



Ricerca di Sistema elettrico

Verifica sperimentale della compatibilità di specifiche operazioni unitarie all'alimentazione termica da tecnologia solare a concentrazione

A. Galia, A. Giaconia, C. Prestigiacomio, F. Proietto, O. Scialdone



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Report RdS/PTR(2020)/245

Verifica sperimentale della compatibilità di specifiche operazioni unitarie all'alimentazione termica da tecnologia solare a concentrazione

A. Galia, C. Prestigiacomio, F. Proietto, O. Scialdone (Dipartimento di Ingegneria – Università di Palermo)
Alberto Giaconia (ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 2ª annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.34 - *Calore di processo per applicazioni industriali: studio di processi industriali potenzialmente integrabili alla tecnologia solare a concentrazione*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Giaconia

Responsabile scientifico Università di Palermo: Alessandro Galia

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SELEZIONE DEI PROCESSI INDUSTRIALI.....	6
3 ANALISI DI CARICO TERMICO DI CASI INDUSTRIALI	9
3.1 RAFFINAZIONE DEL PETROLIO.....	9
3.1.1 <i>Specifiche tecniche ed analisi di carico termico</i>	10
3.1.2 <i>Verifica di Interfacce funzionali all'accoppiamento del processo con impianti solari a concentrazione</i>	13
3.2 PROCESSI TERMOCHIMICI PER LA PRODUZIONE DI BIOCOMBUSTIBILI.....	19
3.2.1 <i>Specifiche tecniche ed analisi di carico termico</i>	20
3.2.2 <i>Verifica di Interfacce funzionali all'accoppiamento del processo con impianti solari a concentrazione</i>	24
3.3 SINTESI DI STIRENE: DEIDROGENAZIONE DELL'ETILBENZENE	25
3.3.1 <i>Specifiche tecniche ed analisi di carico termico</i>	27
3.3.2 <i>Specifiche tecniche ed analisi di carico termico</i>	29
3.3.3 <i>Verifica dell'adattabilità con le specifiche di funzionamento dell'impianto solare a concentrazione</i>	31
3.4 PROCESSO DI TERMOLISI DEL 1,2 DICLOROETANO	33
3.4.1 <i>Specifiche tecniche ed analisi di carico termico</i>	33
3.4.2 <i>Verifica dell'adattabilità con le specifiche di funzionamento dell'impianto solare a concentrazione</i>	36
4 CONCLUSIONI	37
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	37

Sommario

Obiettivo del presente lavoro è valutare la possibilità di alimentare con calore solare dei processi chimici industriali selezionati tra quelli la cui conduzione richiede una intensa portata termica. La valutazione di casi industriali applicativi, tutti processi endotermici, è stata condotta partendo dalla loro classificazione in base all'intensità energetica ed al livello di temperatura richiesta selezionando quelli che per le loro caratteristiche possono essere più facilmente accoppiati con un impianto solare a concentrazione. Per questi processi è stata fatta una stima preliminare della sostenibilità pratica di questa strategia di alimentazione energetica.

1 Introduzione

Ancora adesso le fonti fossili, in particolare petrolio e gas naturale, sono la fonte principale di energia nel mondo. Il loro crescente consumo negli ultimi decenni ha portato di conseguenza a una rapida diminuzione delle riserve planetarie.

Fenomeni come la crisi economica mondiale e l'aumento del prezzo del petrolio hanno contribuito a ridurre la domanda di greggio e di conseguenza la sua produzione nel breve periodo.

Dall'altro lato, si assiste contemporaneamente all'aumento del consumo mondiale di energia con un trend che si prevede crescente per i prossimi decenni. Inoltre, è da notare come i combustibili liquidi siano ancora la fonte principale per soddisfare la richiesta energetica, soprattutto nel settore dei trasporti e in quello industriale, e in generale si stima che i combustibili fossili continueranno a contare per il 78 % dell'uso di energia nel 2040 [1].

Osservando in particolare il consumo energetico per aree geografiche, in tabella 1, emerge che le zone economicamente più mature hanno una previsione di crescita più lenta rispetto a zone che vivono una forte crescita economica e un'espansione della popolazione, sebbene si pensi che questa differenza debba ridursi in futuro per effetto del fisiologico rallentamento della crescita [2].

Tabella 1. Consumo energetico mondiale per raggruppamento di paesi, 2012-40 (quadrilioni di Btu) [1]

Region	2012	2020	2025	2030	2035	2040	Average annual percent change, 2012-40
OECD	238	254	261	267	274	282	0.6
Americas	118	126	128	131	134	138	0.6
Europe	81	85	87	90	93	96	0.6
Asia	39	43	45	46	47	48	0.8
OECD with U.S. CPP	238	252	258	265	272	280	0.6
OECD Americas with U.S. CPP	118	124	125	128	132	136	0.5
Non-OECD	311	375	413	451	491	533	1.9
Europe/Eurasia	51	52	55	56	58	58	0.5
Asia	176	223	246	270	295	322	2.2
Middle East	32	41	45	51	57	62	2.4
Africa	22	26	30	34	38	44	2.6
Americas	31	33	37	40	43	47	1.5
Total World	549	629	674	718	766	815	1.4
Total World with U.S. CPP	549	627	671	715	763	813	1.4

Considerando, quindi, la limitata disponibilità delle risorse fossili mondiali, in particolare petrolifere, e le stime sul fabbisogno energetico crescente si è iniziato a cercare di sostituire tali fonti di energia con risorse rinnovabili (i.e. eolico, solare, biomasse).

L'utilizzo di tali risorse energetiche mostra attualmente un tasso di crescita maggiore rispetto a quelle fossili poiché il loro impiego è stato incoraggiato da considerazioni ambientali, economiche e politiche, quali ad esempio il riscaldamento globale, l'aumento dei prezzi del greggio e il desiderio d'indipendenza energetica dei singoli paesi.

Tra i vari settori industriali, quello chimico e petrolchimico è secondo solo all'industria siderurgica nel consumo energetico e l'utilizzo di energie rinnovabili per alimentare questo settore sarebbe di grande interesse qualunque sia lo scenario previsto per perseguire la sostenibilità.

In relazione al possibile utilizzo di energia solare a concentrazione nel settore industriale chimico va considerato che la disponibilità ed il prezzo dell'energia e delle materie prime sono fattori determinanti da considerare nella scelta di realizzare un processo chimico.

Stando ai dati del IEA 2016 (figura 1) il settore industriale assorbe il 32% del consumo energetico globale. Il calore è una delle principali forme di trasferimento di energia ai processi chimici e la fornitura di calore rinnovabile come quello solare sarebbe utile per diminuire il consumo di combustibili fossili e le relative emissioni di CO₂.

In vari paesi sono stati annunciati piani di riduzione del consumo energetico e delle emissioni di CO₂ a lungo termine. L'Unione europea si pone come obiettivo da conseguire entro il 2050, una riduzione di ca. 80% delle emissioni di gas serra (GHG) rispetto al valore 1990 [4]. Questi obiettivi ambiziosi potranno essere raggiunti tramite un approccio olistico che combini misure di efficienza energetica con l'utilizzo di risorse energetiche rinnovabili.

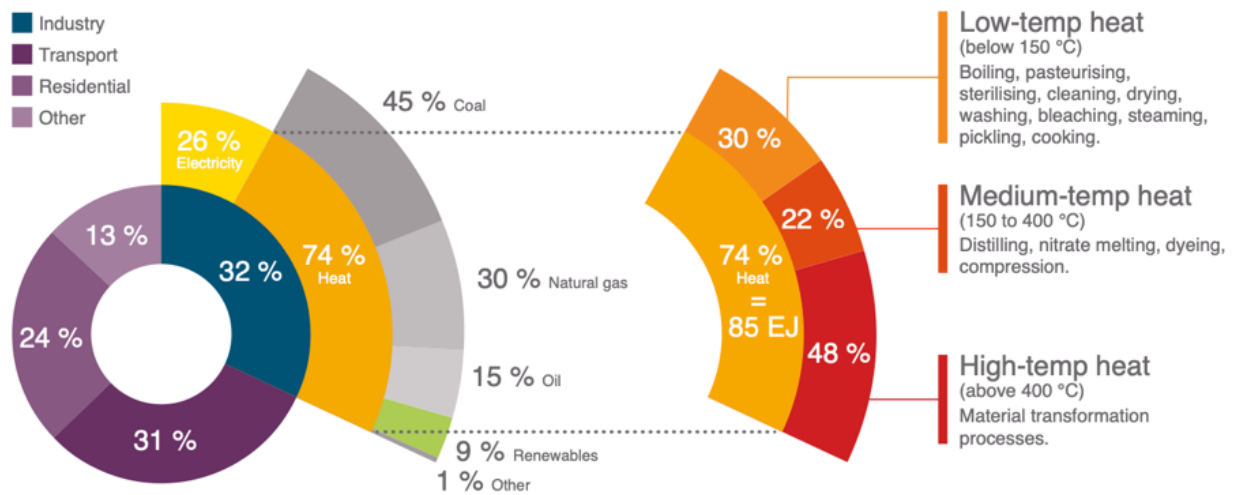


Figura 1. Consumo energetico finale totale, 2014 [3]

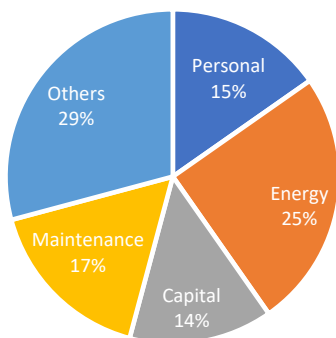
2 Selezione dei processi industriali

Nell'ambito della LA 1.34 è stata effettuata una accurata ricognizione dei processi chimici industriali. Per inquadrare sinteticamente gli esiti di questa valutazione con riferimento alle produzioni chimiche, è utile fare riferimento alla classificazione della matrice di Kline. Tale matrice ordina i prodotti chimici in base ai volumi di produzione e al loro grado di differenziazione ossia alle caratteristiche di riferimento utilizzate per determinarne il valore commerciale (Figura 2). Le produzioni chimiche caratterizzate da elevati volumi di produzione sono le *commodities*, commercialmente collocate in base alla loro esatta natura chimico-fisica, e le *branded commodities* che vengono commercializzate in base alle prestazioni che devono esplicare nella loro utilizzazione finale. In Figura 3 si riporta l'incidenza dei costi energetici rispetto al totale dei costi di produzione per processi chimici al variare della scala dell'impianto. Da questa analisi emerge che i costi energetici sono più rilevanti per i processi con maggiori volumi di produzione e di conseguenza gli ambiti produttivi delle *commodities* e delle *branded commodities* sono quelli caratterizzati dalla più alta intensità energetica (calore necessario per alimentare il processo).

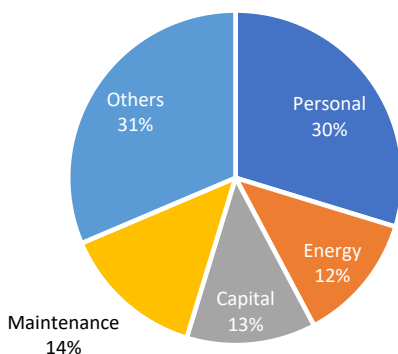
		Sales classification	
		Product	Performance
Volume Classification	Large	TRUE COMMODITIES	BRANDED COMMODITIES
	Small	FINE CHEMICALS	SPECIALITY CHEMICALS

Figura 2. Classificazione dei prodotti chimici secondo la matrice di Kline [5]

Plant capacity 4000 t/y



Plant capacity 400 t/y



Plant capacity 40 t/y

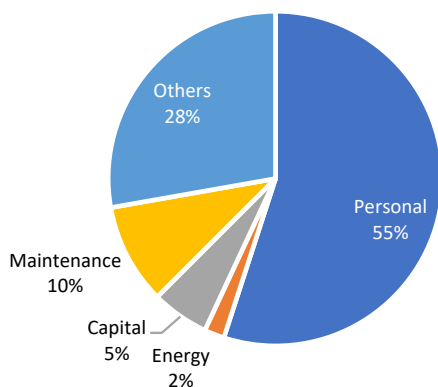


Figura 3. Incidenza dei costi energetici rispetto al totale dei costi di produzione per processi chimici al variare della scala dell’impianto [6]

I settori della chimica di base (produzione di *commodities*) e della raffinazione (produzione di *branded commodities*) sono quindi quelli che meglio si prestano al potenziale accoppiamento con un impianto solare a concentrazione termico (CST) ampiamente studiato nell’ambito della LA 1.32.

Tali settori mirano alla conversione di materie prime in combustibili o prodotti chimici di base valorizzati a loro volta come materia prima nell’ambito di successive filiere di produzione.

A valle di questa considerazione sono stati esclusi i processi di polimerizzazione generalmente esotermici e caratterizzati quindi dalla necessità di rimuovere calore di reazione e sono stati selezionati quattro diversi

casi industriali applicativi, afferenti agli ambiti della processistica petrolchimica di base, della raffineria e della bioraffineria, classificati in base all'intensità energetica del processo e alla temperatura operativa richiesta:

- Processi di raffinazione del greggio: distillazione del petrolio
- Processi di bioraffineria: liquefazione idrotermica di biomasse umide
- Processi petrolchimici :
 - produzione dello stirene tramite deidrogenazione dell'etilbenzene,
 - termolisi del 1,2 dicloroetano per la produzione di cloruro di vinile monomero (VCM)

Per questi processi è stata condotta un'accurata analisi dei parametri operativi di marcia degli impianti industriali selezionati al fine di valutarne l'intensità energetica ed inquadrare i margini di potenziale integrazione/adattamento tra impianto solare e processo industriale.

Si è inoltre analizzato se tali processi richiedano un adattamento delle condizioni operative alle specifiche di funzionamento degli impianti solari a concentrazione al fine di definire le migliori strategie di accoppiamento tra il campo solare e l'applicazione industriale, con particolare riguardo alle temperature operative alle quali operare per la realizzazione del processo.

3 Analisi di carico termico di casi industriali

3.1 *Raffinazione del petrolio*

All'interno dei siti di raffinazione del petrolio, circa il 36% di energia è consumato dalle unità di distillazione che frazionano il grezzo in tagli semilavorati in base alle dimensioni medie delle molecole costituenti. La dimensione dell'impianto e la qualità del grezzo sono i fattori che maggiormente determinano il quantitativo di energia consumata. È stato anche stimato che in queste tipologie di impianti industriali il consumo di energia può essere ridotto fino al 20% eseguendo alcune delle modifiche impiantistiche riportate in tabella 2.

Tabella 2. Misure di conservazione di energia all'interno dei siti di raffinazione del petrolio [7]

Misura di conservazione	% di risparmio energetico
Aggiunta di piatti di distillazione e riduzione del rapporto di riflusso, e raffinando al minimo la qualità del prodotto	6
Utilizzo di reattori di cracking catalitico più efficienti dal punto di vista energetico	26
Utilizzo di <i>reforming</i> rigenerativo ciclico, con catalizzatori bimetallici invece di unità semirigenerative	9
Hydrotreating senza make-up di idrogeno quando possibile	2
Progettazione migliorata dei forni, controllo dei forni e massimizzazione del recupero di calore	22
Maggiore utilizzo della integrazione termica tra processi, flussi e scambio a una temperatura più bassa	17
Utilizzo di turbine a contropressione al posto delle turbine a condensazione sia per l'azionamento diretto che per la generazione di energia elettrica	8
Utilizzo di turboespansori e turbine idrauliche quando fattibile	2
Uso di pompe e motori ad elevate efficienze e con potenze ben commisurate allo scopo	8

Da quanto emerge nella tabella 2 e dai bilanci di sostenibilità delle raffinerie che operano sul suolo nazionale [8-11] un aspetto importante per controllare l'intensità energetica del processo di raffinazione è la valorizzazione efficace dei flussi di calore residui interni alle singole operazioni unitarie.

Per tale ragione gli impianti di produzione di calore sono parte essenziale e integrante della maggior parte dei processi di raffinazione [12].

3.1.1 Specifiche tecniche ed analisi di carico termico

Nell'ambito della LA 1.34 al fine di valutare il potenziale accoppiamento di un impianto solare a concentrazione termico (CST) con l'impianto di raffinazione del petrolio è stata analizzata la distribuzione dei

carichi energetici di ciascuna unità operativa, al fine di individuare quelle più adattabili alle specifiche di funzionamento dell'impianto a CST.

Nella tabella 3 è possibile osservare una tipica distribuzione dei consumi energetici per singola operazione unitaria.

Nonostante l'alto livello di integrazione e recupero del calore normalmente applicato, le unità di distillazione del petrolio sono tra quelle che consumano più energia in una raffineria, perché l'intera massa di grezzo in lavorazione nella raffineria deve essere riscaldato ad elevate temperature nell'intervallo 350-370 °C nonché parzialmente vaporizzato. Nella tabella 3 è possibile osservare che il consumo energetico complessivo di una raffineria è normalmente dominato da pochi processi. La distillazione atmosferica e sotto vuoto rappresentano il 35 – 40 % del consumo totale di energia di processo, seguita dalla sezione di *hydrotreating* con circa il 18 – 20 % [7, 13].

La distillazione atmosferica o topping è il primo passo nella lavorazione del petrolio ed il suo scopo è separare il grezzo in frazioni con diversi intervalli di ebollizione usando colonne di distillazione che lavorano in continuo. Alcune proprietà finali dei tagli prodotti nel topping dipendono dalla progettazione dell'unità di frazionamento (ad esempio gli intervalli di ebollizione dei carburanti per autotrazione, i punti di infiammabilità e le viscosità degli oli lubrificanti o la viscosità dell'olio combustibile pesante).

Le colonne di frazionamento sono dotate di spillamenti laterali che si aggiungono alla frazione raccolta di testa ed al residuo di fondo.

La Figura 4 mostra una tipica unità di distillazione atmosferica, combinata con un dissalatore del greggio e una unità di distillazione a pressione ridotta (vacuum). Il petrolio greggio viene pompato al dissalatore dalla zona di stoccaggio e viene preriscaldato in una serie di scambiatori di calore (Figura 5) a 220 – 250 °C prima di entrare nel forno. Qui viene riscaldato fino alla temperatura di ingresso in colonna che è compresa tra 360 e 380 °C, nel corso di questo riscaldamento il grezzo viene anche parzialmente vaporizzato. Nella colonna di topping viene quindi alimentato un grezzo parzialmente vaporizzato e successivamente separato in cinque frazioni di prodotti.

I vari processi a valle della colonna di frazionamento sfruttano le elevate temperature dei flussi materiali in uscita da tale operazione unitaria. Il numero di flussi laterali in un'unità per alto vuoto viene scelto per massimizzare l'integrazione termica dei flussi di produzione a temperature diverse, piuttosto che per abbinare il numero di prodotti richiesti. I requisiti di servizio per le unità di distillazione atmosferica e sotto vuoto sono mostrati nella Tabella 3.

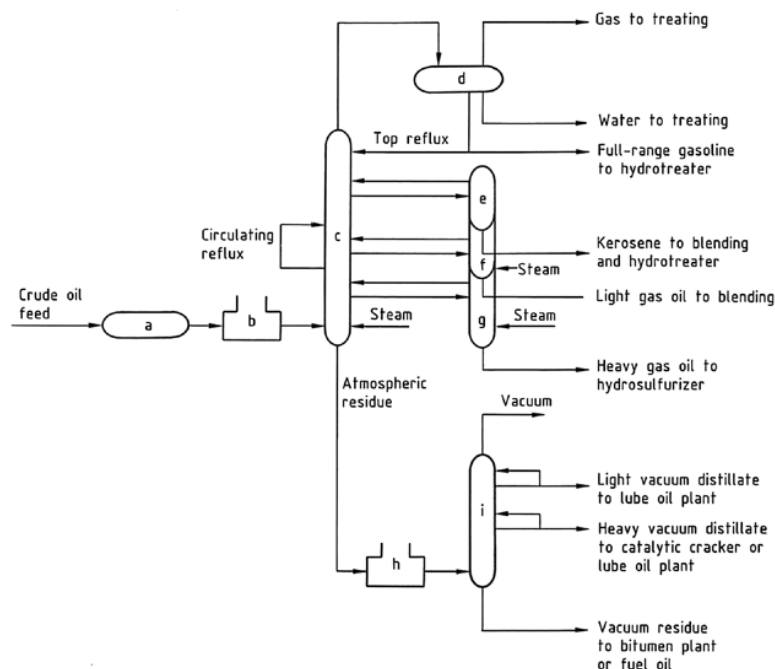


Figura 4. Unità di distillazione atmosferica, combinata con un dissalatore del grezzo e una unità di distillazione a pressione ridotta (vacuum) [14]

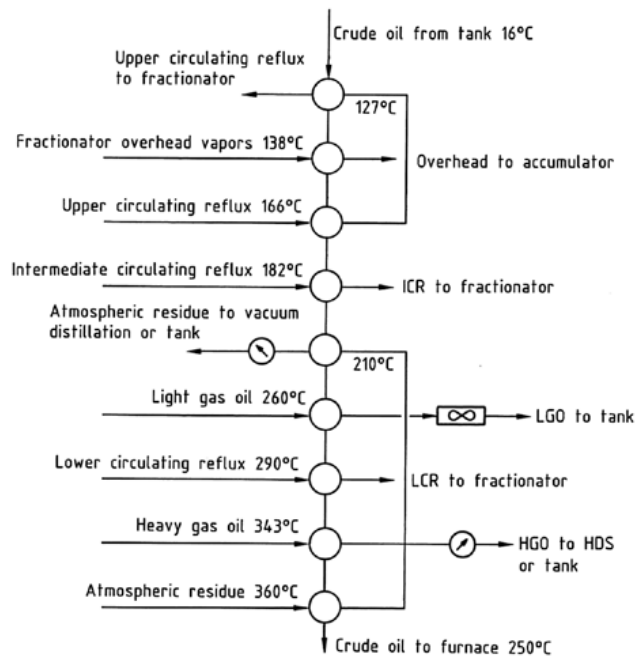


Figura 5. Serie di scambiatori per preriscaldare il grezzo[14]

Tabella 3. Consumi delle unità di distillazione atmosferica e sotto vuoto[15-17]

Type of unit	Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, ΔT = 17 °C)
Atmospheric	400 – 680	4 – 6	25 – 30	4.0
Vacuum	400 – 800	1.5 – 4.5	20 – 60	3 – 5

NB: Replacement of the steam ejectors by vacuum pumps will reduce steam consumption and waste water generation but increase the electricity consumption.

Tabella 4. Richieste energetiche per il processo di raffinazione del petrolio [7]

Process	Process feed (% crude)	Energy requirement (10 ³ Btu/bbl feed to process)				(10 ³ Btu/bbl crude oil)
		Fuel	Steam	Elect.	Total	
Desalting	80	0.05	neg	0.6	0.65	0.5
Atm. distillation	100	80	10	6	96	96
Vac. distillation	35.2	75	22	3	100	35.2
Gas separation	10	0	62	1.8	63.8	6.4
Cracking						
Thermal	1.4 ^a	700	162	15	877	12.3
Visbreaking	1.4 ^a	160	30	10	200	2.8
Coking	6.5					
Delayed	5.7	80	45	70	195	11.2
Fluid	0.8	0	100	15	115	0.9
Catalytic	28.9					
Fluid ^b	26.5	0/51	35/-177	50/57	85/-69	22.5/-18.3
Gas lift ^c	2.4	140	-67	22	95	2.3
Hydrocracking	5.4					
w/o Hydrogen		200	13	100	313	16.9
w Hydrogen		588	13	119	720	38.9
Reforming	21.2 ^d					
Cyclic	6.0 ^d					
w/o Hydrogen		280	0	50	330	19.8
w Hydrogen		2	0	36	38	2.3
Semiregenerative	15.2 ^d					
w/o Hydrogen		355	0	75	430	65.4
w Hydrogen		189	0	67	256	38.9
Hydrorefining	6.4					
w/o Hydrogen		73	0	22	95	6.1
w Hydrogen		228	0	30	258	16.5
Hydrotreating	29.9					
w/o Hydrogen		39	34	14	87	26
w Hydrogen		106	34	17	157	46.9
Alkylation	5.4					
H ₂ SO ₄	3.4	100	323	48	471	16.0
HF	2.0	13	373	15	401	8.0
Isomerization	0.7					
C ₄ feed	0.5	32	23	12	67	0.4
C ₅ /C ₆ feed	0.2	42	45	15	102	0.2
Miscellaneous ^e				20.9	20.9	20.9
Total (with hydrogen charge and credit)						379.1

^a0.1 added to account for "other."

^bNumbers to right of / are for a new, grass-root plant.

^cIncludes 0.4 of Houdriflow.

^d0.3 added to account for "other."

^eLighting, shops, etc. from: W. L. Nelson, *Guide to Refining Costs*, 2nd ed., The Petroleum Publishing Company, Tulsa, Okla. (1970), p. 158.

3.1.2 Verifica di Interfacce funzionali all'accoppiamento del processo con impianti solari a concentrazione

Dopo aver identificato le specifiche tecniche della colonna di distillazione tra cui temperature e pressioni di esercizio e profili di carico termico, la seconda parte delle attività è stata rivolta alla concettualizzazione e allo studio di strategie che consentono l'integrazione e l'adattamento tra impianto solare e il frazionamento del petrolio.

Wang et al. [18] hanno studiato il potenziale uso dell'energia solare nel settore della raffinazione del petrolio. Nell'ambito della LA 1.34 si è studiata la possibilità di sostituire o integrare il forno tradizionalmente utilizzato per l'alimentazione energetica della colonna di distillazione con uno o più scambiatori a fascio tubiero e mantello alimentati da una miscela di sali fusi (60% NaNO₃, 40% KNO₃) riscaldata ad una temperatura di 550°C in un impianto CST. Le proprietà chimico-fisiche dei sali fusi (densità, calore specifico, viscosità, conducibilità

termica ed elettrica) sono state calcolate utilizzando le correlazioni ricavate da ENEA in ENEA/SOL/RD/2001/07.

In Figura 6 è mostrata la prima interfaccia funzionale proposta: si tratta del caso studio di adattamento di un sito industriale in marcia. Il petrolio verrebbe preriscaldato fino a 250°C dai tagli intermedi caldi in uscita dalla colonna di frazionamento (Figura 5), in seguito verrebbe mandato ad uno scambiatore a fascio tubiero e mantello per essere riscaldato dalla miscela di sali fusi fino alla temperatura di alimentazione della colonna di frazionamento.

Nella situazione ideale, secondo questa strategia il forno utilizzato nell'impianto tradizionale verrebbe sostituito dallo scambiatore a sali fusi. Tuttavia, bisogna considerare che in determinati periodi dell'anno il calore solare non è sufficiente a sostenere il processo di frazionamento del petrolio ed il serbatoio di accumulo potrebbe non essere sufficiente a garantire la continuità del frazionamento a meno di ingenti consumi di calore di back-up il cui utilizzo potrebbe attenuare la sostenibilità economica ed ambientale dell'accoppiamento.

Si è quindi ritenuto utile prevedere comunque la presenza del forno tradizionale, il cui regime di marcia può essere ridotto fino a portate energetiche pari al 50% del valore nominale di progetto. Un'altra considerazione importante per la scelta delle modalità di accoppiamento è la considerazione che non è tecnologicamente praticabile un'utilizzazione intermittente del forno caratterizzata da frequenti spegnimenti e riaccensioni. Infatti, un comune fenomeno che caratterizza i forni delle raffinerie, è il *flame impingement* che si verifica ogni qualvolta la fiamma dei bruciatori avvolge i tubi o i loro supporti. Tale fenomeno avviene maggiormente quando si ha necessità di maggiore potenza termica ed è causa di formazione di coke all'interno dei tubi provocandone la conseguente rottura. Per tale ragione il forno viene spesso sottoposto ad interventi di manutenzione straordinaria e non prevedibili. Anche sulla base di questa considerazione uno scenario promettente per garantire la continuità della produzione riducendo l'uso di calore non rinnovabile potrebbe essere quella di mantenere il forno sempre in marcia a potenza ridotta ed incrementarne il regime termico nei periodi di funzionamento a più ridotta disponibilità di calore solare.

La potenza dei forni comunemente utilizzati per queste applicazioni, varia tra i 20 e i 180 MW a seconda della capacità del sito produttivo.

Il primo passo per valutare la fattibilità dello scenario proposto è stato comparare gli indici di costo del forno e quelli dello scambiatore a fascio tubiero e mantello a sali fusi (Figura 7).

Il secondo passo è stato quello di calcolare il calore necessario per riscaldare una tonnellata di petrolio da 250°C a 360°C in maniera tale da normalizzare tutte le considerazioni successive rispetto alla capacità della raffineria.

Il treno di operazioni unitarie di riscaldamento è stato simulato utilizzando il software HYSYS v8.6 (Figura 8) [20]. La carica si è assunta costituita da una miscela di greggio pesante, una media e una frazione leggera. L'equilibrio liquido vapore della carica è stato modellato utilizzando il pacchetto termodinamico del software basato sull'equazione di stato cubica di Peng-Robinson.

Tabella 5. Caratterizzazione della frazione leggera del petrolio grezzo

Temperatura (°C)		Frazione cumulativa % (w/w)		Densità	Zolfo (%w/w)	Composizione taglio leggero (%w/w)	
IBP ^a	EP ^b	IBP	Media				
						etano	0
				53.27	1.77	propano	0.146
-0.6	71.1	0	2.5	42.75	0.019	i-butano	0.127
71.1	113.3	5	7.5	45.4	0.031	n-butano	0.702
113.3	175.0	10	15	48.33	0.06	i-pentano	0.654
175.0	230.0	20	25	50.46	0.379	n-pentano	1.297
230.0	285.0	30	35	52.38	1.064		
285.0	342.8	40	45	54.18	1.698		
342.8	403.3	50	55	56.04	2.159		
403.3	468.9	60	65	57.92	2.554		
468.9	546.1	70	75	60.05	3.041		
546.1	651.7	80	85	62.84	3.838		
651.7	732.2	90	92.5	64.92	4.503		
732.2	FBP ^c	95	97.5	70.64	6.382		

^aIBP: *Initial boiling point*

^bEP: *end point*

^cFBP: *final boiling point*

Tabella 6. Caratterizzazione della frazione media del petrolio grezzo

Frazione media							
Temperatura (°C)		Frazione cumulativa % (w/w)		Densità	Zolfo (%w/w)	Composizione taglio leggero (%w/w)	
IBP ^a	EP ^b	IBP	Media				
taglio di greggio medio				55	2.83	etano	0
31.1	82.2	0	2.5	43.47	0.022	propano	0.03
82.2	130.6	5	7.5	47.14	0.062	i-butano	0.089
130.6	201.7	10	15	49.42	0.297	n-butano	0.216
201.7	262.2	20	25	51.83	1.01	i-pentano	0.403
262.2	321.7	30	35	54.08	2.084	n-pentano	0.876
321.7	382.8	40	45	55.9	2.777		
382.8	448.9	50	55	57.73	3.284		
448.9	523.3	60	65	59.77	3.857		
523.3	610.6	70	75	62.3	4.706		
610.6	720.0	80	85	65.74	5.967		
720.0	793.9	90	92.5	68.08	6.865		
793.9	FBP ^c	95	97.5	73.28	8.859		

^aIBP: Initial boiling point

^bEP: end point

^cFBP: final boiling point

Tabella 7. Caratterizzazione della frazione pesante del petrolio grezzo

Frazione pesante							
Temperatura (°C)		Frazione cumulativa % (w/w)		Densità	Zolfo (%w/w)	Composizione taglio leggero (%w/w)	
IBP ^a	EP ^b	IBP	Media				
taglio di greggio pesante				55.2	2.8	etano	0.039
-2.8	67.8	0	2.5	42.92	0.005	propano	0.284
67.8	123.9	5	7.5	45.75	0.041	i-butano	0.216
123.9	204.4	10	15	49.44	0.341	n-butano	0.637
204.4	272.8	20	25	52.23	1.076	i-pentano	0.696
272.8	340.6	30	35	54.49	1.898	<u>n-pentano</u>	<u>1.245</u>
340.6	410.0	40	45	56.62	2.557		
410.0	483.3	50	55	58.77	3.185		
483.3	562.2	60	65	61.09	3.916		
562.2	647.8	70	75	63.61	4.826		
647.8	749.4	80	85	66.63	5.99		
749.4	815.6	90	92.5	68.71	6.775		
815.6	FBP ^c	95	97.5	73.1	8.432		

^aIBP: *Initial boiling point*

^bEP: *end point*

^cFBP: *final boiling point*

Questa analisi ha permesso di stimare il carico termico specifico (riferito cioè all'unità di massa di greggio trattato) necessario per eseguire la distillazione primaria atmosferica. Tale carico termico specifico è stato stimato pari a 402 MJ/tonn. Immaginando di trattare una portata di greggio pari a 586 tonn/h (portata di raffinazione di un impianto che processa 5,1 Mt/anno di grezzo) sarebbe necessaria una portata termica di 235752 MJ/h per trattare la carica con una T di ingresso colonna di 370°C.

Immaginando di sostituire il forno tradizionale con uno o più scambiatori a sali fusi (Figura 6) in parallelo, sarebbe necessaria un'area complessiva di 1229 m².

Serbatoio/accumulo termico

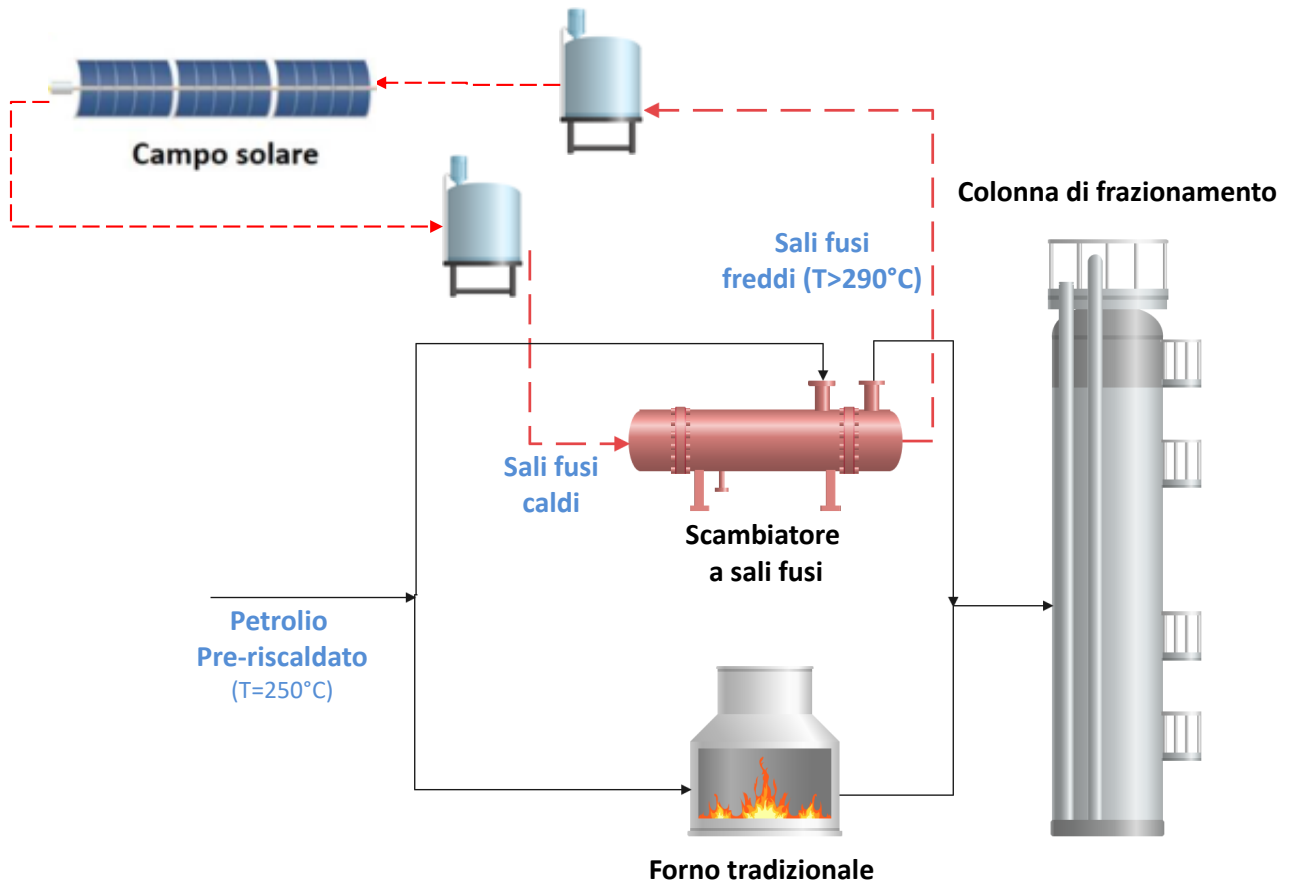


Figura 6. Interfaccia funzionale proposta nel caso dell'accoppiamento di tecnologia CST con torre di frazionamento del petrolio

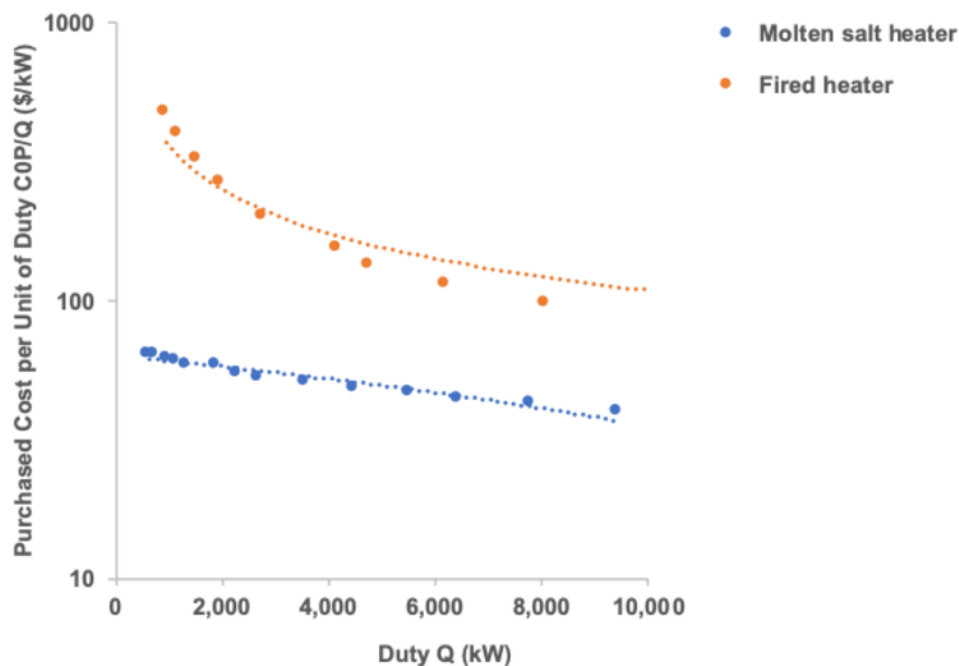


Figura 7. Indici di costo di uno scambiatore a sali fusi e di un forno a bruciatori al variare della potenza termica richiesta [19]

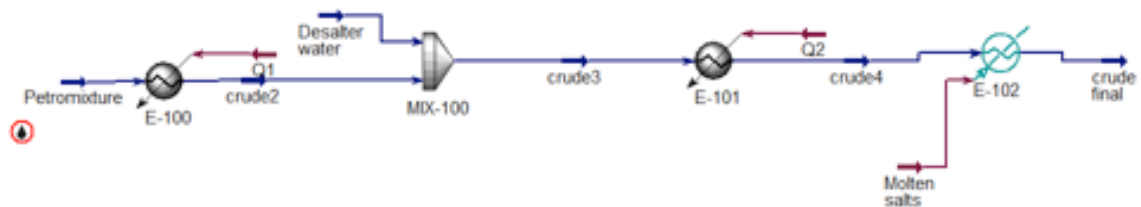


Figura 8. Schema della simulazione sul preriscaldamento del petrolio grezzo effettuata con HYSYS v8.6

3.2 Processi termochimici per la produzione di biocombustibili

Il concetto di bioraffineria è stato proposto per indicare il settore industriale che racchiude tutti i processi che utilizzano biomassa come fonte rinnovabile di tagli combustibili. All'interno di un più ampio progetto di bioraffineria, si inseriscono i cosiddetti trattamenti termochimici, visti come un possibile metodo per convertire la totalità della matrice organica approvvigionata in biocombustibili liquidi o gassosi. Queste tecnologie potenzialmente molto interessanti sono caratterizzate da un elevato consumo energetico dovuto all'essiccazione della biomassa. Tale energia non può essere recuperata tramite integrazione termica e quindi rappresenta una perdita considerando il bilancio energetico globale.

Una possibile soluzione è costituita dai processi idrotermici che possono essere realizzati senza che si sottoponga la biomassa a processi di disidratazione e essiccazione, giacché l'acqua, contenuta nella materia prima, viene usata come solvente. In particolare, tra i 200°C e i 500°C avviene la liquefazione idrotermica (*hydrothermal liquefaction* -HTL), processo dal quale si ottengono biocrude, fase acquosa, gas e residui solidi. Al di sopra di 600°C avviene invece la gassificazione idrotermica, che vede come prodotti gas combustibili. [21, 22]

Uno dei più grandi svantaggi della liquefazione idrotermica è la grande quantità di energia che è necessaria per riscaldare le cariche reagenti [23,24]. È stato visto che l'integrazione termica tra le correnti in uscita dal reattore di liquefazione (calde) e quelle in ingresso allo stesso, è necessaria per rendere il processo sostenibile dal punto di vista energetico[25]. In ogni caso, è necessario prevedere una fonte di calore esterna come nel caso delle raffinerie, per generare la quantità di energia non recuperabile mediante integrazione e necessaria per sostenere la marcia del processo. Tale calore potrebbe essere ottenuta bruciando una frazione del biocombustibile prodotto (il biocrude) ma questa strategia riduce la produttività dell'impianto e l'efficienza complessiva del processo.

Dalle considerazioni sopra esposte si deduce che la sostenibilità dell'HTL sarebbe migliorata se l'entalpia necessaria per eseguire il processo potesse essere ottenuta dal calore solare utilizzando una configurazione di impianto economicamente accessibile.

3.2.1 Specifiche tecniche ed analisi di carico termico

Durante l'HTL, l'acqua liquida riscaldata e compressa, in condizioni che si avvicinano al punto critico ($T_c=373.95^\circ\text{C}$, $P_c=22,064\text{ MPa}$) si comporta in modo molto diverso rispetto alla temperatura ambiente. Infatti quando l'acqua è riscaldata lungo la curva di saturazione liquido-vapore (Figura 9), la sua costante dielettrica diminuisce a causa della destrutturazione della rete di legami a idrogeno tra le sue molecole. La minore costante dielettrica consente all'acqua calda e compressa di solvatare piccole molecole organiche in un'unica fase fluida. Il prodotto ionico dell'acqua, invece, aumenta con la temperatura fino a 280°C circa e poi diminuisce nell'intorno del punto critico. In tali condizioni il K_w dell'acqua è relativamente elevato (10^{-12}) e le reazioni acido- catalizzate come l'idrolisi dei composti organici contenuti nella biomassa vengono accelerate.

La densità relativamente elevata abbinata all'alta costante di dissociazione dell'acqua subcritica, favorisce inoltre le reazioni ioniche, quali la disidratazione dei carboidrati e degli alcoli e lo *splitting* aldolico. Invece, in condizioni supercritiche, dominano le reazioni radicaliche che caratterizzano la gassificazione.

Nel caso della liquefazione idrotermica, la grande varietà e la eterogeneità della biomasse che possono essere trattate rendono abbastanza complessa la determinazione del network di reazioni in gioco (Figura 9).

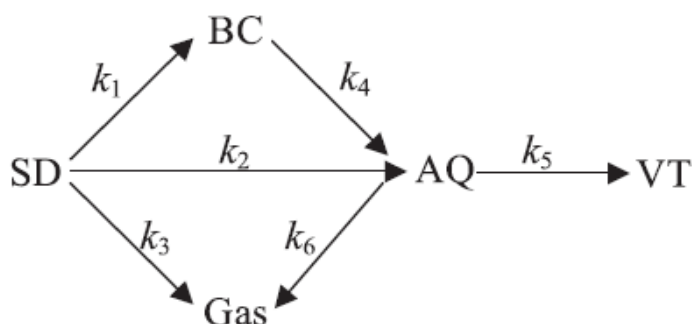


Figura 9. Meccanismi di reazioni proposti per l' HTL dei fanghi di depurazione delle acque reflue.[22]

Per tale ragione è complesso determinare l'entalpia di reazione. Tuttavia, partendo dalle equazioni di bilancio energetico e da prove sperimentali progettate con differenti tipologie di biomasse, è stato possibile ottenere stime circa l'entalpia di reazione del processo.

Il bilancio di energia, nel caso di liquefazione idrotermica di biomassa in un reattore batch, in un istante di tempo può essere espresso come segue:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Potenza termica assorbita come calore} \\ \text{sensibile} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Potenza termica assorbita per} \\ \text{l'evaporazione dell'acqua} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Potenza termica} \\ \text{assorbita per reazioni chimiche} \end{array} \right\} = \{ \text{Potenza termica fornita al sistema} \}$$

$$MCp_b \frac{dT_b}{dt} + \frac{dX_v}{dt} M\lambda + \sum_{i=1}^n r_i \Delta H_{r_i} = P \quad (1)$$

Dove M indica la massa di sospensione introdotta nel reattore (acqua e biomassa), Cp_b è il calore specifico della sospensione di acqua e biomassa, T_b è la temperatura della sospensione di acqua e biomassa ad ogni istante di tempo, λ è il calore latente di evaporazione dell'acqua, X_v è la frazione massica di acqua vaporizzata, P è la potenza termica fornita dal forno di riscaldamento, r_i è la velocità globale di scomparsa della fase reagente per reazione chimica, ΔH_{r_i} è l'entalpia della singola reazione. Nel caso in cui nel reattore fosse presente soltanto acqua il bilancio si semplificherebbe così:

$$MCp_w \frac{dT_w}{dt} + \frac{dX_v}{dt} M\lambda = P \quad (2)$$

Dove T_w rappresenta la temperatura dell'acqua al variare del tempo.

L'equazione (2) può essere sottratta all'equazione (1), considerando che la massa M introdotta nel reattore sia uguale in entrambi i casi e trascurando l'effetto della presenza della biomassa sulla velocità di evaporazione dell'acqua, così da ottenere la seguente equazione (3):

$$M \left(Cp_b \frac{dT_b}{dt} - Cp_w \frac{dT_w}{dt} \right) = - \sum_{i=1}^n r_i \Delta H_{r_i} \quad (3)$$

Sulla base di queste considerazioni, nell'ambito di questo progetto, è stato progettato e realizzato un sistema sperimentale che consentisse di condurre prove in un reattore batch per acquisire i profili di temperatura durante il riscaldamento fino alla temperatura di reazione.

Come biomassa per eseguire gli esperimenti è stata utilizzata *C. vulgaris* dell'azienda a4f di Lisbona, Portogallo e i fanghi provenienti dall'impianto di trattamento delle acque reflue urbane della città di Palermo. Inizialmente è stato stimato il calore specifico delle sospensioni acquose delle biomasse scelte, considerando una concentrazione di biomassa pari al 10% w/w ed utilizzando le equazioni (4) e (5).

$$Cp_{\text{sospensione}} = \omega_b Cp_b + \omega_w Cp_w \quad (4)$$

Dove ω_b è la frazione in peso di biomassa nella sospensione acquosa e $\omega_w = 1 - \omega_b$ è la frazione in peso di acqua nella stessa sospensione.

Per stimare il Cp della biomassa è stata usata l'equazione di Kopp-Neumann:

$$Cp_{\text{biomassa}} = 0.709 \alpha + \frac{14.304}{2} \beta + \frac{1.04}{2} \gamma + 0.71 \delta + \frac{0.918}{2} \varepsilon \quad (5)$$

Dove α , β , γ , δ , ε , sono i valori percentuali (%) rispettivamente di C, H, N, S, ed O ottenuti tramite analisi elementare (Tabella 5).

Tali calcoli preliminari hanno mostrato che il calore specifico delle sospensioni acquose di biomassa (al 10% w/w) è prossimo a quello della sola acqua (Tabella 8), perciò, si è assunto un valore medio di calore specifico in ogni intervallo di temperatura. L'equazione (3) può quindi essere ulteriormente semplificata:

$$MCp \left(\frac{dT_b}{dt} - \frac{dT_w}{dt} \right) = - \sum_{i=1}^n r_i \Delta H_{r_i} \quad (6)$$

Sono state quindi condotte delle prove volte ad ottenere i profili di temperatura immettendo nel reattore acqua distillata, e sospensioni acquose con *Chlorella v.* e fanghi di depurazione. Dai profili di temperatura, è stato possibile calcolare il rapporto incrementale delle funzioni $\frac{dT_b}{dt}$ e $\frac{dT_w}{dt}$, effettuarne la differenza e vedere in che modo è legata alla variazione entalpica nel tempo.

Tabella 8. Calore specifico sospensioni acquose di biomasse a differenti temperature (J/g°C)

	T= 25°C	T=200°C	T=325°C
Acqua	4.18	4.50	6.82
Acqua /Chlorella v.	3.76	4.05	6.14
Acqua /Fanghi	3.76	4.16	6.25

Un campione di fanghi è stato essiccato per 24 h a 105°C e il contenuto organico è stato determinato dopo calcinazione per 6 h a 550°C. I tempi ottimali per l'essiccamento e la calcinazione sono stati determinati in prove esplorative a differenti tempi di residenza nella stufa scegliendo il valore oltre il quale si osserva la stabilità del peso del campione. I fanghi sono stati conservati in congelatore a -20°C. Le caratterizzazioni delle due diverse materie prime, ottenute dai fornitori, sono riportate nella Tabella 9. Cicloesano (Sigma Aldrich, grado analitico) e acetone (VWR, tecnico ≥ 99,9%) sono stati utilizzati come solventi per recuperare il biocrude prodotto durante la reazioni.

Tabella 9: caratterizzazione materie prime

Proprietà	Chlorella vulgaris	Fanghi provenienti dalla depurazione delle acque reflue
Umidità (% w/w)	5	76
Contenuto organico (% w/w) ^a	90	80
Analisi elementare (% w/w) ^a		
C	45.13	43.39
H	6.36	6.48
N	8.77	5.04
S	0.61	0.80
Potere calorifico superiore (MJ/kg)	17.4	20.0
Cd ^b	–	0.3
Cu ^b	–	184.0
Ni ^b	–	69.6
Pb ^b	–	35.0
Zn ^b	–	451.0
Hg ^b	–	<0.1
Cr ^b	–	30.0
p ^b	–	0.6

^a massa secca

^b mg/kg massa secca

Gli esperimenti di liquefazione idrotermica sono stati condotti utilizzando il sistema sperimentale mostrato in Figura 10. Tale apparato è costituito da un reattore autoclave in AISI 316 (SWAGELOK® VCR ¾”) dal volume interno di 16 mL posto all’interno di un forno ceramico cilindrico. La parte superiore del reattore è stata predisposta in modo da inserire una termocoppia all’interno a contatto con il mezzo di reazione.

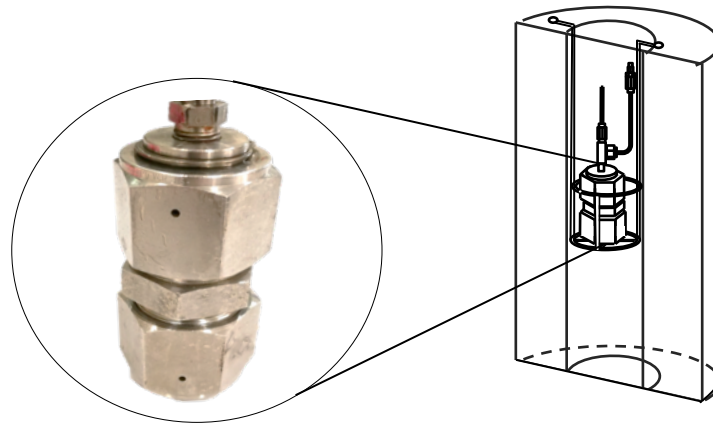


Figura 10. Appareto di reazione utilizzato per condurre prove di liquefazione idrotermica

I profili termici ottenuti in tali campagne di prove sono riportati in Figura 11. I valori del rapporto incrementale $\Delta T_s/\Delta t$ e $\Delta T_w/\Delta t$ sono stati calcolati prendendo come riferimento intervalli discreti di tempo (Tabella 10).

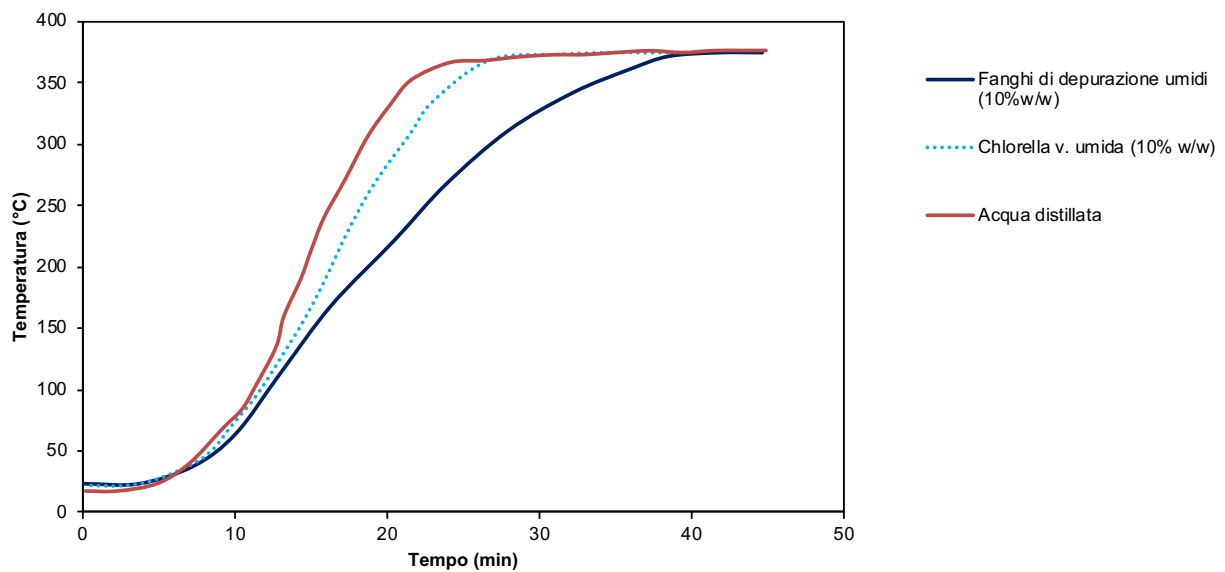


Figura 11. Profili termici ottenuti a valle delle prove di liquefazione idrotermica

Tabella 10. Calcolo del consumo energetico medio durante la liquefazione idrotermica di biomasse umide

Intervallo	tempo (min)	Chlorella v.		Fanghi	
		$\Delta T_{ch}/\Delta t$	$r_A \Delta H_r$	$\Delta T_i/\Delta t$	$r_A \Delta H_r$
1	10-15	19.4	-312.0	15.2	-475.8
2	15-20	22.6	-59.3	13.6	-440.6
3	20-25	15.2	537.9	13.2	271.1
4	25-30	0	0.0	9.6	614.7
5	30-35	0	0.0	5.6	358.6
Calore assorbito tot.(J/s)			166.57		328.04

I dati ottenuti mostrano che la natura della biomassa utilizzata determina il carico termico del processo (maggiore o minore grado di endotermicità).

3.2.2 Verifica di Interfacce funzionali all'accoppiamento del processo con impianti solari a concentrazione

In uno studio antecedente [26] è stata condotta un'analisi concettuale al fine di identificare e dimensionare le interfacce funzionali all'accoppiamento del processo di liquefazione idrotermica di microalghe con un impianto solare a concentrazione (Figura 12). Da un'analisi sull'integrazione termica del processo, è stato possibile stimare che il 74% circa dell'energia totale impiegata può essere recuperata. Nel dettaglio, i prodotti in uscita dal reattore di liquefazione possono essere utilizzati per preriscaldare l'acqua utilizzata come solvente (HX2, Fig. 12). Le miscele reagenti sono state riscaldate fino alla temperatura desiderata utilizzando i sali fusi come vettore termico del calore solare. Tuttavia è stato visto che il costo delle microalghe impatta negativamente sulla sostenibilità economica del processo.

In questa prima analisi, condotta utilizzando le microalghe come miscela reagente, è stato ipotizzato il reattore adiabatico. L'analisi è stata estesa anche al caso dei fanghi, il cui costo di smaltimento, ad oggi, può arrivare fino a 190,00 €/tonn. La diversa condizione di costo dei fanghi rispetto alle microalghe può determinare un notevole incremento della sostenibilità economica del processo. Tuttavia, un aspetto critico per la valorizzazione applicativa dell'HTL è la realizzazione di un processo continuo, l'unico economicamente possibile per trarre la produzione di *branded commodities* quali i biocombustibili.

L'uso di reattori continui comporta delle difficoltà tecniche da superare per movimentare ad elevate pressioni una sospensione acquosa di biomassa mantenendo stabile la pressione operativa e la portata di solidi sospesi. Questo controllo potrebbe essere più complesso con una matrice variegata come i fanghi rispetto ad una più omogenea come le microalghe attenuando quindi parte del vantaggio economico apportato dal costo negativo della carica.

Per una biomassa residuale come i fanghi, vista la complessità del processo e della matrice in gioco, si è progettato un microreattore (Figura 13) per condurre la liquefazione idrotermica con un riscaldamento veloce operando in regime turbolento. Tale sistema potrà anche essere utilizzato per studiare le cinetiche di singole reazioni partendo da composti modello che mimino la composizione della biomassa reale.

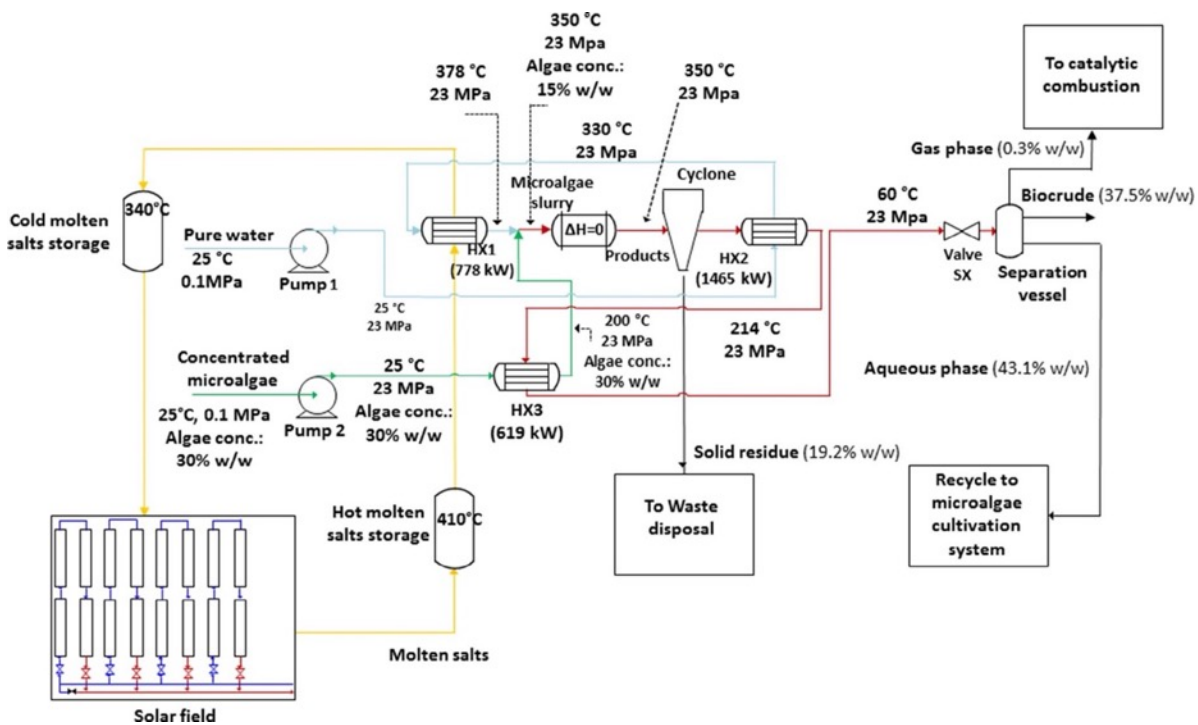


Figura 12. Rappresentazione schematica dell'impianto HTL integrato con CST [26]

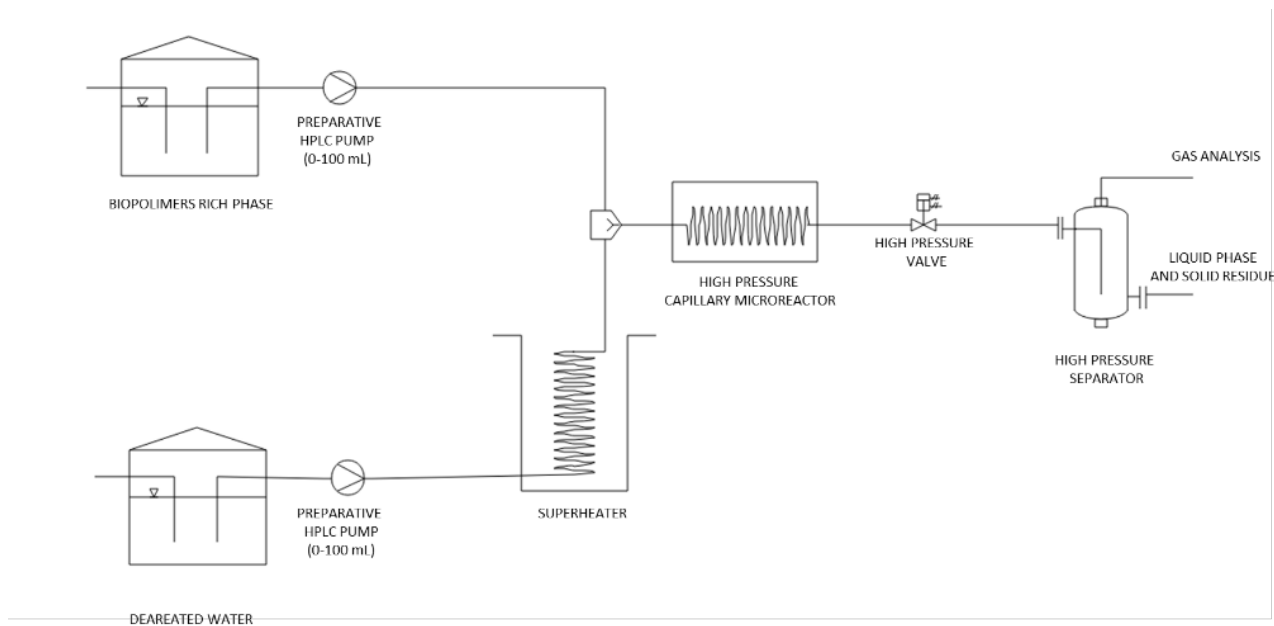


Figura 13. Schema di progetto dell'impianto di liquefazione veloce

3.3 Sintesi di stirene: deidrogenazione dell'etilbenzene

Lo stirene è uno dei monomeri vinilici più prodotti al mondo con un fatturato annuo di 43 miliardi di dollari [27,28]. È un monomero aromatico insaturo la cui produzione e uso sono aumentati rapidamente perché può essere polimerizzato e copolimerizzato facilmente per produrre un'ampia varietà di materie plastiche, resine ed elastomeri come polistirene, resine acrilonitrile-butadiene-stirene. In particolare lo stirene è prodotto come intermedio per la produzione dell'omopolimero polistirene (46%), degli elastomeri e laticci stirene-butadiene (SBR) (13%), delle resine acrilonitrile-butadiene stirene (ABS) e stirene-acrilonitrile (SAN) (16%), delle resine poliesteri insature (9%) e per prodotti vari (5%) (Figura 14) [29].

Sette degli otto impianti di produzione di stirene hanno un consumo vincolato di stirene monomero. Il monomero viene utilizzato principalmente per la produzione di polistirene, ma viene anche utilizzato in misura minore per produrre lattici di ABS, SAN e copolimero stirene-butadiene. [29]

Il suo volume mondiale di produzione nel 2010 è stato stimato in oltre 25 milioni di tonnellate/anno [30] e solo negli Stati Uniti la produzione annuale di stirene supera 6 milioni di tonnellate [31].

L'85% della produzione di stirene viene effettuata tramite il processo di deidrogenazione catalitica dell'etilbenzene [32-33], sviluppato negli anni '30 da BASF (Germania) e DowChemical (USA)

La capacità media degli impianti di deidrogenazione dell'etilbenzene è di oltre 100000 tonnellate all'anno ma in qualche caso la loro capacità può arrivare anche fino a 400000 tonnellate all'anno. [34]

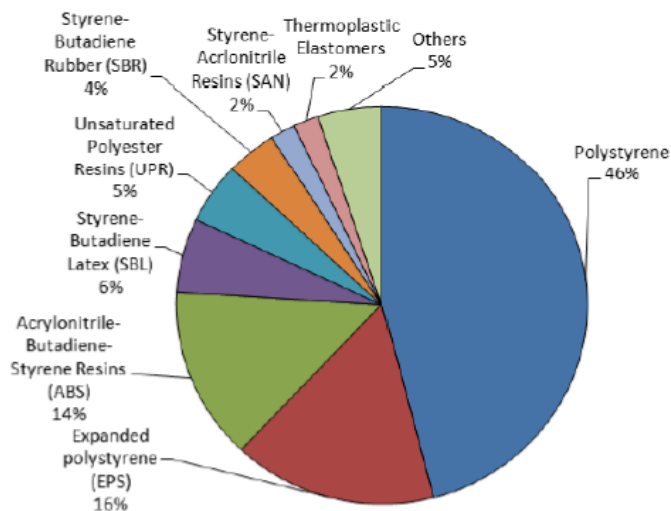


Figura 14. Domanda globale di derivati del monomero dello stirene nel 2004 [35]

L'Asia-Pacifico domina il mercato dello stirene a causa del grande utilizzo dei suoi polimeri e copolimeri nell'industria automobilistica, che ha la sua base manifatturiera nella regione.[36]

Europa e Nord America sono il secondo e terzo mercato per importanza. [36]

Si prevede che l'Asia-Pacifico avrà una crescita più rapida, grazie alla base industriale in rapido sviluppo, all'aumento della produzione delle principali industrie di utenti finali nella regione e alle iniziative del governo in nazioni in via di sviluppo come la Cina e l'India. [36]

Il mercato globale dello stirene è un campo di battaglia in cui più aziende chimiche, inclusi produttori petrolchimici di alto livello come Styrosolution, Dow Chemicals, Total Petrochemical o Petrochina, per citarne solo alcune, devono fare grandi sforzi per mantenere competitività alla luce delle continue sfide economiche, aziendali e ambientali.

Pertanto, i produttori di stirene sono spesso alla ricerca di opportunità di intensificazione per aumentare la produttività aziendale.

Il processo di produzione dello stirene tramite deidrogenazione dell'etilbenzene è stato selezionato nell'ambito di questo progetto perché è un processo endotermico con una richiesta energetica elevata. Si potrebbe pensare di utilizzare una miscela di sali fusi per riscaldare il reattore fino alla temperatura di reazione. La prima parte delle attività di ricerca condotta ha riguardato lo studio dei parametri operativi maggiormente utilizzati in campo industriale, e l'individuazione delle interfacce funzionali all'accoppiamento

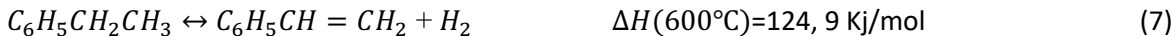
alle due tecnologie ed effettuando, infine, una stima preliminare sulla sostenibilità pratica di questa strategia che può essere un confronto economico con gli altri processi endotermici.

Lo stirene può essere prodotto dall'etilbenzene a temperature comprese tra 600 e 800 °C. mediante deidrogenazione catalitica in presenza di vapore di diluizione. [37]

3.3.1 Specifiche tecniche ed analisi di carico termico

La reazione è endotermica e può essere realizzata sia in reattori adiabatici che isotermici. Entrambi i metodi sono usati nella pratica. [38]

La reazione principale è rappresentata dalla stechiometria:



Questa reazione procede per attivazione termica con basse rese che possono essere molto aumentate usando opportuni catalizzatori. Essendo una reazione in fase gassosa reversibile che produce 2 moli di prodotto da 1 mole di reagente, è favorita da basse pressioni. [38]

Reazioni concorrenti degradano l'etilbenzene a benzene e a coke e idrogeno:



Il sistema catalitico permette anche, sebbene con rese modeste, la demetanazione a toluene:



Nella maggior parte dei casi le condizioni operative nei reattori commerciali sono 620 °C e pressioni prossime al valore atmosferico. [38]

In generale la resa dipende dalle quantità relative di conversione catalitica in stirene e dalla velocità delle reazioni di cracking termico in sottoprodotti. [38]

All'equilibrio in condizioni tipiche, la reazione reversibile determina una conversione di circa l'80% dell'etilbenzene.

Tuttavia, il tempo e la temperatura necessari per raggiungere l'equilibrio danno luogo a un eccessivo cracking termico e a una resa ridotta, quindi la maggior parte delle unità commerciali opera a livelli di conversione di etilbenzene del 50-70% in peso, con rese in stirene dell'88-95% in moli. [38]

La deidrogenazione dell'etilbenzene viene condotta in presenza di vapore, che ha un triplice ruolo: [38]

- 1) Abbassa la pressione parziale dell'etilbenzene minimizzando la perdita per cracking termico.
- 2) Fornisce il calore di reazione.
- 3) Riduce la velocità di fouling del catalizzatore reagendo con il carbonio depositato sulla sua superficie per produrre anidride carbonica e idrogeno.

Molti catalizzatori sono stati descritti per questa reazione. Il catalizzatore Shell 105, utilizzato come riferimento in questo studio - ha dominato il mercato per molti anni ed è stato il primo a includere potassio come promotore dell'ossido di ferro [39].

Lo Shell 105 è costituito tipicamente da un 84,3% di ferro come Fe_2O_3 , 2,4 % di cromo come Cr_2O_3 e 13,3% di potassio come K_2CO_3 . Ha buone proprietà fisiche e buona attività. [39]

Negli ultimi anni la situazione è diventata più complessa. Il mercato è diventato più competitivo, spingendo i produttori a cercare nuovi catalizzatori che portino a rese più elevate senza compromettere l'attività o le proprietà fisiche, o catalizzatori che soddisfino requisiti specifici.

a) Deidrogenazione adiabatica

Oltre il 75% degli impianti di stirene utilizza la deidrogenazione adiabatica in reattori a letti multipli o in treni di reattori singoli intervallati da riscaldamenti. [31,40]

La figura 15 mostra il diagramma di flusso del processo adiabatico di deidrogenazione dell'etilbenzene in stirene basato sull'uso di due stadi di reazione posti in serie.

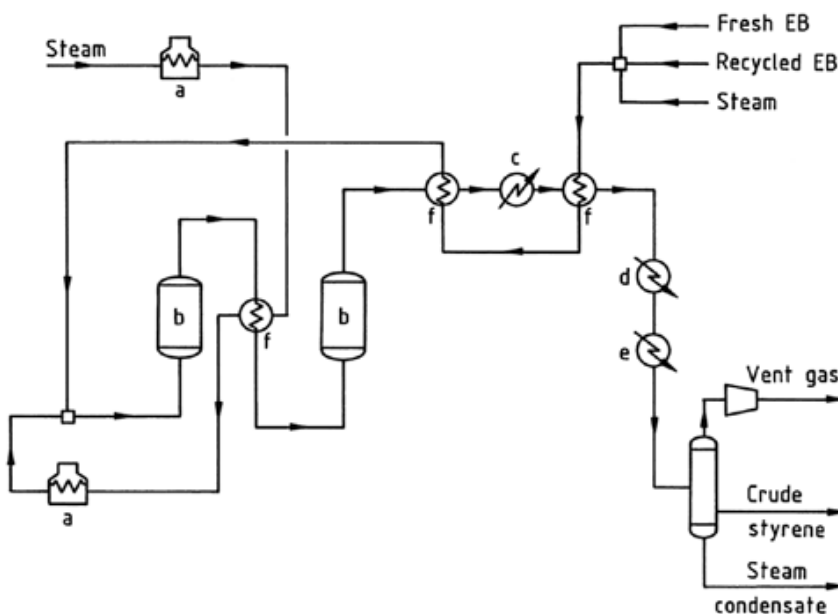


Figura 15. Deidrogenazione adiabatica dell'etilbenzene (EB). a) riscaldatore a vapore; b) reattore; c) vapore ad alta pressione; d) vapore a bassa pressione; e) condensatore; f) scambiatore di calore

L'etilbenzene riciclato e vaporizzato viene miscelato con l'etilbenzene fresco. Il vapore di diluizione viene aggiunto per impedire all'etilbenzene di formare coke anche nelle fasi di preriscaldamento [41] che vengono condotte negli scambiatori di calore (f) usando la corrente calda in uscita dall'ultimo stadio di deidrogenazione. [41]

Generalmente, il vapore surriscaldato viene aggiunto per portare il sistema fino alla temperatura di reazione, quindi viene fatto passare attraverso il catalizzatore nel reattore adiabatico (b). [41]

In uscita dal primo reattore adiabatico la temperatura della carica è più bassa rispetto all'ingresso e quindi il vapore in uscita viene riscaldato prima del passaggio attraverso il secondo reattore. [41]

La conversione dell'etilbenzene può variare con il sistema, ma spesso è di circa il 35 % nel primo reattore e il 65 % in totale. I reattori funzionano alla pressione più bassa sicura e praticabile. [41]

La separazione dello stirene prodotto dall'etilbenzene non reagito da riciclare alla sezione di reazione è fatto mediante colonne di distillazione. Tutte quelle in cui è presente lo stirene operano a pressioni ridotte per limitare i rischi di polimerizzazione termoattivata. [41]

Il rapporto vapore/etilbenzene alimentato ai reattori è scelto per ottenere una resa ottimale minimizzando i costi di esercizio legati alla generazione del fluido di servizio. L'effluente del reattore viene alimentato a un efficiente sistema di scambiatori per il recupero di calore preriscaldando la carica e minimizzando il consumo di energia.

b) Deidrogenazione isoterma

Un processo isoterma per la produzione di stirene dall'etilbenzene è stato brevettato negli Stati Uniti nel 1981 ma non risulta essere stato utilizzato su scale più grandi di quella pilota. [31]

Il processo è stato sviluppato dalla Lurgi e può essere valutato e confrontato con il processo di deidrogenazione adiabatica.

La figura 16 mostra il diagramma di flusso del processo isotermico di deidrogenazione dell'etilbenzene in stirene.

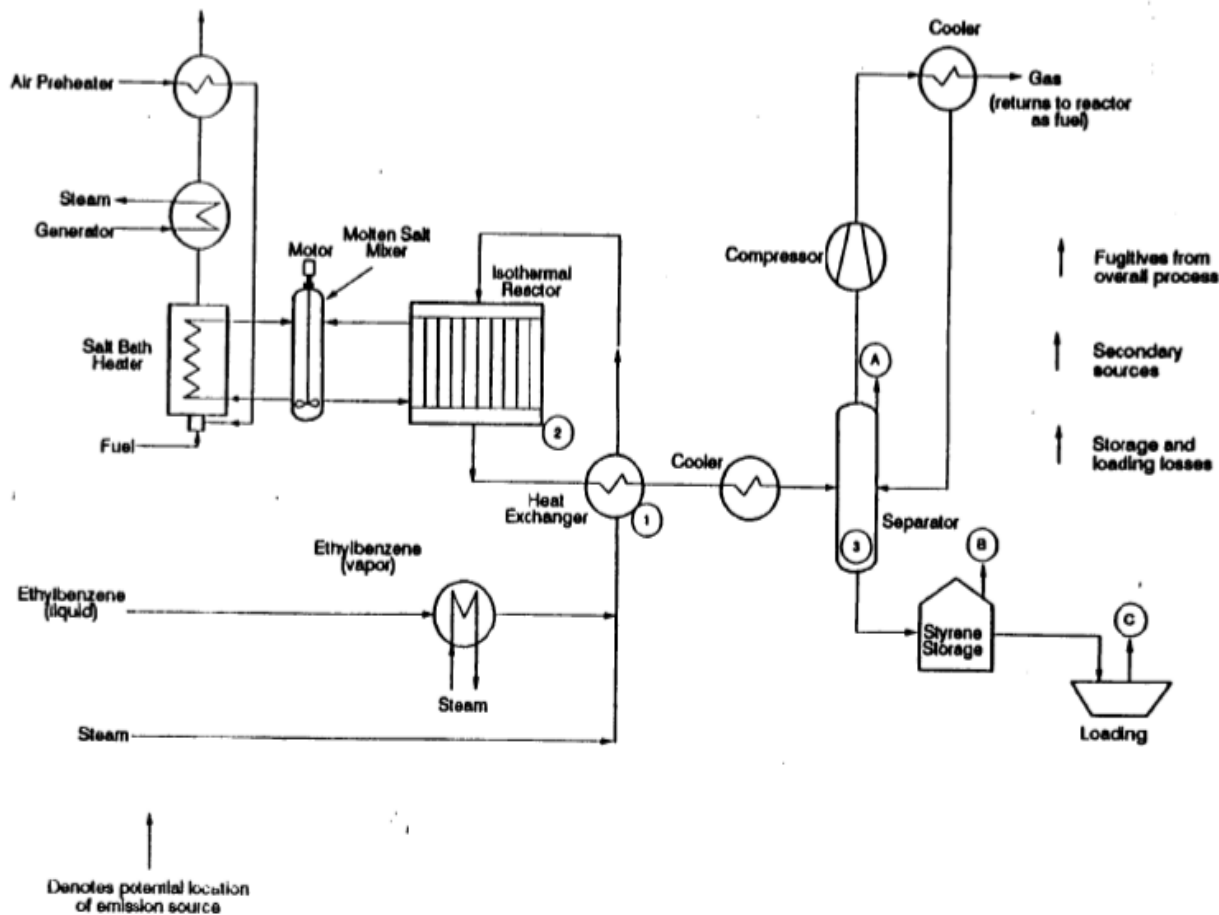


Figura 16. Deidrogenazione isotermica dell'etilbenzene (EB) [31]

Nel reattore la miscela etilbenzene/vapore passa attraverso dei tubi che contengono il catalizzatore e viene deidrogenata.

Nel processo Lurgi, il calore per la reazione di deidrogenazione è fornito da una miscela di sali fusi (preferibilmente una miscela di carbonato di sodio, carbonato di litio e carbonato di potassio) riscaldati in un forno.

3.3.2 Specifiche tecniche ed analisi di carico termico

Nell'ambito del progetto è stato effettuato un accurato studio di letteratura per reperire le informazioni e confrontare gli stadi di reazione del processo adiabatico ed del processo isotermico. Nella Tabella 11 sono riportate i risultati principali di questo studio:

Tabella 11: caratteristiche tecniche degli stadi di reazione del processo di deidrogenazione

	Processo Adiabatico	Processo Isotermico
Temperatura di reazione	620°C – 640°C	530°C-610°C
Reattore	Reattore a letto fisso adiabatico	Reattore scambiatore a fascio tubiero e mantello
Utility	Vapore	Vapore e miscela di sali fusi
Area specifica	piccola	grande

Materia prima	Etilbenzene e vapore	Etilbenzene e vapore
Catalizzatore	<ul style="list-style-type: none"> • Shell 105 • La conversione dell'etilbenzene raggiunge generalmente il 65%. I reattori operano alla più bassa pressione possibile tecnicamente ed economicamente adottabile. • Il processo industriale utilizza due reattori adiabatici intervallati da uno stadio di riscaldamento per ottenere la massima resa di stirene puro • Il calore di reazione necessario viene introdotto all'ingresso di ogni stadio mediante iniezione di vapore surriscaldato o per trasferimento di calore indiretto. 	<ul style="list-style-type: none"> • Shell 105 • Il reattore è costruito come uno scambiatore di calore a fascio tubiero. Etilbenzene e vapore scorrono attraverso i tubi, che sono riempiti con il catalizzatore. • Il calore di reazione è fornito dai fumi caldi che circolano lato mantello nel reattore – scambiatore. • La temperatura del vapore è inferiore a quella del processo adiabatico. • La tecnologia è offerta in licenza ma finora non sono state costruite unità industriali

Il processo di produzione di stirene per deidrogenazione dell'etilbenzene ha i presupposti per essere accoppiato ad impianti CST. In particolar modo il processo isotermico, già pensato per l'utilizzo di sali fusi come vettore termico, è senza dubbio il miglior candidato per valutare la sostenibilità della realizzazione del processo usando calore solare.

Il calore assorbito dalla reazione di deidrogenazione ad una data temperatura T ($\Delta H_{r(T)}$) può essere calcolato con la seguente equazione:

$$\Delta H_{r(T)} = \sum \Delta H_f^0(\text{prodotti})_{25^\circ\text{C}} - \sum \Delta H_f^0(\text{reagenti})_{25^\circ\text{C}} + \int_{25^\circ\text{C}}^T (\sum_{p=1}^n \nu_p C_{p_p(T)} - \sum_{r=1}^n \nu_r C_{p_r(T)}) dT \quad (11)$$

Dove: $\Delta H_f^0(\text{prodotti})_{25^\circ\text{C}}$ è l'entalpia di formazione dei prodotti in condizioni standard; $\Delta H_f^0(\text{reagenti})_{25^\circ\text{C}}$ è l'entalpia di formazione dei reagenti in condizioni standard; ν_p e ν_r sono i coefficienti stechiometrici dei prodotti e dei reagenti; $C_{p_p(T)}$ e $C_{p_r(T)}$ sono i coefficienti stechiometrici dei prodotti e dei reagenti rispettivamente.

Ai fini della stima del calore di reazione si fa riferimento alla reazione principale (7) trascurando le reazioni competitive vista l'elevata selettività in stirene del processo industriale. Il carico termico complessivo del processo è stato calcolato dal bilancio energetico (equazione 12):

$$Q = M \xi \Delta H_{r(T)} \quad (12)$$

Dove M è la portata di etilbenzene trattata ed assunta pari a 150000 tonn/annue, ξ è la conversione di etilbenzene pari alla conversione nominale (65%) e $\Delta H_{r(T)}$ è il calore assorbito dalla reazione e calcolato con l'equazione 8. L'andamento del calore assorbito a diverse temperature è riportato in Figura 17.

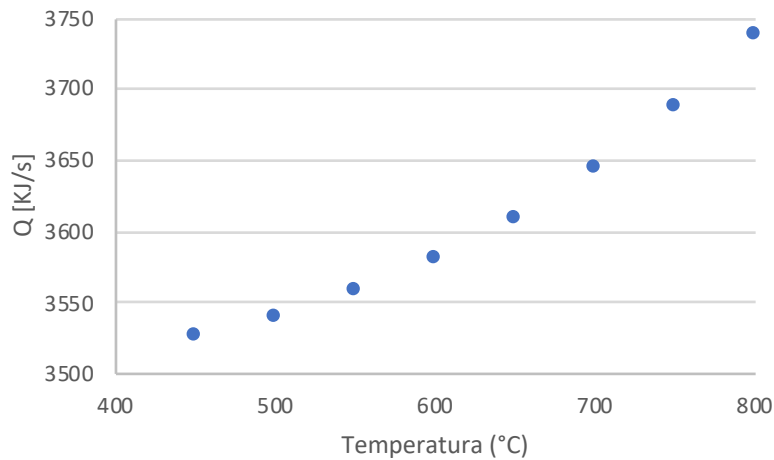


Figura 17. Risultati calcolo termico al variare della temperatura di reazione

3.3.3 Verifica dell'adattabilità con le specifiche di funzionamento dell'impianto solare a concentrazione

Dai dati riportati in Tabella 12, risulta evidente che la temperatura di reazione va selezionata nell'intervallo 530-610°C e per renderla compatibile con l'accoppiamento ad un impianto CST si è scelto di operare a 500°C (Figura 17).

Nota la potenza assorbita dal processo alle T di reazione scelte, è stata determinata la portata di sali fusi che deve essere fornita al reattore. Questa portata è stata calcolata partendo da un bilancio di energia lato fluido caldo (sali fusi) ed ipotizzando che il ΔT tra ingresso e uscita sia di 50°C, considerando che il reattore sia isoterma:

$$Q = M_{SF} C_{p_{SF}} \Delta T \quad (13)$$

$$M_{SF} = \frac{Q}{C_{p_{SF}} \Delta T} \quad (14)$$

Dove M_{SF} è la portata di sali fusi, $C_{p_{SF}}$ è il calore specifico dei sali fusi e il ΔT è la differenza di temperatura tra ingresso e uscita dei sali fusi.

Ipotizzando che i sali fusi entrino a 550°C ed escano a 500°C, la portata di per alimentare il sistema è pari a 46 kg/s ovvero circa 9.5 volte la portata di etilbenzene trattato.

La costante cinetica della reazione (7) è data dalla seguente equazione di tipo Arrhenius [38-40]:

$$k = 1.177 \times 10^8 e^{\left(-\frac{21708}{T}\right)} \quad (15)$$

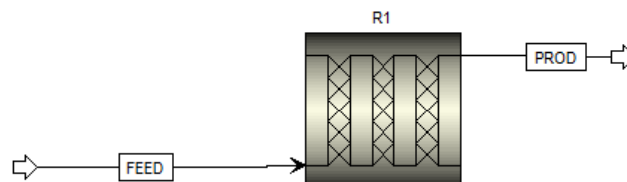


Figura 18. Simulazione su Aspen Plus V8.8

Aspen plus V8.8, è stato usato anche in questo caso per implementare parte della modellazione. Sono stati analizzati differenti scenari, riportati in Tabella 12 ed il Figura 19. È stato utilizzato il metodo NRTL (non-random two-liquid model) usando un modello di reattore plug-flow (Figura 18):

Tabella 12: scenari oggetto di analisi concettuale su Aspen Plus v8.8

T	Velocità lineare (m/s)	N _{tubi}	L	d (m)	PRODOTTI (kmol/hr)		ξ
					EB	STYR	
550	30	100	15	0.03	49.950	0.050	0.10
		500	15	0.01	49.972	0.028	0.09
		1000	15	0.01	49.956	0.044	0.09
		2000	15	0.01	49.956	0.044	0.09
	3	100	15	0.09	49.563	0.437	0.87
		500	15	0.04	49.564	0.436	0.87
		1000	15	0.03	49.564	0.436	0.87
		2000	15	0.02	49.564	0.436	0.87
	0.3	100	15	0.28	45.640	4.359	8.89
		500	15	0.13	45.302	4.698	9.40
		1000	15	0.09	45.497	4.503	9.01
		2000	15	0.06	45.997	4.000	9.01
	0.12	5000	15	0.06	39.993	10.007	20.01

La portata molare di etilbenzene è stata fissata pari a 50 kmol/h ed Il rapporto molare tra etilbenzene e vapore è stato fissato pari a 1.

La conversione ξ è stata calcolata come riportato nell'equazione:

$$\xi = \frac{F_{EB}^{in} - F_{EB}^{out}}{F_{EB}^{in}} \times 100 \tag{10}$$

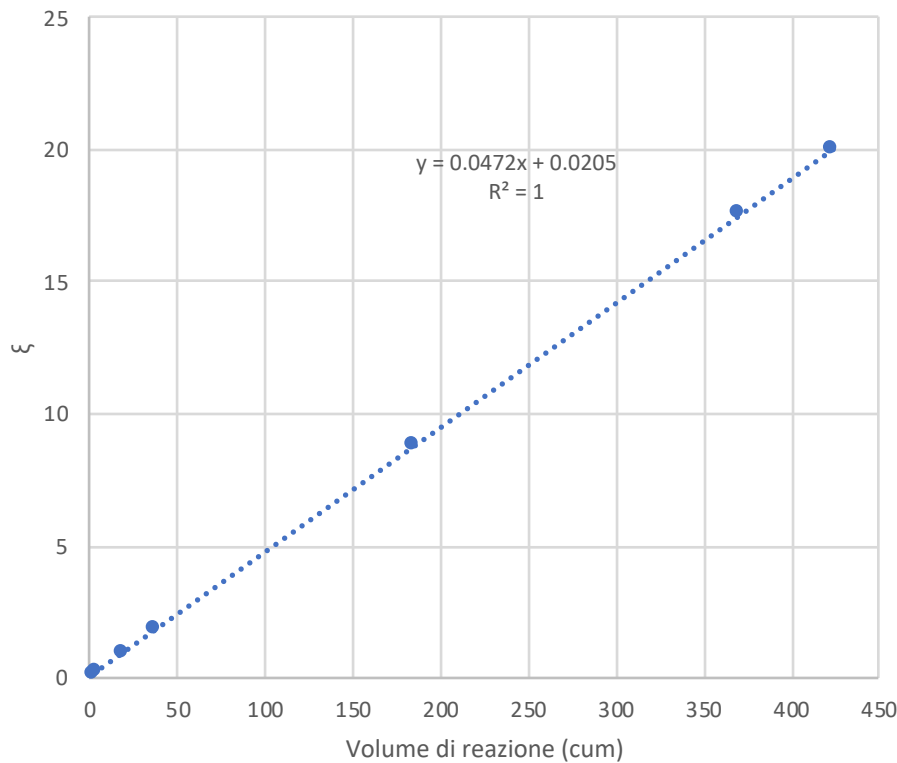


Figura 19. Andamento della conversione al variare del volume del reattore

3.4 Processo di termolisi del 1,2 dicloroetano

3.4.1 Specifiche tecniche ed analisi di carico termico

Il cloruro di vinile monomero (VCM) è uno dei composti vinilici con maggiore volume di produzione. Nel 2015 si stima ne siano state prodotte 40 milioni di tonnellate. Circa il 95% del VCM prodotto viene utilizzato per la produzione di poli(vinilcloruro), ossia il principale materiale plastico usato a livello mondiale, secondo solo al polietilene. È una commodity macromolecolare molto versatile utilizzata nella preparazione di materiali edili (tubazioni, tapparelle, infissi), nell'arredamento domestico, nell'imballaggio, in applicazioni medicali, e nel settore elettrico.

Ad oggi, il VCM viene prodotto mediante il processo di termolisi dell'1,2 dicloroetano (EDC) (eq. 16), che a sua volta è ottenuto mediante clorurazione diretta o ossiclorurazione (utilizzando l'HCl della eq. 16) dell'etilene.



La reazione di deidroclorurazione dell'EDC condotta in fase gassosa è la principale via industriale per la produzione di VCM. Quest'ultimo può essere ottenuto attraverso il processo di pirolisi puro o in presenza di catalizzatori. Il cracking termico puro (processo non catalizzato) è utilizzato dalla maggior parte dei produttori industriali di VCM (e.g. Dow Chemical, Ethyl, B. F. Goodrich, ICI, Mitsui Toatsu, Monsanto), in quanto è attualmente il processo più economico [42].

A livello industriale, la deidroclorurazione dell'EDC, reazione endotermica, è eseguita in forni di cracking a temperature comprese nell'intervallo tra 500 e 550°C ed una pressione operativa mantenuta a 2.0 -3.0 MPa, al fine di operare ad una densità della fase gassosa che permette ridurre il volume del reattore. La reazione di termolisi è un processo sotto controllo cinetico con tempi di residenza compresi tra 10 e 20 s che limitano la conversione per passaggio del EDC al 50-60%. Questo viene fatto al fine di limitare la formazione di

sottoprodotti, ottenendo rese di circa il 95-99%. La reazione di termolisi del EDC avviene attraverso un meccanismo a catena radicalico del primo ordine [43,44]

Uno schema del forno di pirolisi è riportato in figura 20. Il forno è costituito da una sezione convettiva, utilizzata per preriscaldare l'alimentazione (EDC al 98% di purezza) che è successivamente vaporizzata in uno scambiatore di calore esterno, e una sezione radiante, ove raggiunta la temperatura necessaria per le reazioni cracking, l'EDC è termicamente decomposto a VCM e HCl. Il processo di termolisi viene condotto all'interno di bobine (serpentine) posizionate nella zona radiante del forno, il quale è dotato da un insieme di bruciatori installati nella parete laterale del forno e alimentati principalmente con gas naturale [42].

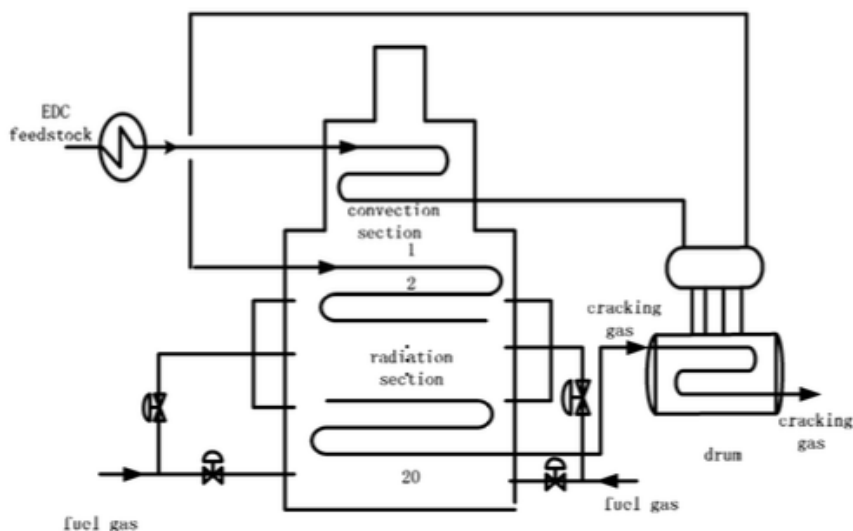
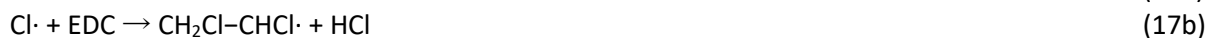
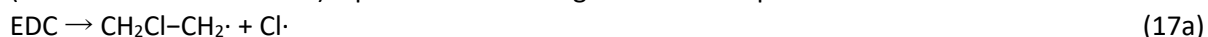


Figura 20. Schema semplificato del forno di cracking del processo di termolisi dell'EDC [45].

La pirolisi dell'EDC è basata su un meccanismo di reazione radicalico. Pertanto l'equazione 16 rappresenta solo un bilancio di massa globale e l'ipotesi più accreditata prevede che siano operanti una serie di reazioni di inizio in cui si formano radicali liberi (eq. 17), avviate dalla scissione omolitica del legame C-Cl [46]. L'intermedio radicalico generato dal dicloroetano viene stabilizzato mediante eliminazione di un radicale cloro, che propaga la reazione a catena. La terminazione dei radicali può avvenire per ricombinazione (reazione inversa all'inizio) o per interazione degli stessi con le pareti del reattore.



Inoltre, è ben noto in letteratura che la presenza di alcune sostanze nell'alimentazione di EDC, anche con concentrazioni misurabili in ppm, può accelerare le reazioni di cracking. Ciò consente di condurre il processo ad una temperatura più bassa consentendo condizioni meno severe nel forno. In questo contesto, poiché le specie radicaliche utilizzate sono importanti nella fase di propagazione della catena, diverse specie sono state utilizzate come iniziatori (e.g., cloro, tetraclorometano o esacloroetano, ossigeno, protossido di azoto e altri alogeni, come bromo e iodio) [47]. Diversi studi hanno dimostrato che il cloro agisce come iniziatore delle reazioni di pirolisi a causa del suo legame Cl-Cl relativamente debole, che consente la formazione di radicali Cl[•] a temperature molto più basse [48]. Dunque, nel caso del processo puramente termico le temperature del processo necessarie sono di circa 500-550°C, mentre la presenza di una quantità calibrata di un iniziatore, come il cloro, permette di condurre il processo a temperature più basse, comprese tra 400 e 450°C.

Tuttavia, va tenuto conto anche dell'effetto che queste sostanze hanno nella formazione dei sottoprodotti. Se l'iniziatore aggiunto aumenta la formazione di coke, ad esempio, qualsiasi aumento della produzione di VCM potrebbe essere compensato dall'aumento dei costi di manutenzione. Inoltre, va notato che con

l'aggiunta di cloro si formano quantità maggiori di sottoprodotti, che riducono la selettività a VCM e possono causare problemi nella separazione a valle.

Pertanto, le condizioni operative adottate anche in relazione alla possibilità di usare opportuni iniziatori, la tipologia di reattore ed il meccanismo di trasporto del calore prevalentemente convettivo, rendono il processo compatibile con l'alimentazione energetica con calore solare usando una architettura di processo simile a quella descritta per il processo di produzione di stirene che usi come fluido termovettore sali fusi a 500-550°C.

Nell'ambito del progetto, a seguito un accurato studio dei parametri operativi caratteristici del processo su scala industriale e sulla base delle informazioni riportate in letteratura, è stata investigato l'effetto della temperatura di reazione sul processo di termolisi dell'EDC al fine di studiare il possibile accoppiamento con tecnologie CST ed utilizzare i sali fusi come vettore energetico.

Il processo di produzione del VCM attraverso la reazione di termolisi del EDC condotta sfruttando un iniziatore, come il cloro, ha i presupposti per essere accoppiato ad impianti CST, in quanto, come precedentemente riportato, è possibile condurre il processo a temperature di circa 400°C.

Al fine di poter valutare il possibile accoppiamento con le tecnologie CST, è stato studiato l'effetto della temperatura sulla potenza termica necessaria per la reazione globale di produzione del VCM (eq. 16). Il calore assorbito dalla reazione di deidroclorurazione del EDC a VCM e HCl ad una data temperatura è stato stimato secondo l'equazione 8 e sfruttando le proprietà termodinamiche riportate in tabella X. La conversione ξ è stata fissata al 60 % di EDC ed è stata considerata un impianto di taglia media con una produzione di VCM di circa 0.4 Mton/annuo (0.2 kmol/s di EDC) [49]. Dunque, il carico termico necessario al processo è stato stimato dal bilancio energetico:

$$Q = M \xi \Delta H_{r(T)} \quad (18)$$

Dove M è la portata di EDC trattata, ξ è la conversione di EDC pari alla conversione target su scala industriale e $\Delta H_{r(T)}$ è il calore assorbito dalla reazione.

L'andamento del carico termico necessario al processo di termolisi al variare della temperatura è riportato in Figura 22. Di fatto, è stato dimostrato che la variazione della temperatura ha un effetto blando sulla potenza termica richiesta dal processo. Una diminuzione delle temperature di processo da 550°C a 400°C determina un incremento della potenza termica richiesta dal processo di circa lo 0.7%. Questo evidenzia la fattibilità di poter accoppiare il processo di termolisi dell'EDC con iniziatore accoppiato ad impianti CSP.

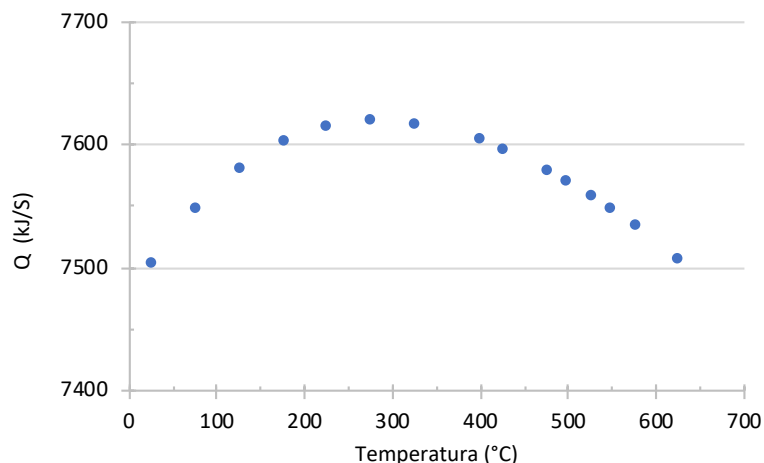


Figura 22. Effetto della temperatura sulla potenza termica richiesta dal processo di termolisi dell'EDC.

Tabella 13. Proprietà termodinamiche delle specie coinvolte nel processo di termolisi dell'EDC [50].

Name	ΔH_f^0	ΔS_f^0	a	b	c	d	e
CCl ₄	-22.886	74.108	8.474	58.493	-81.070	50.805	-11.669
CHCl ₃	-24.610	70.710	7.411	31.694	-8.597	-22.259	14.599
CH ₂ Cl ₂	-22.793	64.621	4.647	27.826	-4.402	-17.490	10.189
CH ₃ Cl	-19.971	56.012	4.605	14.448	16.291	-27.382	10.871
CH ₄	-17.874	44.495	1.547	34.709	-55.279	60.567	-24.307
C ₂ Cl ₄	-3.600	81.300	6.150	58.130	-50.900	17.520	0.000
C ₂ Cl ₆	-35.300	94.800	17.378	68.843	-64.868	20.629	0.000
C ₂ HCl ₃	0.950	75.000	4.150	58.130	-50.900	17.520	0.000
C ₂ HCl ₅	-35.300	90.000	13.580	68.370	-60.820	19.190	0.000
C ₂ H ₂	54.186	48.057	3.999	30.168	-32.100	18.031	-3.799
C ₂ H ₂ Cl ₂	8.000	68.800	2.150	57.130	-47.880	14.820	0.000
C ₂ H ₂ Cl ₄	-34.400	84.000	9.630	67.960	-57.030	17.520	0.000
C ₂ H ₃ Cl	5.000	63.100	1.419	48.080	-35.960	10.780	0.000
C ₂ H ₃ Cl ₃	-34.400	78.090	5.720	67.580	-53.950	16.620	0.000
C ₂ H ₄	12.551	52.415	-1.711	55.532	-67.299	55.313	-19.339
C ₂ H ₄ Cl ₂	-30.185	73.433	4.363	46.856	-5.491	-22.624	10.362
C ₂ H ₄ Cl ₂	-31.700	73.800	1.263	71.380	-60.380	21.150	0.000
C ₂ H ₅ Cl	-26.287	66.097	2.015	47.286	-7.624	-23.976	13.664
C ₂ H ₆	-20.008	54.772	2.905	30.772	11.480	-24.981	9.108
C ₃ H ₄ Cl ₂	-5.220	78.890	4.660	84.540	-75.130	25.940	0.000
C ₃ H ₅ Cl	-50.190	72.180	7.850	42.420	-13.960	-0.970	0.000
C ₃ H ₆	4.914	61.579	2.966	41.557	8.911	-33.145	14.216
C ₃ H ₆ Cl ₂	39.600	84.800	2.160	89.180	-65.250	19.990	0.000
C ₄ H ₄ Cl ₂	14.590	83.020	0.505	108.980	-101.060	35.790	0.000
C ₄ H ₅ Cl	17.450	76.720	5.180	71.940	-49.530	13.260	0.000
C ₄ H ₆	26.750	66.620	-0.403	81.650	-55.890	15.130	0.000
C ₄ H ₆ Cl ₄	-58.220	107.570	12.560	96.250	-67.240	20.300	0.000
C ₆ H ₆	121.740	69.622	-2.583	76.788	-7.237	-52.998	28.816
C ₆ H ₆	19.839	64.454	-6.232	93.801	-5.883	-64.800	34.133
Cl ₂	0.016	53.307	6.220	9.731	-13.785	8.894	-2.110
HCl	-22.036	44.660	7.000	0.060	-1.712	4.167	-1.959
H ₂	0.013	31.237	6.550	1.638	-1.617	-0.188	0.821
N ₂	0.000	45.800	7.550	-3.440	5.903	-2.184	0.000

Heat capacities are reported in terms of the following general regression:

$$C_p = a + b(T/1000) + c(T/1000)^2 + d(T/1000)^3 + e(T/1000)^4 \quad [\text{cal/mol/K}]$$

with temperatures in the range of 300–1500 K.

3.4.2 Verifica dell'adattabilità con le specifiche di funzionamento dell'impianto solare a concentrazione

La verifica analoga a quella condotta per verificare l'adattabilità del processo con tecnologie CSP nel caso della deidrogenazione dell'etilbenzene è stata condotta anche in questo caso.

Nota la potenza assorbita dal processo alle differenti temperature di reazione, è stata stimata la portata di sali fusi alimentata al reattore. In questo caso la strategia potrebbe essere quella di implementare un reattore a fascio tubiero e mantello. Questa portata è stata calcolata da un bilancio di energia lato fluido caldo (sali fusi) ed ipotizzando che il ΔT tra ingresso e uscita sia di 50°C, ed assicurare che il reattore funzioni in condizioni isoterme:

$$Q = M_{SF} C_{pSF} \Delta T \tag{19}$$

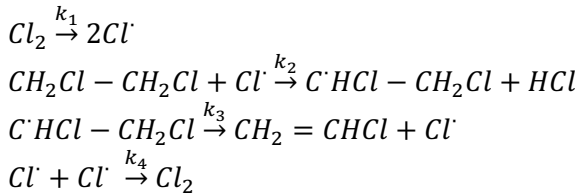
$$M_{SF} = \frac{Q}{C_{pSF} \Delta T} \tag{20}$$

Dove M_{SF} è la portata di sali fusi, C_{pSF} è il calore specifico dei sali fusi e il ΔT è la differenza di temperatura tra ingresso e uscita dei sali fusi. Per la stima della portata di sali fusi è stato assunto che i sali fusi entrino a 550°C ed escano a 500°C. Da tale analisi si evince che la portata di sali fusi necessaria è 5 volte la portata di EDC da trattare.

Al fine di valutare la adattabilità del processo di produzione di VCM da termolisi dell'EDC con le specifiche di funzionamento dell'impianto solare a concentrazione sarà opportuno studiare la cinetica del processo. Il sistema di reazione isoterma può essere considerato come un reattore con flusso a pistone. A causa della complessità e della molteplicità delle reazioni radicaliche coinvolte nel processo di cracking, l'espressione

della velocità di reazione è molto complessa. Molti meccanismi sono stati proposti per descrivere le reazioni di cracking. Questi meccanismi non riescono a prevedere la composizione dei sottoprodotti, tuttavia, la loro semplicità garantisce un tempo di calcolo ridotto, che può essere conveniente se l'obiettivo principale non è una modellazione rigorosa del lato del processo [44, 51-52].

Considerando il meccanismo di reazione della deidroclorurazione dell'EDC sfruttando un iniziatore, vari autori hanno concluso che lo stadio più probabile di una nucleazione di catena è la decomposizione termica dell'iniziatore [46]. Uno schema proposto per il meccanismo di deidroclorurazione di EDC con iniziatore è riportato a seguire:



Sulla base dello studio di letteratura, la velocità di reazione della deidroclorurazione di EDC in fase gassosa utilizzando cloro come iniziatore è descritta dalla seguente equazione cinetica 16 e mostra che la reazione è del primo ordine rispetto alla concentrazione di EDC e di ordine $\frac{1}{2}$ rispetto alla concentrazione di cloro [53-56].

$$r = k \times C_{Cl_2}^{0.5} \times C_{EDC} \quad (21)$$

ove k è la costante cinetica, C_{Cl_2} e C_{EDC} sono la concentrazione di cloro e di EDC, rispettivamente. La costante cinetica è stata stimata da diversi autori ed è data dalla seguente equazione di tipo Arrhenius[53,55]:

$$k = 1 \times 1 \times 10^3 \cdot \exp(-51000/RT) \text{ sec}^{-1} \quad (22)$$

$$k = 3.3 \cdot 10^3 \cdot \exp(-51800/RT) \text{ sec}^{-1} \quad (23)$$

4 Conclusioni

In questa linea di attività il Laboratorio di Tecnologie Chimiche ed Elettrochimiche dell'Università degli Studi di Palermo ha individuato ed esaminato tra tutti i casi industriali di rilevanza per il tessuto produttivo nazionale alcuni processi chimici endotermici come il processo di distillazione del petrolio, il processo di liquefazione idrotermica, il processo di deidrogenazione di etilbenzene per produrre stirene ed il processo di termolisi del 1,2 dicloroetano per la produzione di cloruro di vinile monomero (VCM).

Sono stati selezionati i parametri operativi ottimali per un accoppiamento sinergico con calore solare ed è stato stimato il carico termico dei processi selezionati per poter valutare le operazioni unitarie più significative per l'accoppiamento con impianti solari a concentrazione.

Inoltre i dati ottenuti dallo studio sul processo di liquefazione idrotermica di matrici organiche umide hanno messo in evidenza che la natura della biomassa utilizzata influenza sia la sostenibilità economica del processo che il carico termico da fornire (maggiore o minore grado di endotermicità).

I dati ottenuti nell'ambito di questa analisi, saranno utilizzati nella prosecuzione delle attività della LA 1.35 per definire le strategie di integrazione tra impianto solare e processo industriale.

5 Riferimenti bibliografici

1. Energy Information Administration (EIA), International Energy Outlook, 2016
<https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
2. M.K. Hubbert, Nuclear Energy and the Fossil Fuels, American Petroleum Institute, Drilling and Production Practices, Proc. Spring Meet., 1956.
3. International Energy Agency (IEA), World Energy Statistics 2016, online tables
www.iea.org/statistics/
4. Regulation (EU) 2021/1119 of the European Parliament and of the Council of 30 June 2021 establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulations (EC) No 401/2009 and (EU) 2018/1999 ('European Climate Law') https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action/law_it
5. P. Godfrey, ChemSystems in ECN Speciality Chemicals Supplement, Oct. 24, 1983.
6. H. Nohe, AIChE Symp. BASF (1979) 75, Series 185, 69.
7. V.O. Haynes, Energy use in petroleum refineries, ORNL/TM-5433,
<https://www.osti.gov/servlets/purl/7261027>
8. Raffineria di Milazzo (RAM), Bilancio di sostenibilità, 2019
9. Sonatrach raffineria italiana, Bilancio di sostenibilità 2019
10. Eni Rewind, Report di sostenibilità 2019
11. ExxonMobil Sustainability Report Highlights 2019
12. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)
13. WRA, Efficient operations of refineries in western and central Europe, Improving environmental procedures and energy production, Honeywell (1999).
14. Petroleum Refinery, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
15. VROM, Dutch notes on BAT for the mineral oil refineries/ Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM)- Directorate for Air and Energy-Raytheon Engineers and Constructors, 1999.
16. Canales, Comments from Spain TWG member to the first draft, 2000, 2
17. TWG, Comments from TWG to second draft of Refineries BREF, 2001.
18. J. Wang, J. O'Donnell, A.R. Brandt, Potential solar energy use in the global petroleum sector, Energy 118 (2017) 884e892.
19. Richard Turton [et al.], Analysis, synthesis, and design of chemical processes, 3rd ed.
20. Crude Tower Simulation – HYSYS v8.6
http://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/Crude_Tower_Simulation- HYSYS_v8.6.pdf.
21. A. A. Peterson, F. Vogel, R.P. Lachance, M. F., M.J. Antal, J.W. Tester Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, Energy & Environmental Science 1 (2008), 32-65
22. L. Qian, S. Wang, P.E. Savage, Applied Energy 260 (2020) 114312
23. G.Yoo, M.S. Park, J.W. Yang, M. Choi, Lipid content in microalgae determines the quality of biocrude and energy return on investment of hydrothermal liquefaction, Appl. Energy 156 (2015) 354–361.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.020>.
24. K. Kumar, S. Ghosh, I. Angelidaki, S.L. Holdt, D.B. Karakashev, M. Alvarado Morales, D. Das Recent developments on biofuels production from microalgae and macroalgae, Renew. Sustain. Energy Rev. 65 (2016), 235–249.
25. C. Hognon, F. Delrue, G. Boissonnet, Energetic and economic evaluation of Chlamydomonas reinhardtii hydrothermal liquefaction and pyrolysis through thermochemical models, Energy 93 (2015), 31–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.021>.
26. A. Giaconia, G. Caputo, A. Ienna, D. Mazzei, B. Schiavo, O. Scialdone, A. Galia, Biorefinery process for hydrothermal liquefaction of microalgae powered by concentrating solar plant: a conceptual study, Applied Energy (2017) 208, 1139-1149
27. <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-styrene-market-outlook-on-size-trends-and-2020-key-player-analysis-report-301006589.html>

28. Chemical and Engineering News. Facts and Figures for the Chemical Industry at a Glance. pp. 36-45. June 1989.
29. https://www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/exelus_case_study.pdf
30. Product Focus: Styrene. Chemical Week, May 15, 2002, p. 36.
31. Chemical Profile. Chemical Market Reporter, May 14, 2001, p. 37.
32. James, D. H.; Castor, W. M. Styrene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1994) Wiley-VCH
Wenham, Vol. A25, p. 329.
33. K. K. Kerby, US Patent 2, 370, 797, 1945.
34. Sundaram, K. M.; Sardina, H.; Fernandez-Baujin, J. M.; Hildreth, J. M., Styrene Plant Simulation and Optimization, Hydrocarbon Process (1991) 93.
35. M. Alexander, The Environmental Fate of Styrene, The SIRC Review (1990) 33-42
36. A. T. Kearney. Impact Analysis of the EPA Office of Drinking Water Proposal to Regulate Styrene, Styrene Information Research Center, 1989.
37. M.S. Park, V. P. Vislovskiy, J.S. Chang, Y.G. Shul, J.S. Yoo, S.E. Park, Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium–antimony oxide catalyst, Catalysis Today (2003) 87, 205-212.
38. J.G.P Sheel, C.M. Crowe, Simulation and optimization of existing ethylbenzene dehydrogenation reactor, The Canadian Journal of Chemical Engineering (1969) 47, 183-187.
39. D. H. Benjamin, F. R. Howard, In situ catalyst reactivation: used Ethylbenzene Dehydrogenation Catalyst with Agglomerated Potassium Promoter, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23 (1984) 187-196.
40. W. J. Lee, Ethylbenzene dehydrogenation into styrene: kinetic modeling and reactor simulation, Ph.D. Thesis (2001).
41. H. C. Short, and L. Bolton. New Styrene Process Pares Production Costs, Chemical Engineering (1985) 30-31
42. M. Rossberg et al., Chlorinated Hydrocarbons, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
43. D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. 1949, 148. Link
44. K. E. Howlett, The pyrolysis if 1,2–dichloroethane. Transactions of the Faraday society, (1952) 25, 25–34
45. C. Li, G. Hu, W. Zhong, W. Du, F. Qian, Coke Deposition Influence Based on a Run Length Simulation of a 1,2–Dichloroethane Cracker, Ind. Eng. Chem. Res. (2013) 52, 17501–17516.
46. Flid et al., Theoretical and Applied Aspects of 1,2-Dichloroethane Pyrolysis, J Thermodyn Catal (2017) 8, 3
47. E.-L. Dreher, T. R. Torkelson, and K. K. Beutel. Chloroethanes and Chloroethylenes, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co
48. A. G. Borsa, A. M. Herring, J. T. McKinnon, R. L. McCormick, and G. H. Ko. Coke and Byproduct Formation during 1,2–Dichloroethane Pyrolysis in a Laboratory Tubular Reactor, Ind. Eng. Chem. Res., (2001) 40, 2428–2436.
49. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/02/23/10196191/chemical-profile-europe-vcm/>
50. E. Ranzi , M. Dente , M. Rovaglio , T. Faravelli & S.B. Karra Pyrolysis And Chlorination Of Small Hydrocarbons, Chemical Engineering Communications (1992) 117, 17-39.
51. A. G. Borsa, A. M. Herring, J. T. McKinnon, R. L. McCormick, S. Yamamoto, Y. Teraoka, and Y. Natori. Characterization of Coke Formed in Vinyl Chloride Manufacture. Ind. Eng. Chem. Res. (1999) 35, 4259–4267.
52. G. F. Froment and K. B. Bischoff. Chemical Reactor Analysis and Design (1990) Wiley–VCH
53. T. Takahashi, T. Abe, U. Miyakosi, J Chem Soc Japan Ind Sect (1968) 71, 501.
54. Z.S. Smolyan, Study of the process of dichloroethane decomposition in the presence of initiators for the purpose of vinyl chloride formation, Proceedings of Higher Educational Institutions of the USSR Chemistry and Chemical Technology (1960) 3, 514-521.

55. D.H.R. Barton, The Kinetics of the Dehydrochlorination of Substituted Hydrocarbons. Part I. Induced Dehydrochlorination, J. Chem. Soc. (1949), 148.
56. D.H.R. Barton, K.E. Howlett, The Kinetics of the Dehydrochlorination of Substituted Hydrocarbons. Part II. The Mechanisms of the Thermal Decomposition of 1,2-Dichloroethane, J. Chem. Soc. (1949) 155.