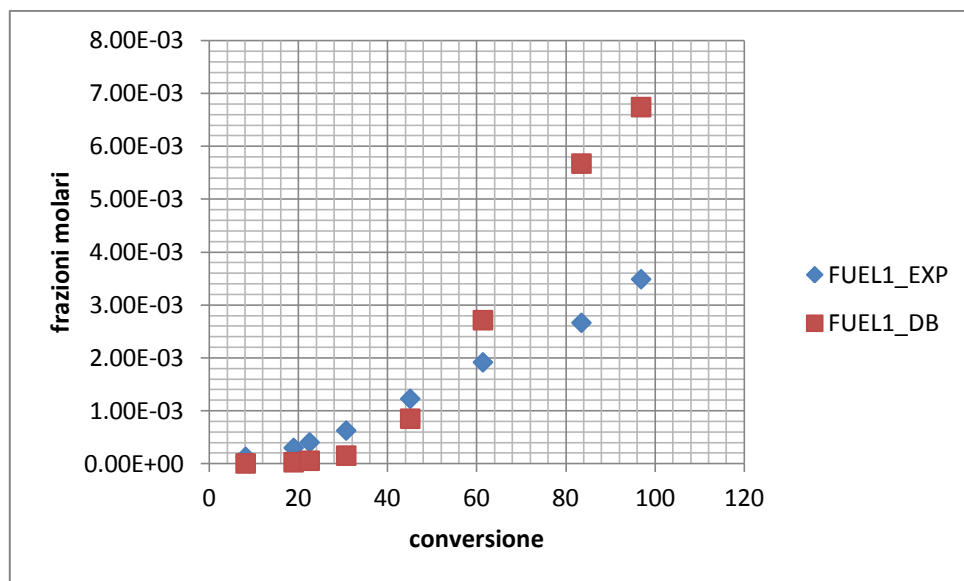
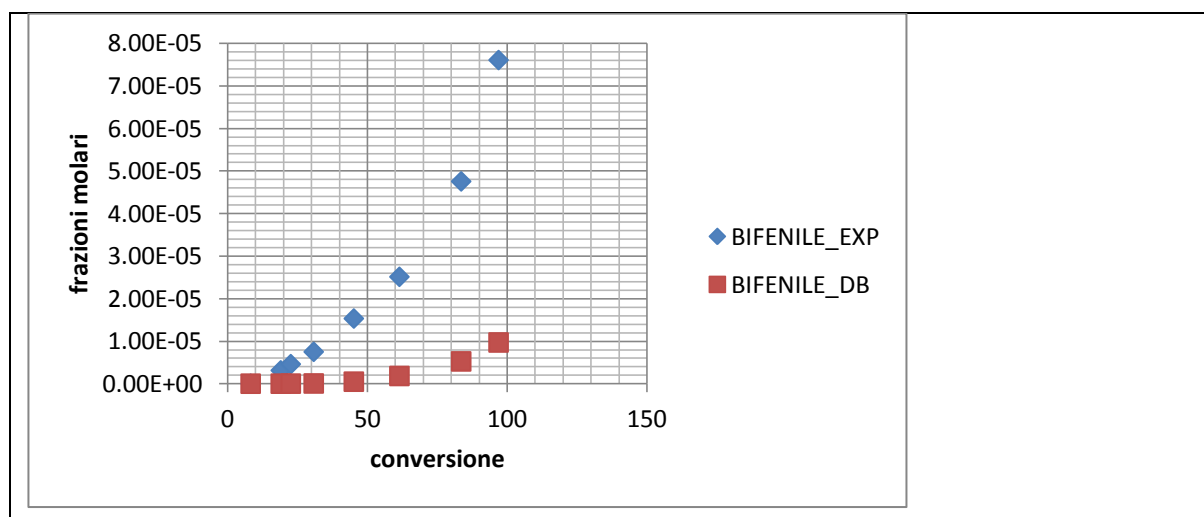
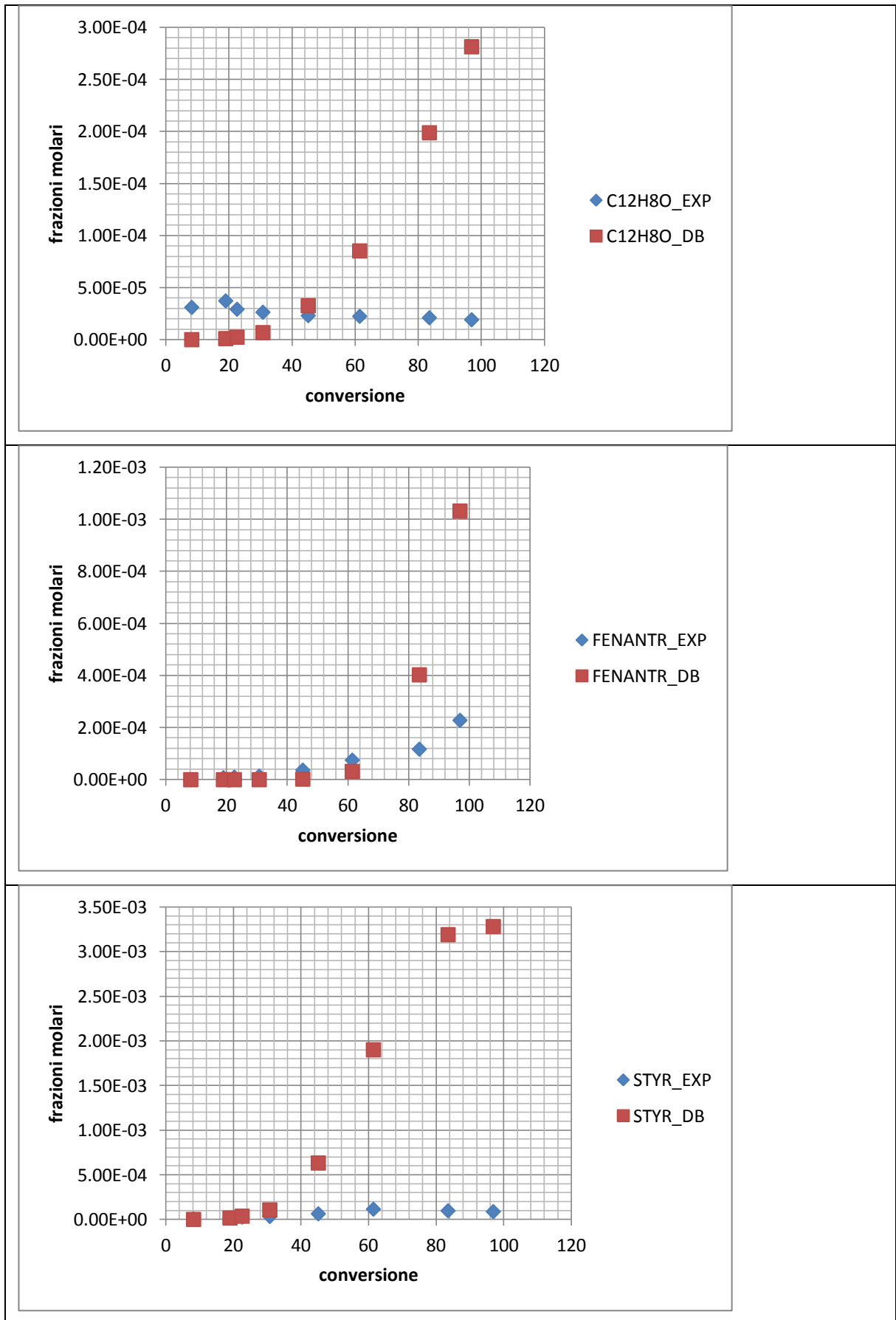


Figura 61. Idrogeno lisi della naftalina in funzione della conversione

- La naftalina viene rappresentato bene dal modello DB. La reazione che lo genera in maggioranza è $96.8\% C_2H_2+STYR > FUEL1+H_2$.

Quella che lo consuma di più è $C_6H_5+FUEL1 > H+H_2+C_{16}H_{10}$ per il 99%





Tutti i pesanti sopra elencati sono caratterizzati dall'aver uno schema non abbastanza sviluppato sui consumi, come tale tendono ad aumentare e ad accumularsi.



CONCLUSIONI

L'idea di creare uno schema cinetico generalizzato per la descrizione della pirolisi delle biomasse, basandosi su principi e termodinamici e cinetici rigorosi si è rivelata fattibile e corretta. L'obiettivo di questa tesi era quello di analizzare il comportamento di fenolo e anisolo in condizioni pirolizzanti e in presenza di idrogeno. Durante l'implementazione del codice è stato necessario passare ad un modello a reattore a flusso a pistone. Poiché non c'era tempo per sviluppare al meglio il codice di calcolo si è deciso di usarne uno già sviluppato in precedenza, il codice DSMOKE. Lo schema è stato ampiamente testato e sviluppato in condizioni idrogenanti e si sono ottenuti dei buoni risultati tranne che per le specie più pesanti, quali stirene, dibenzofurano, bifenile e fenantrene dove lo schema richiede ulteriori sviluppi. Si sono inoltre introdotte delle reazioni con costanti fittizie per coprire le incompletezze del modello, tuttavia queste costanti ci hanno dato dei risultati meno soddisfacenti con altre specie, cosa che si è verificata con toluene e benzene in condizioni idrogenanti. Lo schema attuale rispetto allo schema del precedente lavoro[5] è progredito su specie più reattive in condizioni idrogenanti.

Il modello DB è molto più complesso e riesce a coprire una vasta quantità di specie e condizioni operative. I modelli PGB e HARENDS non sono caratterizzati da una tale flessibilità, il modello HARENDS ad esempio, è un modello di tipo empirico le cui costanti sono messe a punto in modo da riprodurre i dati, non rigorose come nel DB. Lo schema allo stato attuale è composto da 438 reazioni e 616 estrazioni per un totale di 1054 reazioni date da 22 radicali e 71 molecole.

Lo schema può essere ampliato aggiungendo altre reazioni ed altre specie andando ad infittire la rete. Lo scopo finale è infatti quello di modellare la decomposizione della biomassa.



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. Brezisky, K., M. Pecullan, and I. Glassman; *Pyrolysis and Oxidation of Phenol*. Journal of Physics and Chemistry, 102 (44) , 8614-8619 (1998).
3. Chemical Kinetics Database on the Web; <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
4. 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).
5. D.Carrara, M. Bressan, prodotti da biomasse: cinetica della pirolisi di anisolo e fenolo, tesi di laurea, 2010.
6. Rates, products, and mechanisms in the gas-phase hydrogenolysis of phenol between 922 and 1175K, Jeffrey A. Manion and Robert Louw, 1988.

