

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione della volatilizzazione e ossidazione di carbone del Sulcis

T. Faravelli, E. Ranzi, A. Frassoldati, T. Maffei



Report RdS/2011/209

TITOLO: MODELLAZIONE DELLA VOLATILIZZAZIONE E OSSIDAZIONE DI CARBONE DEL SULCIS

Autori:

T. Faravelli, E. Ranzi, A. Frassoldati, T. Maffei (Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica Politecnico di Milano)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Indice

Elenco delle Figure	4
Elenco delle Tabelle.....	6
1. INTRODUZIONE.....	7
2. Modello di volatilizzazione del carbone	8
2.1. Modello di pirolisi del carbone CHO	9
2.1.1. Caratterizzazione della matrice carboniosa.....	9
2.1.2. Schema cinetico di pirolisi.....	11
2.2. Modello cinetico di volatilizzazione dell'azoto POLIMI	13
2.2.1. Caratterizzazione della matrice carboniosa.....	13
2.2.2. Schema cinetico di Pirolisi (N).....	14
2.3. Modello cinetico di volatilizzazione dello zolfo POLIMI	16
2.3.1. Caratterizzazione della matrice carboniosa.....	16
2.3.2. Schema cinetico di Pirolisi (S).....	18
3. Modello Complessivo	21
3.1. Composti azotati e solforati TAR.....	25
3.2. Composti azotati e solforati nel residuo solido	26
3.3. Confronto tra modello cinetico di Pirolisi CHO e modello cinetico N.....	28
3.4. Confronto tra modello cinetico di Pirolisi CHO e modello cinetico S.....	30
3.5. Confronto tra i tre modelli di pirolisi.....	31
4. MODELLI SEMPLIFICATI.....	32
4.1. Stima dei Parametri cinetici A e E_{att} specifici per ciascun carbone	33
4.2. Stima dei coefficienti stechiometrici specifici per ciascun carbone.....	36
4.2.1. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi CHO.	37
4.3. Stima dei coefficienti stechiometrici per le specie azotate e solforate.....	42
4.3.1. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi delle specie azotate.....	42
4.3.2. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi delle specie solforate.....	44
4.4. Meccanismo Cinetico <i>One Step</i> Complessivo.....	45
5. Conclusioni	53
Bibliografia	54

Elenco delle Figure

Figura 1: Meccanismo semplificato del processo di devolatilizzazione. Il pedice 'x' si riferisce al generico schema cinetico di pirolisi.

Figura 2: Caratterizzazione triangolare (a) e struttura e composizione dei carboni di riferimento (b)

Figura 3: Dispersione dei dati sperimentali relativi allo zolfo inorganico e alla pirite [11-22].

Figura 4: Specie solforate organiche

Figura 5: Distribuzione cumulate dei composti solforici organici: I quadrati indicano lo zolfo aromatico mentre i triangoli indicano la somma di zolfo aromatico e tiofenico [14, 15, 22, 29].

Figura 6: Procedura per la determinazione della composizione della frazione gas, tar e char di un generico carbone.

Figura 7: Rilascio dei maggiori prodotti gassosi dalla pirolisi del carbone Illinois #6 condotta a 30 K/min.

Figura 8: Confronto tra la caratterizzazione standard e quella modificata per il carbone Illinois #6 in condizioni di bassa velocità di riscaldamento.

Figura 9: Confronto tra la caratterizzazione standard e quella modificata per il carbone Illinois #6 in condizioni di alta velocità di riscaldamento.

Figura 10: Possibili composti di riferimento per le specie TAR, azotate (a) e solforate (b)

Figura 11: Confronto tra i composti TAR totali ed i composti TAR solforati ed azotati.

Figura 12: Confronto tra l'evoluzione del residuo solido per i tre modelli cinetici in funzione del tempo in condizioni di bassa velocità di riscaldamento (a) ed in condizioni di alta velocità di riscaldamento (b).

Figura 13: Confronto tra la frazione azotata rilasciata e la frazione totale rilasciata a differenti temperature di pirolisi.

Figura 14: Evoluzione della frazione massiva di azoto nel char residuo in funzione della temperatura di pirolisi [35-39].

Figura 15: Confronto tra la predizione del modello S e l'informazione sperimentale S a due differenti velocità di riscaldamento (20 °C/min e 100 °C/min). La linea tratteggiata rappresenta la predizione del modello CHO nelle medesime condizioni operative.

Figura 16: Processo di regressione

Figura 17: Fattore di Frequenza (a) ed Energia di Attivazione (b) in funzione della percentuale di carbonio

Figura 18: Distribuzione delle specie gassose previste dallo schema dettagliato a 1200 K in funzione del tenore di carbonio nel carbone di partenza.

Figura 19: Distribuzione delle specie azotate nella fase solida, tar e gas in funzione della percentuale massiva di carbonio del carbone di partenza.

Figura 20: Distribuzione delle specie solforate nella fase solida, tar e gas in funzione della percentuale massiva di carbonio del carbone di partenza.

Figura 21: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Yallourn (lignitico) a due differenti temperature (1500 e 1800 K) .

Figura 22: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Liddel (Bituminoso) a due differenti temperature (1500 e 1800 K) .

Figura 23: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Hongay (Antracitico) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).

Figura 24: Confronto tra la predizione del modello azotato dettagliato e quello One Step per i diversi carboni a due differenti temperature (1400 e 1700 K).

Figura 25: Confronto tra la predizione del modello solfoato dettagliato e quello One Step per i diversi carboni a due differenti temperature (1400 e 1700 K).

Elenco delle Tabelle

Tabella 1: Modello cinetico multi-step di devolatilizzazione.

Tabella 2: Meccanismo cinetico di pirolisi delle specie azotate

Tabella 3: Modello cinetico multi-step di rilascio di composti solforati.

Tabella 4: Composizione elementare del carbone analizzato (% w)

Tabella 5: Nuova composizione con chiusura della percentuale massiva a 100

Tabella 6: Ripartizione nei composti di riferimento azotati e solforati per i carboni indagati

Tabella 7: Ripartizione di “S” e “N” nei composti gassosi

Tabella 8: Confronto tra la composizione normalizzata standard e quella nuova.

Tabella 9: Ripartizione di “S” e “N” nei composti gassosi

Tabella 10: Confronto tra la composizione normalizzata standard e quella nuova.

Tabella 11: Composizione elementare dai carboni analizzati da Nomura et al. [34]

Tabella 12: Composizione elementare dai carboni analizzati

Tabella 13: Composizione elementare dai carboni analizzati del carbone Ermelo

Tabella 14: Composizione elementare dai carboni analizzati del carbone Bituminoso

Tabella 15: Condizioni operative, informazione sperimentale e predizione del corrispondente modello.

Tabella 16: Elenco dei carboni analizzati, ripartizione nei carboni di riferimento, fattore di frequenza ed energia di attivazione ottenuti dal processo di regressione.

Tabella 17: Schema cinetico dettagliato di alta temperatura

Tabella 18: Ripartizione delle principali specie rilasciate durante la decomposizione di alta temperatura

Tabella 19: Ripartizione delle principali specie rilasciate durante la decomposizione di alta temperatura, considerando la specie $\text{CH}_3\text{O} = 0.5 \text{ CO} + 0.5 \text{ H}_2\text{O} + 0.5 \text{ CH}_4$.

Tabella 20: Ripartizione della frazione di azoto nei composti azotati di riferimento.

Tabella 21: Ripartizione della frazione di zolfo nei composti solforati di riferimento.

Tabella 22: Coefficienti stechiometrici nella reazione One Step

1. INTRODUZIONE

L'attività del terzo anno si è incentrata su due aspetti fondamentali. Da un lato arrivare alla definizione di un unico modello cinetico in grado di simulare la volatilizzazione del carbone, attraverso la perdita in peso, la formazione del char e il rilascio dei prodotti in fase gassosa. A tale scopo si è partiti da un meccanismo di volatilizzazione del carbone messo a punto al Politecnico di Milano e si sono inglobati in questo i modelli precedentemente sviluppati e riguardanti il rilascio di specie azotate e solforate.

L'altra attività condotta ha riguardato lo sviluppo di un modello estremamente semplificato a tre *steps* in grado di essere utilizzato all'interno di codici di fluidodinamica computazionale. Tale modello semplificato ha ovviamente valenza ridotta e si applica specificatamente a un carbone e non può essere esteso a carboni diversi. La derivazione di tale modello si basa sui risultati del sistema complesso, ricavando attraverso processi di semplificazione una formulazione estremamente ridotta, come detto, di validità parziale, ma in grado di cogliere gli elementi di interesse primario. Il confronto con i risultati del modello completo hanno confermato la validità dell'approccio.

2. Modello di volatilizzazione del carbone

Come anticipato, l'attività di ricerca ha come obiettivo la realizzazione di un modello cinetico dettagliato di pirolisi di carbone, in grado di descrivere il comportamento di tutte le componenti organiche e inorganiche della matrice carboniosa, in termini di C, H, O, N e S. In particolare l'attività si basa sul lavoro precedentemente sviluppato per la definizione di 3 differenti schemi cinetici di pirolisi:

1. Modello cinetico di pirolisi CHO.
2. Modello cinetico di rilascio di composti azotati N.
3. Modello cinetico di rilascio di composti solforati S.

Per completezza verranno illustrate le principali caratteristiche di ciascun modello di pirolisi. I modelli cinetici proposti caratterizzano il processo pirolitico a due differenti livelli:

1. descrizione della matrice carboniosa
2. descrizione del processo reattivo

La descrizione della matrice solida avverrà con criteri differenti a seconda del processo pirolitico considerato (C, H, O piuttosto che N o S).

Per quanto concerne il meccanismo cinetico, i diversi modelli sono costituiti dalla medesime famiglie di reazione. In particolare sono presenti reazioni sia di bassa temperatura sia di alta temperatura, suddivise in reazioni di:

- decomposizione del carbone a bassa temperatura, a dare prodotti in fase condensata (metaplasto)
- decomposizione del carbone ad alta temperatura, a dare prodotti in fase gas
- reazioni di cross-linking o di reticolazione
- reazioni di rilascio dei prodotti intrappolati nella fase metaplasto
- reazioni di annealing

L'utilizzo nello schema di reazioni di bassa e di alta temperatura trova il suo riscontro sperimentale nel lavoro di Porada [1]. Durante la pirolisi del carbone, il rilascio di gas leggeri risulta diverso a seconda della velocità di riscaldamento e della temperatura: meccanismi cinetici di bassa e di alta temperatura permettono di spiegare le differenti fenomenologie di rilascio dei gas leggeri.

La figura 1 riporta in maniera schematica i principali stadi del processo di devolatilizzazione.

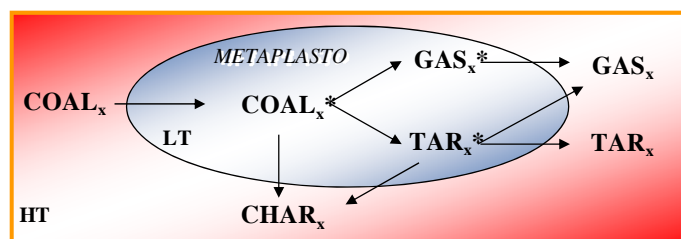


Figura 1: Meccanismo semplificato del processo di devolatilizzazione. Il pedice 'x' si riferisce al generico schema cinetico di pirolisi.

In condizioni di bassa velocità di riscaldamento, il carbone non ha energia sufficiente per liberare in fase gas i prodotti di decomposizione (GAS e TAR), i quali rimarranno “intrappolati” in una fase denominata metaplasto. Solo in un secondo momento, quando la temperatura sarà sufficiente elevata, i prodotti “intrappolati” avranno energia sufficiente per essere rilasciati in fase gas, con formazione di prodotti gassosi (GAS) e prodotti “tar”, cioè specie ad alto peso molecolare che nelle condizioni di pirolisi si trovano in fase gas, ma nelle condizioni normali, temperatura e pressione ambiente, si trovano in fase liquida. In queste condizioni, le macromolecole intrappolate nel metaplasto (TAR*) possono interagire con i frammenti solidi attraverso reazioni di cross-linking, favorendo la formazione del residuo solido (CHAR) accompagnata dal rilascio di altri prodotti gassosi. In condizioni di alta velocità di riscaldamento, la temperatura è sufficientemente elevata da permettere ai prodotti di decomposizione (GAS e TAR) di non rimanere intrappolati nelle fase metaplasto, ma di essere rilasciati direttamente in fase gas, riducendo così significativamente le reazioni di cross-linking.

2.1. Modello di pirolisi del carbone CHO

2.1.1. Caratterizzazione della matrice carboniosa

Il carbone presenta una struttura molto complessa, costituita da un insieme di cluster aromatici connessi da ponti, catene laterali e gruppi perimetrali. Sia la struttura della matrice sia la composizione, variano significativamente a seconda della natura del carbone. Sulla base della frazione volatile rilasciata o in maniera del tutto connessa, sulla base del contenuto di carbonio da (*dry ash free*) nel carbone di partenza, è possibile definire la natura o rango del carbone:

- carboni a basso rango (lignitici, C < 72% wt): contengono elevati tenori di ossigeno, cluster aromatici di dimensioni ridotte e lunghe catene alifatiche. La frazione volatile è superiore al 40-45% wt.
- carboni ad alto rango (antracitici, C > 88 % w): hanno un contenuto di ossigeno inferiore, le catene diventano più corte e di più difficile rottura mentre le isole aromatiche

gradualmente crescono portandosi verso una struttura grafica. La frazione volatile è inferiore al 13 % wt.

- carboni a rango intermedio (bituminosi, $72\% < C < 88\%$): presentano caratteristiche intermedie tra le due classi sopra illustrate. Hanno una frazione volatile compresa tra 13% e 40 % wt.

La figura 2a mette in evidenza la variabilità di composizione C-H (%wt) di un insieme di carboni analizzati. In particolare si osserva come è possibile racchiudere tale insieme in un opportuno triangolo. La definizione dei vertici del triangolo, in termini di composti di riferimento (figura 2a), sta alla base della caratterizzazione utilizzata per descrivere la matrice carboniosa di un qualsiasi carbone. I composti di riferimento scelti sono:

- CHAR_C , corrispondete a carbonio puro;
- COAL_3 , ad alto tenore di ossigeno, la cui formula bruta è $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$;
- COAL_1 , privo di ossigeno e ricco di idrogeno, la cui formula bruta è $\text{C}_{12}\text{H}_{11}$ (considerato una miscela al 50% molare di $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ e $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$)

Un terzo carbone di riferimento (COAL_2), al centro del triangolo, è stato scelto al fine di una caratterizzazione più efficace, in quanto la composizione della maggior parte dei carboni si raccoglie proprio intorno a questo.

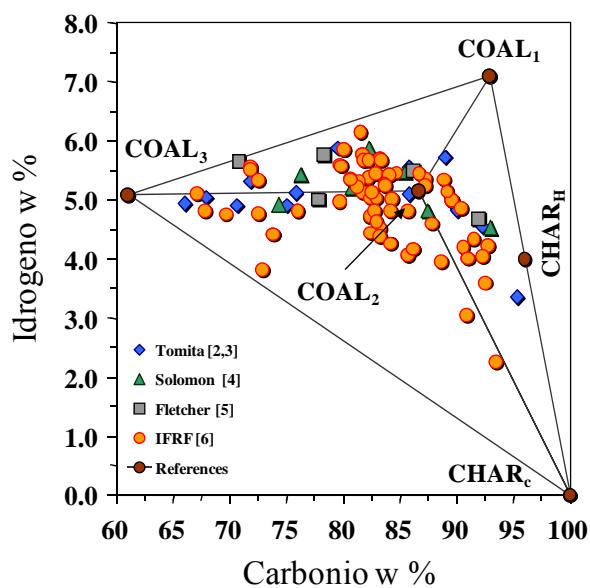
- COAL_2 , appartenente alla classe dei bituminosi. La relativa formula bruta è: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$.

La struttura dei carboni di riferimento, riportata in figura 2b, è puramente di riferimento.

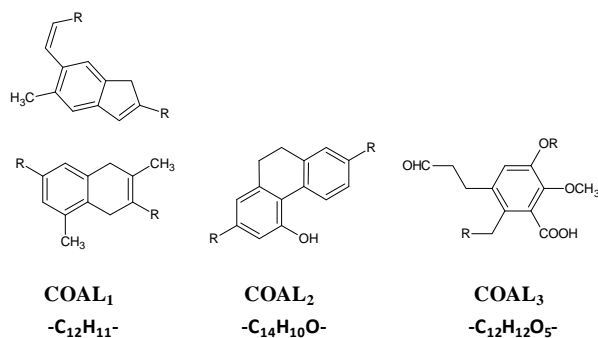
Il triangolo principale del diagramma C/H di figura 2a viene suddiviso in tre sotto-triangoli:

- triangolo $\text{CHAR}_C\text{-COAL}_3\text{-COAL}_2$ tipico dei carboni ad alto contenuto di ossigeno;
- triangolo $\text{CHAR}_C\text{-COAL}_2\text{-COAL}_1$ tipico dei carboni ad alto rango;
- triangolo $\text{COAL}_3\text{-COAL}_2\text{-COAL}_1$ tipico dei carboni ad alto contenuto di idrogeno.

La caratterizzazione del carbone viene effettuata sulla base della sola composizione elementare C, H, O normalizzata (cioè DAF e priva di N e S). Il generico carbone è considerato essere una combinazione lineare di tre carboni di riferimento che costituiscono i vertici del più piccolo triangolo, nel campo delle composizioni massive (H-C), nel quale cade il carbone analizzato. La ripartizione dei carboni di riferimento è ottenuta nel rispetto dei bilanci atomici C, H ed O.



(a)



(b)

Figura 2: Caratterizzazione triangolare (a) e struttura e composizione dei carboni di riferimento (b)

2.1.2 Schema cinetico di pirolisi

Ogni carbone di riferimento evolve secondo il proprio sottomodulo cinetico ed il processo di volatilizzazione complessivo è ottenuto come semplice combinazione lineare della pirolisi dei singoli carboni di riferimento. Complessivamente il modello è costituito da 32 specie chimiche coinvolte in 31 reazioni. Come detto, a bassa temperatura i carboni di riferimento decompongono formando una fase solida, char e delle specie volatili tar* e gas* presenti in fase condensata (metasplasto), con un'energia di attivazione apparente compresa tra 33000-40000 cal/mol. Il tar* in fase condensata può evolvere con una sua cinetica liberando tar oppure reagire con la specie solida CHAR_H attraverso reazioni di cross-linking e di reticolazione, a favore di un incremento char residuo ed il rilascio di gas leggeri. I gas*, ancora in questa fase, evolvono secondo una propria cinetica liberandosi in fase gas.

Ad alte temperature i carboni di riferimento decompongono rapidamente senza passare attraverso la fase condensata, formando direttamente gas, tar e char. Le reazioni di alta temperatura presentano una energia di attivazione compresa tra 65000-70000 cal/mol. A dimostrazione del diverso comportamento dei carboni di riferimento, la temperatura di transizione tra le reazioni di bassa ed alta temperatura passa dagli 800 °C per il COAL_3 e COAL_2 ai 1200 °C del COAL_1 , in accordo con la crescente aromaticità delle strutture di riferimento che implica una minor reattività.

Le informazioni presenti in letteratura evidenziano come le principali specie rilasciate in fase gas siano: H₂, miscele idrocarburiche di C₂₋₅, BTX (benzene, toluene, xilene), gas ossigenati inorganici, ovvero CO, CO₂, H₂O, gas ossigenati organici come la formaldeide e metanolo. Molte delle specie gassose sopra citate non vengono direttamente considerate nello schema cinetico della pirolisi, ma sono rilasciate attraverso specie lumped:

- le miscele idrocarburiche C₂-C₅ sono state raggruppate in un singolo pseudo - componente con formula equivalente -CH₂- (l'etilene costituisce circa il 15-20 % wt della miscela);
- gas ossigenati organici, metanolo e formaldeide, costituiscono una miscela equimolare, indicata all'interno dello schema come pseudo - composto Ox_C.
- composti aromatici principali: benzene, toluene e xilene, raggruppati in un unico pseudo componente, indicato con BTX all'interno dello schema cinetico e di formula equivalente C_{6.5}H₇ (ripartizione molare secondo i rapporti: B:T:X = 6:3:1)

In tabella 1 viene riportato lo schema cinetico proposto.

Tabella 1: Modello cinetico multi-step di devolatilizzazione.

		A ^(*)	E _{ATT} ^(*)
COAL1 (-C ₁₂ H ₁₂ -)			
1	COAL ₁ → 5. CHAR _H + .1 CHAR _C + .2 H ₂ + .9 CH ₄ + 1. C ₂₋₅ *	2.0x10 ⁸	40000
2	COAL ₁ → TAR ₁ *	1.0x10 ⁸	40000
3	COAL ₁ → 5. CHAR _H + .25 CHAR _C + .5 H ₂ + .75 CH ₄ + 1. C ₂₋₅	1.0x10 ¹⁴	75000
4	COAL ₁ → TAR ₁ *	1.0x10 ¹⁴	75000
5	TAR ₁ * → TAR ₁	2.5x10 ¹²	50000
6	TAR ₁ * + CHAR _H → 5.3 CHAR _H + 3. CHAR _C + 2.55 H ₂ + .4 CH ₄	2.5x10 ⁷	32500
7	TAR ₁ * + CHAR _C → 4.3 CHAR _H + 4. CHAR _C + 2.55 H ₂ + .4 CH ₄	2.5x10 ⁷	32500
COAL2 (-C ₁₄ H ₁₀ O-)			
8	COAL ₂ → 2. CHAR _C + 3.94 CHAR _H + .25 COAL ₁ + .04 BTX* + .31 CH ₄ * + .11 C ₂₋₅ * + .11 {COH ₂ }* + .15 CO ₂ * + .41 H ₂ O* + .18 CO* + .265 H ₂	6.0x10 ¹⁰	36000
9	COAL ₂ → 0.61 CHAR _C + 4.33 CHAR _H + .21 COAL ₁ + .16 BTX* + .27 CH ₄ + .7 CO + .1 H ₂ O + .2 {COH ₂ }* + .28 H ₂	4.0x10 ¹⁸	63000
10	COAL ₂ → TAR ₂ *	5.0x10 ¹⁰	36000
11	COAL ₂ → TAR ₂	4.0x10 ¹⁷	63000
12	TAR ₂ * → TAR ₂	2.4 x10 ⁹	39000
13	TAR ₂ * + CHAR _H → 1.5 CHAR _C + 7. CHAR _H + 1. H ₂ O* + .5 CH ₄	4.5 x10 ⁹	30000

COAL3 (-C ₁₂ H ₁₂ O ₅ -)			
	COAL ₃ → 2.73 CHAR _C + 1.8 CHAR _H + .22 COAL ₁ + .08 BTX*		
14	+ .2 O _x -C + .1 CH ₄ * + .11 C ₂₋₅ * + .2 H ₂ + .6 {COH ₂ }* + 2.2 H ₂ O* + .1 CO ₂ + .4 CO ₂ * + 1. CO*	2.0x10 ¹⁰	33000
15	COAL ₃ → COAL ₃ *	5.0x10 ¹⁸	61000
	COAL ₃ * → 1.5 CHAR _H + .82 CHAR _C + 2.08 CO + .25 O _x -C		
16	+ .14 CH ₄ + .7 C ₂₋₅ + .5 CO ₂ + .47 {COH ₂ }* + .16 BTX* + .25 COAL ₁ + 1.2 H ₂ O + .29 H ₂	1.2x10 ⁸	30000
17	COAL ₃ → TAR ₃ * + CO ₂ * + H ₂ O	1.6x10 ⁹	33000
18	COAL ₃ → TAR ₃ + CO ₂ + H ₂ O	2.0x10 ¹⁸	61000
19	TAR ₃ * → TAR ₃	5.0x10 ⁹	32500
	TAR ₃ * + CHAR _H → 4 CHAR _H + 2.5 CHAR _C + .2 CH ₄ * + 2 {COH ₂ }* + .8 H ₂ + .3 C ₂₋₅		
20		1.4x10 ⁸	30000
21	TAR ₁ * → TAR ₁	2.5x10 ¹²	50000
22	TAR ₂ * → TAR ₂	2.4x10 ⁹	39000
23	TAR ₃ * → TAR ₃	5.0x10 ⁹	32500
	CO ₂ * → CO ₂ (LT)	1.0x10 ²	18000
24	CO ₂ * → CO ₂ (HT)	1.0x10 ^{11.7}	65000
25	CO* → CO	1.0x10 ^{2.5}	20000
26	COH ₂ * → CO* + H ₂	2.4x10 ⁹	39000
	H ₂ O* → H ₂ O (LT)	1.0x10 ³	18000
27	H ₂ O* → H ₂ O (HT)	1.0x10 ^{13.7}	60000
28	BTX* → BTX	1.0x10 ^{12.6}	48000
29	CH ₄ * → CH ₄	1.0x10 ³	17000
30	C ₂₋₅ * → C ₂₋₅	1.0x10 ³	17000
31	CHAR _H → CHAR _C + 0.5H ₂	1.0x10 ¹²	80000

(*) k = A exp (-E_{ATT}/RT) (Units are kcal, kmol, m, K, s)

2.2. Modello cinetico di volatilizzazione dell'azoto POLIMI

2.2.1 Caratterizzazione della matrice carboniosa

Molte evidenze sperimentali [7-10], consentono di osservare un analogo comportamento tra la frazione azotata rilasciata e la frazione totale rilasciata. In altri termini il rilascio delle specie azotate risente maggiormente della natura intrinseca del carbone ed in misura decisamente minore dell'azoto stesso.

Alla luce di queste osservazioni è possibile caratterizzare il comportamento pirolitico sulla base di quattro specie chiave di riferimento, di composizione e reattività differente. Le specie chiave in questione sono state proposte in stretta analogia alle specie chiave caratterizzanti la matrice carboniosa.

In questa fase, il modello cinetico di volatilizzazione di specie azotate prescinde dalla natura e dalla struttura dei composti di riferimento, con l'obiettivo di permettere la stima delle selettività dei composti azotati in un ampio range di condizioni operative e di rango.

2.2.2 Schema cinetico di Pirolisi (N)

Il modello cinetico proposto è un modello *multi-step*, privo di cinetiche ad energia distribuita e/o coefficienti stechiometrici variabili a seconda della natura del carbone. La relativa semplicità del modello, costituito da reazioni in serie ed in parallelo, lo rende facilmente accoppiabile a modelli fluidodinamici dettagliati di processi di combustione e di gassificazione.

Ogni specie di riferimento evolve secondo il proprio sottomodello cinetico ed il processo di volatilizzazione complessivo è ottenuto come semplice combinazione massiva della pirolisi dei singoli composti di riferimento.

Il modello cinetico proposto si poggia sulle stesse famiglie di reazione del modello cinetico di devolatilizzazione riportato nella sezione 2.1 e si articola in meccanismi analoghi.

In condizioni di bassa velocità di riscaldamento, le specie di riferimento, chiamate COAL-N₁, COAL-N₂, COAL-N₃ e COAL-N_{char}, strettamente connesse alle specie chiave COAL₁, COAL₂, COAL₃, CHAR_C, sono incluse all'interno di una fase denominata metaplasto, simile ad una fase condensata. Pseudo-specie, che sono i precursori delle specie volatili, (indicate nello schema cinetico con '*': NH₃^{*}, HCN^{*}, N_{TAR}^{*}) sono il risultato della decomposizione di bassa temperatura delle specie di riferimento. In queste condizioni la temperatura non è sufficiente a garantire un rilascio diretto in fase gas, e le specie rimangono così intrappolate nelle fase metaplasto, pronte per essere rilasciate come specie gassose o come specie tar (NH₃, HCN, N_{TAR}) solo quando la temperatura sarà sufficientemente elevata.

L'energia di attivazione del processo di decomposizione di bassa temperatura è dell'ordine di 33-40 kcal/mol. In condizioni di bassa temperatura, le specie tar ancora intrappolate nella fase metaplasto possono reagire con i frammenti solidi della matrice carboniosa, N_{CHAR}, dando luogo a meccanismi cinetici di polimerizzazione e di reticolazione che prendono il nome di reazioni di cross-linking. Il risultato è un minor rilascio di specie N_{TAR} ed un incremento dell'azoto contenuto sia nella matrice solida sia in fase gas.

In condizioni di alta temperatura, le specie azotate decompongono direttamente in fase gas e tar, senza passare attraverso la fase metaplasto. L'energia di attivazione delle reazioni di alta temperatura è compresa tra 61-75 kcal/mol. In condizioni di alta velocità di riscaldamento, il diretto rilascio di N_{TAR} domina sulle reazioni di reticolazione e di cross-linking.

I parametri cinetici delle reazioni che contemplano le specie N_{TAR} sono presi direttamente dallo schema cinetico riportato nella sezione 2.1. L'ipotesi di base di questa assunzione è che le specie azotate evolvono principalmente attraverso i meccanismi cinetici del sistema CHO. In altre parole, l'azoto tar si libera, statisticamente, a causa della rottura di legami C-C e non di legami C-N. Il modello cinetico proposto, a differenza di quelli presenti in letteratura, come il CPD o il FLASHCHAIN, contempla anche la formazione di NH_3 . In tabella 2 viene riportato lo schema cinetico proposto, costituito da 17 reazioni e 10 specie.

Tabella 2: Meccanismo cinetico multi-step di pirolisi delle specie azotate

	Meccanismo Cinetico	A ^(*)	E _{ATT} ^(*)
1	COAL-N ₁ → 0.1 NH ₃ [*] + 0.05 HCN [*] + 0.85 N _{CHAR}	9.0×10 ⁷	40000
2	COAL-N ₁ → N _{TAR} [*]	1.0×10 ⁸	40000
3	COAL-N ₁ → 0.05 NH ₃ + 0.3 HCN + 0.65 N _{CHAR}	1.6×10 ¹⁵	75000
4	COAL-N ₁ → N _{TAR}	1.0×10 ¹⁴	75000
5	COAL-N ₂ → 0.15 NH ₃ [*] + 0.03 HCN [*] + 0.82 N _{CHAR}	7.6×10 ¹⁰	36000
6	COAL-N ₂ → N _{TAR} [*]	5.0×10 ¹⁰	36000
7	COAL-N ₂ → 0.15 NH ₃ + 0.3 HCN + 0.55 N _{CHAR}	3.0×10 ¹⁷	63000
8	COAL-N ₂ → N _{TAR}	4.0×10 ¹⁷	63000
9	COAL-N ₃ → 0.15 NH ₃ [*] + 0.15 HCN [*] + 0.7 N _{CHAR}	4.0×10 ¹⁰	33000
10	COAL-N ₃ → N _{TAR} [*]	1.6×10 ⁹	33000
11	COAL-N ₃ → 0.15 NH ₃ + 0.1 HCN + 0.75 N _{CHAR}	5.0×10 ¹⁸	61000
12	COAL-N ₃ → N _{TAR}	2.0×10 ¹⁸	61000
13	N _{CHAR} + N _{TAR} → 0.05 NH ₃ + 0.1 HCN + 1.85 N _{CHAR}	2.1×10 ⁶	32500
14	N _{TAR} [*] → N _{TAR}	3.0×10 ⁸	32500
15	NH ₃ [*] → NH ₃	1.0×10 ³	23000
16	HCN [*] → HCN	4.0×10 ²	23000
17	N _{CHAR} → CHAR _C +HCN	2×10 ⁹	80000

(*) $k = A \exp(-E_{ATT}/RT)$ (Units are kcal, kmol, m, K, s)

2.3. Modello cinetico di volatilizzazione dello zolfo POLIMI

2.3.1. Caratterizzazione della matrice carboniosa

Il modello cinetico di desolfurazione richiede l'identificazione delle quantità relative delle specie solforate organiche ed inorganiche presenti nel carbone.

Lo zolfo di natura inorganica non è direttamente legato alla matrice carboniosa ma è “intrappolato” al suo interno. Lo zolfo inorganico, variabile tra 0.3 - 4 % su base dry, è costituito principalmente da pirite, marcansite, solfati di calcio, ferro e bario. In particolare la frazione massiva di questi ultimi è circa un decimo della frazione inorganica totale.

Figura 3 mette in evidenza la linearità del legame tra lo zolfo inorganico e lo zolfo piritico nei confronti dello zolfo totale presente nel carbone su base dry [11-22].

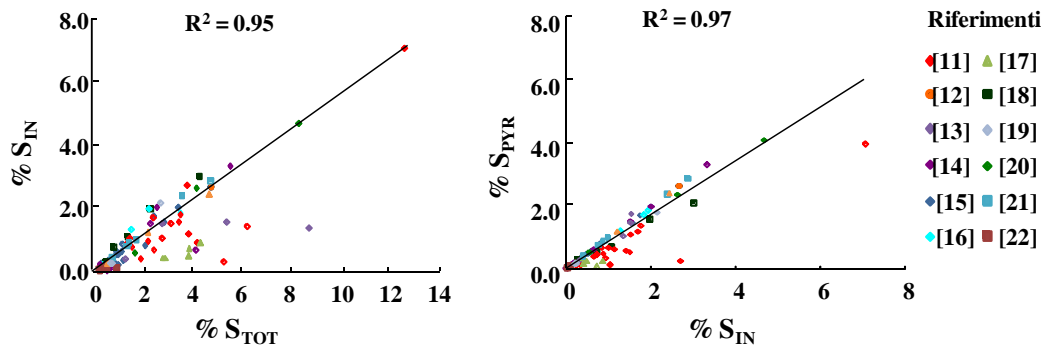


Figura 3: Dispersione dei dati sperimentali relativi allo zolfo inorganico e alla pirite [11-22].

Di seguito sono riportate le relazioni lineari tra le specie appena indicate:

$$S_{IN} = 0.54 \times S_{TOT} \quad (3)$$

$$S_{PYR} = 0.49 \times S_{TOT} \quad (4)$$

$$S_S = 0.05 \times S_{TOT} \quad (5)$$

dove S_{TOT} è lo zolfo totale presente nel carbone.

Padgett et al. [22] hanno osservato un trend simile per lo zolfo piritico nel carbone Lower Block. La presenza di un'ampia dispersione e di valori aberranti in figura 4 può essere parzialmente spiegata dalla mancanza di omogeneità del sistema. Diversi lavori mostrano come il tenore di zolfo nel carbone può variare a seconda della profondità da cui viene prelevato il campione dal deposito carbonioso [24-26].

La frazione di zolfo organico è costituita da strutture carboniose contenute atomi di zolfo. E' possibile identificare tre principale famiglie di composti solforati organici, di differente reattività: [22, 27-30]:

- zolfo presente in catene alifatiche: sulfidi alifatici e ciclici, tioli, disolfidi, mercaptani
- zolfo in strutture aromatiche: sulfidi arilici.
- zolfo in strutture tiofeniche.

Figura 4 riporta alcuni esempi delle strutture solforate organiche.

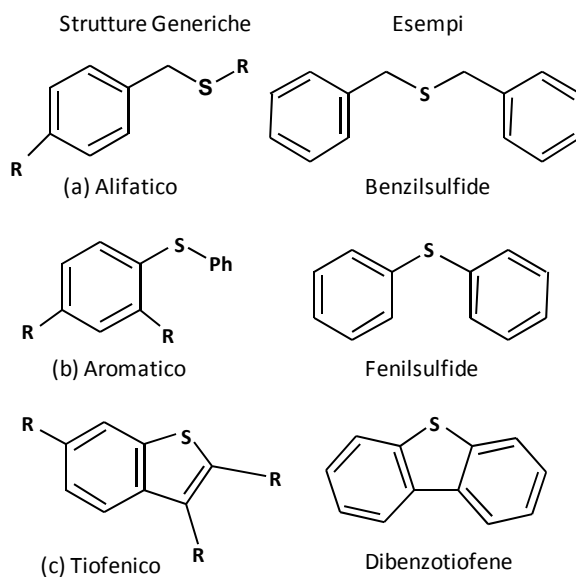


Figura 4: Specie solforate organiche.

George et al. [29] hanno usato la spettroscopia XANES (*X-ray absorption near edge spectroscopy*) e XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) per caratterizzare lo zolfo organico in carboni di differente rango. In accordo con i dati di Huffman et al. [30] e Attar [27], George et al. [29] identificano un incremento dello zolfo tiofenico ed un decremento di quello alifatico in relazione all'aumento del rango del carbone.

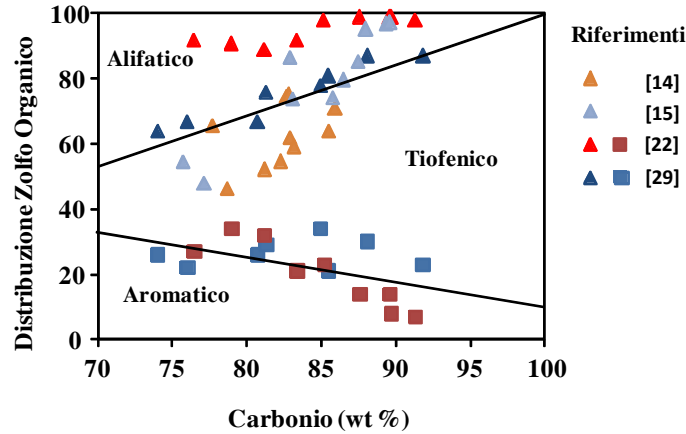


Figura 5: Distribuzione cumulata dei composti solforici organici: I quadrati indicano lo zolfo aromatico mentre i triangoli indicano la somma di zolfo aromatico e tiofenico [14, 15, 22, 29].

Sulla base delle precedenti considerazioni, è possibile conoscere la frazione di zolfo organico, derivandola da quella totale e da quella inorganica: $S_{ORG} = 0.46 \times S_{TOT}$. In linea con diverse misure sperimentali [14, 15, 22, 29], la figura 5 illustra la distribuzione della frazione aromatica, tiofenica ed alifatica in funzione del tenore di carbonio (%C daf) contenuto nel carbone di partenza.

Nonostante le incertezze legate a queste distribuzioni [22] le seguenti correlazioni relative alla frazione alifatica (S_{AL}), aromatica (S_{ARO}) e tiofenica (S_{THIO}) sono state derivate e proposte:

$$S_{AL} = [0.276 - 0.69 \times (\omega_C - 0.6)] \times S_{TOT} \quad (6)$$

$$S_{ARO} = [0.184 - 0.345 \times (\omega_C - 0.6)] \times S_{TOT} \quad (7)$$

$$S_{THIO} = [1.035 \times (\omega_C - 0.6)] \times S_{TOT} \quad (8)$$

dove ω_C è la frazione massiva daf del carbonio e S_{TOT} è lo zolfo totale presente nel carbone (dry).

2.3.2. Schema cinetico di Pirolisi (S)

In accordo con il modello cinetico di pirolisi proposto nella sezione 1.2, due differenti meccanismi, uno di bassa ed uno di alta temperatura, competono durante il rilascio dei componenti solforati. Il meccanismo cinetico multi-step è riportato in tabella 3. A basse temperature o a basse velocità di riscaldamento, le specie solforate sono rilasciate nella fase metaplasto. Queste specie (H_2S^* , S_{GAS}^* e S_{TAR}^*) sono precursori delle specie volatili. Solo quando la temperatura è sufficientemente elevata vengono rilasciate in fase gas come H_2S , S_{GAS} e S_{TAR} . L'energia di attivazione per i meccanismi di bassa temperatura è compresa tra ~31-40 kcal/mol. In linea con il modello di pirolisi, i componenti

tar non ancora liberati (S_{TAR}^*) potranno reagire con le fase metaplasto attraverso reazioni di cross-linking e di reticolazione. Questo meccanismo compete con il rilascio di S_{TAR} in fase gas.

Ad alte temperature o alte velocità di riscaldamento, le specie solforate decompongono direttamente dando prodotti in fase gas (gas leggeri e tar) ed il residuo solido senza passare attraverso la fase metaplasto. L'energia di attivazione di questo processo è ancora una volta compresa tra 61 e 70 kcal/mol. I parametri cinetici relativi al rilascio delle specie tar sono direttamente derivati dal modello cinetico di pirolisi. Questo significa che il tar solforato è formato prevalentemente dalla rottura dei legami C-C o C-O che dalla rottura dei legami C-S [33].

I parametri cinetici sono riportati di seguito (equazioni 9-11) in funzione della frazione massiva di carbonio su base da presente nel carbone di partenza.

$$S_{AL} S_{ARO} S_{THIO} \rightarrow S_{TAR}^* \quad k = e^{-5.4-17.7 \times \omega_C + 24.2 \times \omega_C^2} T^{3.32} e^{-\frac{3.97 \times 10^4 \times \omega_C - 1.7 \times 10^4}{T}} \quad (9)$$

$$S_{TAR}^* \rightarrow S_{TAR} \quad k = e^{-20.8 + 1.1 \times 10^2 \times \omega_C - 65.4 \times \omega_C^2} T^{0.12} e^{-\frac{1.68 \times 10^4 + 1.31 \times 10^3 \times \omega_C}{T}} \quad (10)$$

$$S_{AL} S_{ARO} S_{THIO} \rightarrow S_{TAR} \quad k = e^{49.6 - 11.7 \times \omega_C} T^{8.16 \times 10^{-2}} e^{-\frac{2.62 \times 10^4 + 6.0 \times 10^3 \times \omega_C}{T}} \quad (11)$$

Per quel che concerne gli atti di decomposizione pirolitica a dare gas e char, i differenti componenti solforati sono rilasciati con cinetiche differenti a seconda della forza del legame C-S. Yan et al. [28] hanno usato la teoria del funzionale densità per determinare l'energia di legame C-S per i differenti composti organici solforati. L'energia di legame C- S_{AL} vale 50.3 kcal/mol mentre quella relativa al legame C- S_{ARO} risulta 79 kcal/mol. A causa di una più bassa energia di legame, lo zolfo alifatico viene rilasciato prima, seguito dallo zolfo aromatico e da quello tiofenico.

Tabella 3: Molto cinetico multi-step di rilascio di composti solforati.

		A ^(*)	E _{ATT} ^(*)
Zolfo Alifatico			
1	$S_{AL} \rightarrow 0.4 H_2S^* + 0.2 S_{GAS}^* + 0.4 S_{CHAR}$	5.5×10^{10}	33000
2	$S_{AL} \rightarrow 0.6 H_2S + .4 S_{GAS}$	4.0×10^{18}	61500
Zolfo Aromatico			
3	$S_{ARO} \rightarrow 0.2 H_2S^* + 0.1 S_{GAS}^* + 0.7 S_{CHAR}$	8.0×10^9	36000
4	$S_{ARO} \rightarrow 0.3 H_2S + 0.3 S_{GAS} + .4 S_{CHAR}$	8.5×10^{17}	65000
Zolfo Tiofenico			
5	$S_{THIO} \rightarrow 0.1 S_{GAS}^* + 0.9 S_{CHAR}$	5.0×10^9	38000
6	$S_{THIO} \rightarrow 0.5 S_{GAS} + 0.5 S_{CHAR}$	2.0×10^{17}	70000

Cross-Linking			
7	$S_{CHAR} + S_{TAR}^* \rightarrow 0.2 H_2S^* + 0.1 S_{GAS}^* + 1.7 S_{CHAR}$	3.7×10^5	24000
Zolfo Inorganico			
8	$S_{PYR} \rightarrow 0.25 H_2S + 0.3 S_{CHAR-ING} + 0.45 FeS$	1.6×10^7	36000
9	$FeS \rightarrow H_2S + Fe$	1.3×10^5	75500
10	$S_S \rightarrow 0.7 SO_3 + 0.3 S_{CHAR-ING}$	1.8×10^2	21000
Tar			
11	$S_{AL} S_{ARO} S_{THIO} \rightarrow S_{TAR}$	Equation	9
Rilascio (*)			
12	$S_{AL} S_{ARO} S_{THIO} \rightarrow S_{TAR}^*$	Equation	10
13	$S_{TAR}^* \rightarrow S_{TAR}$	Equation	11
14	$H_2S^* \rightarrow H_2S$	5.0×10^3	20000
15	$S_{GAS}^* \rightarrow S_{GAS}$	2.0×10^3	22000

$$k = A \exp(-E_{ATT}/RT) \text{ (units are cal, mol, l, K and s)}$$

Lo zolfo alifatico rilascia principalmente specie gassose, come H_2S , mentre lo zolfo tiofenico tende a formare principalmente char e mercaptani (S_{GAS}).

Per quanto concerne lo zolfo inorganico, sono tre le reazioni che caratterizzano il processo pirolitico di degrado. I solfati decompongono a ossidi di metallo e SO_3 con una energia di attivazione di 21 kcal/mol. Due sono le reazioni che descrivono la decomposizione della pirite, formazione e successiva decomposizione della pirrotite (FeS). Niwa et al. [31], riportano una energia di attivazione del processo di decomposizione della pirite di ~ 29 kcal/mol, mentre altri autori [27, 32] riportano un valore di ~ 24 kcal/mol. L'energia di attivazione della reazione di pirolisi presente nello schema cinetico risulta leggermente più alto, 34.4 kcal/mol. La pirrotite formata, subisce una reazione di decomposizione con formazione di H_2S e ferro, che rimane intrappolato nel residuo carbonioso (reazione 9).

In linea con alcune osservazioni sperimentali [38, 39] il processo di decomposizione dei solfati è più lento di quello della pirite. Due differenti char sono considerati nel modello, uno derivante da strutture organiche ed uno derivante da strutture inorganiche.

3. Modello Complessivo

La criticità di questa attività è quindi legata alla chiusura dei bilanci atomici, nonché alla competizione tra i vari componenti dei modelli precedentemente descritti. In figura 6 viene mostrata la procedura di collegamento tra i tre differenti modelli cinetici di pirolisi.

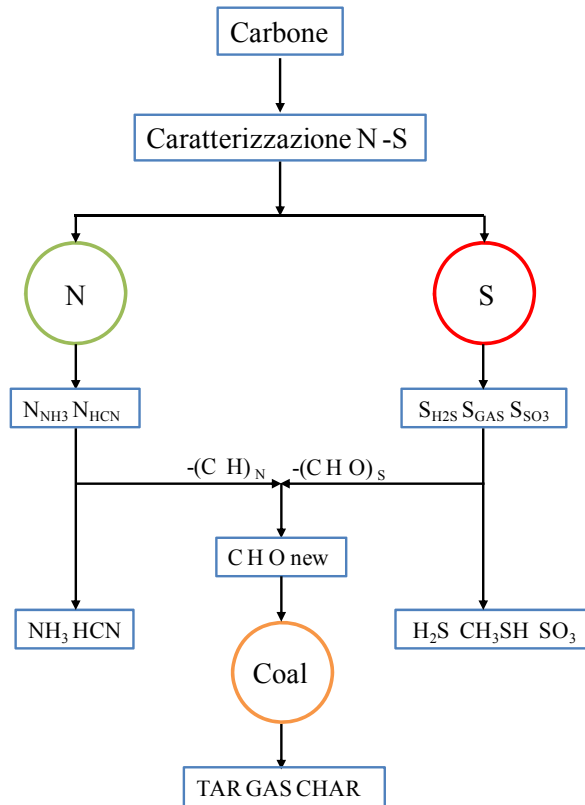


Figura 6: Procedura per la determinazione della composizione della frazione gas, tar e char di un generico carbone.

Sulla base della composizione elementare è possibile determinare la ripartizione nei composti di riferimento in grado di caratterizzare sia la frazione azotata sia quella solforata. Una volta nota tale ripartizione e le condizioni operative di pirolisi, è possibile determinare la frazione di N e S rilasciata in fase gas (N_{NH_3} , N_{HCN} da un parte e S_{H_2S} , S_{CH_3SH} e S_{SO_3} dall'altra), la frazione associata alla specie TAR (N_{TAR} e S_{TAR}) e quella rimanente nel residuo carbonioso solido (N_{CHAR} e S_{CHAR}).

Si consideri il carbone Illinois #6, la cui composizione è riportata in tabella 4 su base daf. Alla percentuale massiva di zolfo di natura organica è necessario aggiungere la frazione massiva di natura inorganica. Considerando una chiusura a 100 del quantitativo totale si perviene ad una nuova normalizzazione (tabella 5). Questo non influenza il calcolo del modello di pirolisi CHO dal momento che le frazioni di C, H ed O vengono appunto tra loro normalizzate.

Tabella 4: Composizione elementare del carbone analizzato (% w)

	Composizione % daf					Stot
	C	H	O	N	S org	
Illinois #6	77.70	5.00	13.51	1.37	2.38	5.71

Tabella 5: Nuova composizione con chiusura della percentuale massiva a 100

	C	H	O	N	S
Illinois #6	75.23	4.84	13.08	1.33	5.53

Successivamente si è passati alla caratterizzazione dei composti azotati e solforati, secondo quanto proposto nell'ambito di questo progetto MSE-ENEA (tabella 6).

Tabella 6: Ripartizione nei composti di riferimento azotati e solforati per i carboni indagati

	NCHAR _C *	NCOAL ₁	NCOAL ₂	NCOAL ₃	S _{AL} *	S _{ARO}	S _{THIO}	S _{PYR}	S _S
Illinois #6	0.0	0.03	0.73	0.24	0.14	0.15	0.46	0.16	0.08

* rispetto al contenuto iniziale di N e S nel carbone di partenza

Si è analizzato il comportamento della volatilizzazione a bassa velocità di riscaldamento: (0.5 K/s), con una temperatura finale di pirolisi di 1173 K e un tempo di plateau finale di 180 s. In figura 7 viene mostrato il confronto tra la frazione azotata e solforata associata alla specie gas rilasciate dai modelli cinetici di pirolisi di azoto e zolfo e la frazione massiva delle specie in questione rispetto al carbone di partenza.

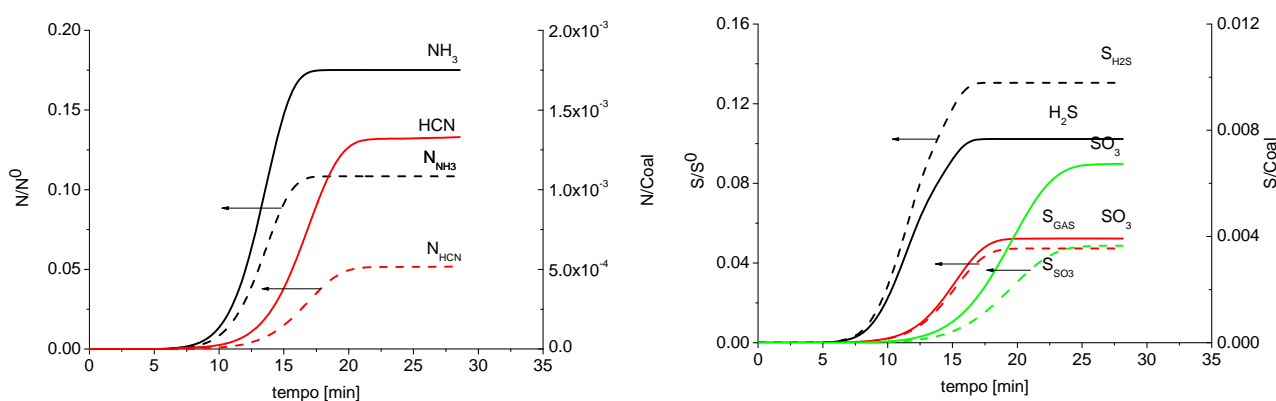


Figura 7: Rilascio dei maggiori prodotti gassosi dalla pirolisi del carbone Illinois #6 condotta a 30 K/min.

In questo modo è possibile individuare la frazione massiva di C, H e O, denominata in figura 6 “(C H)_N” e “(C H O)_S“, associata al rilascio dei composti gassosi N e S, e depauperarla della

composizione elementare iniziale, ottenendo una nuova composizione normalizzata, denominata “C H O new”. Tabella 7 riporta la frazione di N e S rilasciata in fase gas e la percentuale massiva di C, H e O associata a tale fase (frazione massiva riferita a 100 g di carbone).

Tabella 7: Ripartizione di “S” e “N” nei composti gassosi

Carbone	Composti gassosi contenuti S e N*					C,H, O associati (%w)		
	S _{H2S}	S _{GAS}	S _{SO3}	N _{NH3}	N _{HCN}	C	H	O
Illinois LT	0.131	0.047	0.049	0.108	0.052	0.157	0.114	0.06

* rispetto al contenuto iniziale di N e S nel carbone di partenza

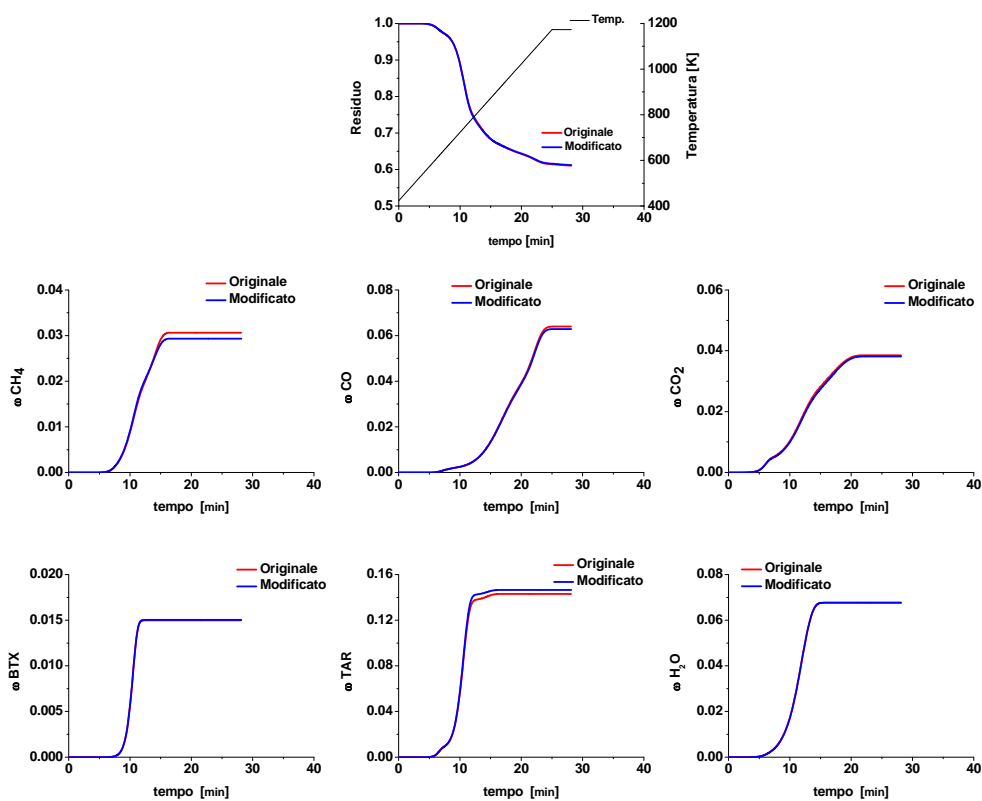


Figura 8: Confronto tra la caratterizzazione standard e quella modificata per il carbone Illinois #6 in condizioni di bassa velocità di riscaldamento.

La tabella 8 riporta il confronto tra la composizione elementare/distribuzione dei composti di riferimento della composizione normalizzata standard e di quella nuova per il carbone Illinois #6. Da questa tabella risulta evidente come la formazione di H₂S, data l’alta % di zolfo presente nel carbone, comporti una significativa riduzione (da 5.2 a 5.09 %) dell’idrogeno disponibile durante la volatilizzazione della matrice carboniosa. Questo si traduce in una significativa riduzione del composto di riferimento COAL₁ (più idrogenato) e parzialmente di COAL₃ a vantaggio di COAL₂.

Tabella 8: Confronto tra la composizione normalizzata standard e quella nuova.

Illinois	C	H	O	COAL ₁	COAL ₂	COAL ₃	CHAR
STD	80.76	5.20	14.04	0.03	0.73	0.24	0.00
NEW	80.88	5.09	14.03	0.00	0.76	0.23	0.01

La figura 8 riporta il confronto tra la condizione standard e quella nuova, in termini di residuo carbonioso e dei principali composti gassosi rilasciati (CO, H₂O, CO₂, TAR, BTX, CH₄).

Come è possibile osservare, l'impatto complessivo, nonostante l'elevato contenuto di zolfo, è ragionevolmente modesto e ciò consente di mostrare come l'approccio seguito non infici la validazione del modello già condotta in precedenza.

Il medesimo approccio è stato utilizzato in condizioni di alta velocità di riscaldamento, ~ 3000 K/s, per il medesimo carbone. Tabella 9 riporta la frazione di N e S rilasciata in fase gas e la percentuale massiva di C, H e O associata a tale fase (frazione massiva riferita a 100 g di carbone).

Tabella 9: Ripartizione di "S" e "N" nei composti gassosi

Carbone	Composti gassosi contenuti S e N*					C,H, O associati (%w)		
	S _{H2S}	S _{GAS}	S _{SO3}	N _{NH3}	N _{HCN}	C	H	O
Illinois	0.104	0.029	0.004	0.050	0.063	0.13	0.08	0.06

* rispetto al contenuto iniziale di N e S nel carbone di partenza

La tabella 10 riporta il confronto tra la composizione elementare/distribuzione dei composti di riferimento della composizione normalizzata standard e di quella nuova per il carbone Illinois #6.

Tabella 10: Confronto tra la composizione normalizzata standard e quella nuova.

Illinois	C	H	O	COAL1	COAL2	COAL3	CHAR
STD	80.76	5.20	14.04	0.03	0.73	0.24	0.00
NEW	80.85	5.13	14.02	0.00	0.77	0.23	0.00

La figura 9 riporta il confronto tra la caratterizzazione standard e quella nuova, in termini di residuo carbonioso e dei principali composti gassosi rilasciati (CO, H₂O, CO₂, TAR, BTX, CH₄), in condizioni di alta velocità di riscaldamento (3000 K/s, con temperatura finale di 1193 K). Nuovamente, le discrepanze tra la caratterizzazione standard e quella nuova è poco significativa.

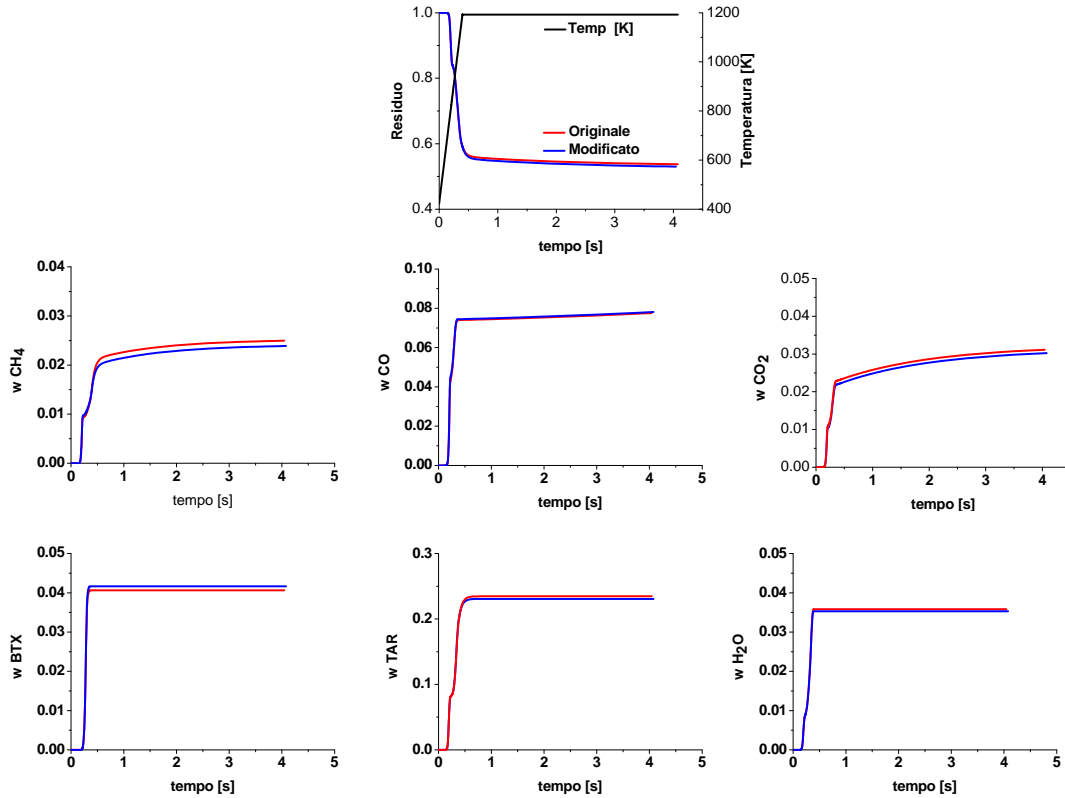


Figura 9: Confronto tra la caratterizzazione standard e quella modificata per il carbone Illinois #6 in condizioni di alta velocità di riscaldamento.

3.1. Composti azotati e solforati TAR

Dalle informazioni ottenute dai modelli cinetici di pirolisi delle specie azotate e solforate, è possibile determinare la frazione dei componenti tar associata alla frazione azotate e solforata rilasciata come N_{TAR} e S_{TAR} .

$$TAR_N = N_{TAR} \times \frac{\omega_{Coal}^N}{\omega_{TAR}^N}$$

$$TAR_S = S_{TAR} \times \frac{\omega_{Coal}^S}{\omega_{TAR}^S}$$

Per fare questo è necessario conoscere la frazione massiva di N e S presenti nei TAR rispettivamente di tipo azotato e solforato. Le specie *lumped* riferimento per le specie TAR azotate e solforate sono riportate in figura 10. La frazione massiva di N e S nei due rispettivi composti TAR di riferimento è 13 e 49.6 % wt.



Figura 10: Possibili composti di riferimento per le specie TAR, azotate (a) e solforate (b)

In figura 11 viene riportata l'evoluzione delle specie TAR totali e delle specie TAR azotate e solforate in condizioni di bassa velocità di riscaldamento.

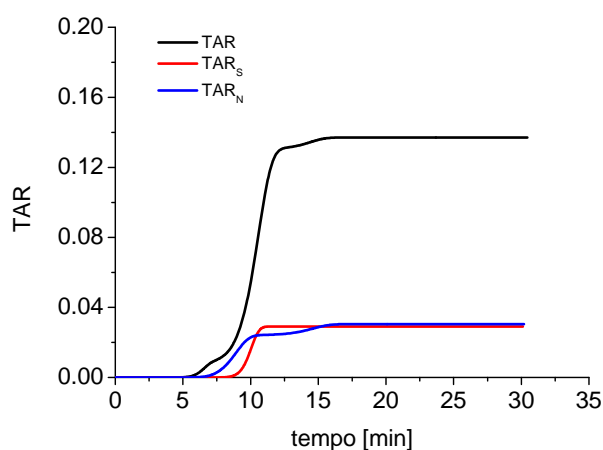


Figura 11: Confronto tra i composti TAR totali ed i composti TAR solforati ed azotati.

Il rilascio dei composti TAR azotati è antecedente il rilascio dei composti solforati, ma in entrambi i casi successivi al rilascio dei composti TAR totali. In altre parole, prima avviene il rilascio dei composti a base di CHO e successivamente il rilascio dei composti contenenti zolfo ed azoto. Per quanto concerne le quantità rilasciate, i TAR azotati e solforati presentano il medesimo valore asintotico, ma questo è connesso alla frazione massiva azotata e solforata presente nei dei composti di riferimento, nonché alla frazione iniziale presente nella matrice carboniosa.

3.2. Composti azotati e solforati nel residuo solido

In analogia a quanto fatto per la frazione TAR è possibile determinare la frazione massiva di zolfo e azoto contenuta nel residuo solido:

$$\omega_{CHAR}^N = N_{CHAR} \times \omega_{Coal}^N$$

$$\omega_{CHAR}^S = S_{CHAR} \times \omega_{Coal}^S$$

In figura 12 viene riportato il residuo solido in funzione del tempo di pirolisi, per due differenti condizioni di pirolisi: bassa velocità di riscaldamento (0.5 K/s) ed alta velocità di riscaldamento (3000 K/s).

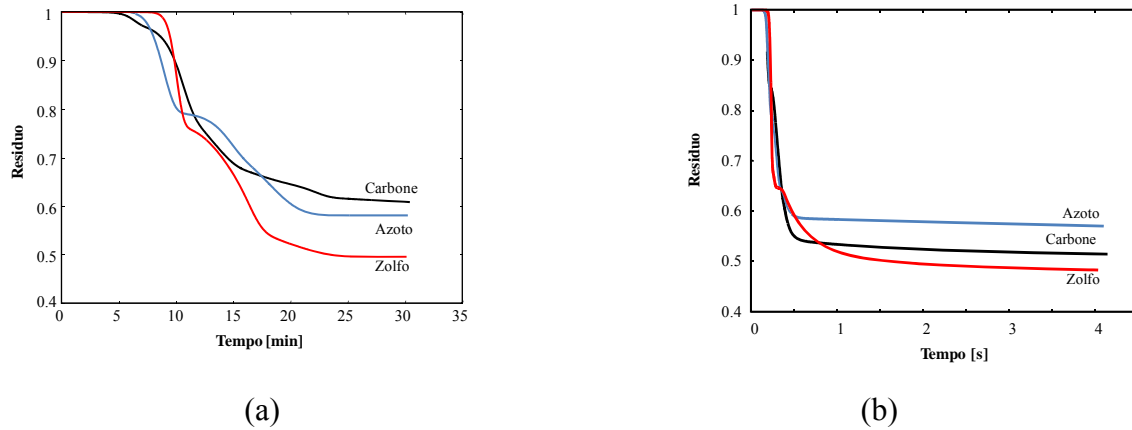


Figura 12: Confronto tra i l'evoluzione del residuo solido per i tre modelli cinetici in funzione del tempo in condizioni di bassa velocità di riscaldamento (a) ed in condizioni di alta velocità di riscaldamento (b).

In condizioni di bassa velocità di riscaldamento (figura 12.a), nelle fasi iniziali, la pirolisi delle specie solforate risulta più lenta rispetto alla pirolisi delle specie azotate e alla pirolisi delle specie CHO. Successivamente la reattività delle specie azotate e solforate risulta maggiore, con il risultato finale di un impoverimento della frazione massiva di zolfo e azoto nel residuo solido, rispetto a quello contenuto nel carbone di partenza. L'impoverimento o arricchimento in azoto e zolfo del residuo solido dipende sia dalla natura del carbone sia dalla condizioni operative. In condizioni di alta velocità di riscaldamento, il processo pirolitico presenta un trend similare a quello ottenuto in condizioni di bassa velocità di riscaldamento, ma con un residuo solido finale differente. In condizioni di bassa velocità di riscaldamento, le specie solforate presentano il residuo più basso, seguite dalle specie azotate ed infine dalle specie CHO. In condizioni di alta velocità (figura 12.b), le specie solforate presentano nuovamente il residuo più basso, seguite dalle specie CHO ed infine dalle specie azotate. In queste condizioni la frazione massiva di zolfo risulta inferiore rispetto a quella inizialmente contenuta nel carbone di partenza, mentre la frazione massiva di azoto risulta incrementata.

3.3. Confronto tra modello cinetico di Pirolisi CHO e modello cinetico N.

Vengono riportati due confronti tra il modello cinetico di pirolisi CHO e N. Il primo relativo alla frazione rilasciata, il secondo relativo al rapporto tra il residuo solido azotato ed il residuo solido CHO. Tabella 11 riporta la composizione di 5 differenti carboni, pirolizzati in condizioni di alta velocità di riscaldamento (~ 3000 K/s) [34].

Tabella 11: Composizione elementare dei carboni analizzati da Nomura et al. [34]

Carbone	C	H	O	N	S
Yallourn	65.31	4.76	29.22	0.52	0.18
South Banko	71.37	5.36	21.55	1.18	0.55
Taiheiyō	76.72	6.35	15.59	1.13	0.21
Miike	79.91	6.13	8.3	1.18	4.48
Hunter	82.82	5.43	9.18	2.08	0.48

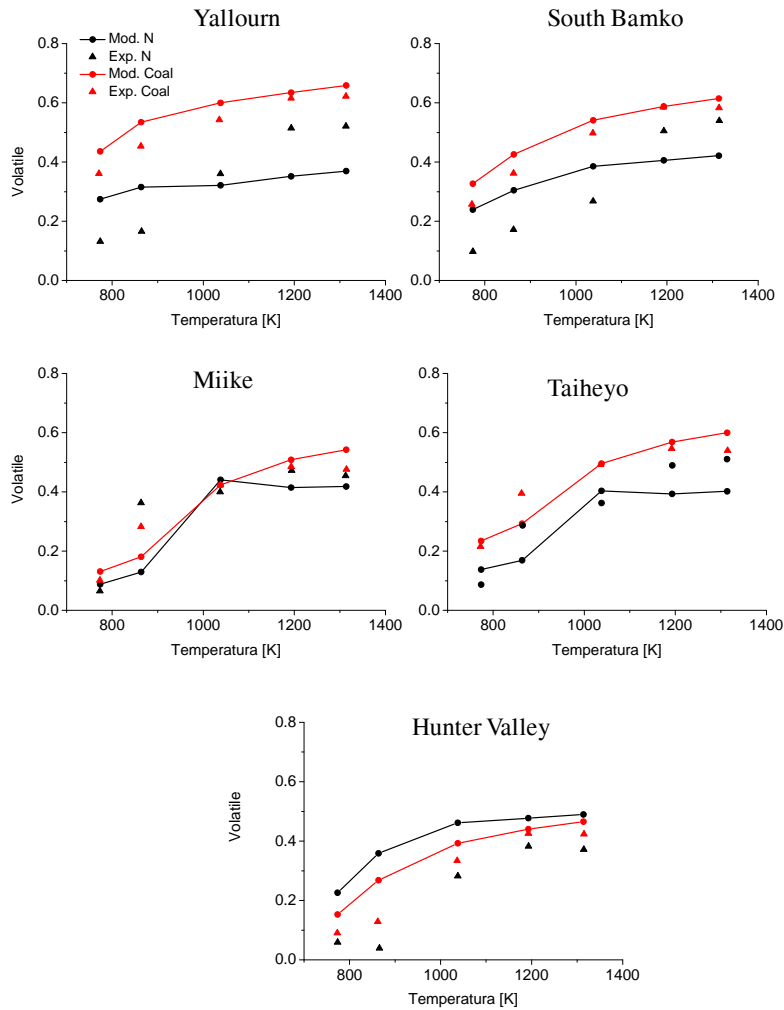


Figura 13: Confronto tra la frazione azotata rilasciata e la frazione totale rilasciata a differenti temperature di pirolisi.

In figura 13 viene riportato il confronto tra la frazione rilasciata totale e quella azotata a differenti temperatura di pirolisi [770-1300 K]. Si osserva come il comportamento della frazione azotata è simile al comportamento della frazione volatile, ma solo ad alte temperature tendono a diventare quantitativamente confrontabili. Nelle fasi iniziali (basse temperature) domina il rilascio dei composti CHO, mentre ad alte temperature la velocità di rilascio dei composti azotati è superiore.

La figura 14 riporta l'evoluzione della frazione azotata, presente nel residuo solido per differenti carboni, in funzione della temperatura di pirolisi [35-39]. La velocità di riscaldamento varia in un range di $200-2 \times 10^4$ K/s. Per tale confronto sono stati scelti tre carboni, uno lignitico (Beluah Zap), uno bituminoso (Blind Canyon) ed infine uno antracitico (Pocahontas #8). In tabella 12 vengono riportate la composizione elementare di ciascun carbone.

Tabella 12: composizione elementare daf

Coal	C	H	O	N	S
Beluah Zap	72.9	4.83	20.34	1.15	0.7
Blind Canyon	80.7	5.76	11.58	1.57	0.37
Pocahontas	91.1	4.44	2.47	1.33	0.5

La figura 14 mette in evidenza, in un ampio range di condizioni operative, l'elevata variabilità del residuo azotato nel char.

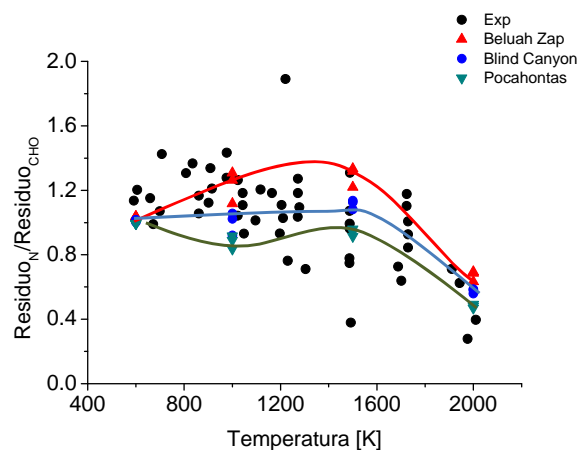


Figura 14: Evoluzione della frazione massiva di azoto nel char residuo in funzione della temperatura di pirolisi [35-39].

Il trend mostra un incremento del tenore di azoto nel residuo carbonioso per condizioni operative non eccessivamente spinte. In altre parole l'azoto risulta più refrattario alla pirolisi rispetto al C, H, O. In condizioni più spinte, temperature maggiori di 1500 K, la frazione di azoto mostra un

andamento decrescente, a seguito di un rilascio più importante rispetto al C, H, O. In figura 14 viene evidenziato il diverso comportamento di tre carboni, rappresentativi delle tre principali famiglie: Beluah Zap (lignite), Blind Canyon (bituminoso) e Pocahontas (antracitico). Nel caso del carbone Beluah Zap, è predominante il rilascio di composti CHO rispetto al rilascio di composti azotati, con conseguente incremento della frazione azotata nel residuo solido, fino ad una temperatura di 1800 K. Oltre questa temperatura il rilascio di composti azotati è dominante rispetto a quelli CHO. Il carbone Blind Canyon, mostra un trend leggermente crescente fino ad una temperatura di 1600 K, oltre la quale il rilascio di composti azotati è dominante. Infine il carbone Pocahontas, mostra un fase iniziale dove è favorito il rilasciato di prodotti azotati, ed una successiva fase, fino a 1550 K, dove è favorito il rilascio di prodotti CHO. Oltre questa temperatura domina nuovamente il rilascio di prodotti azotati.

3.4. Confronto tra modello cinetico di Pirolisi CHO e modello cinetico S.

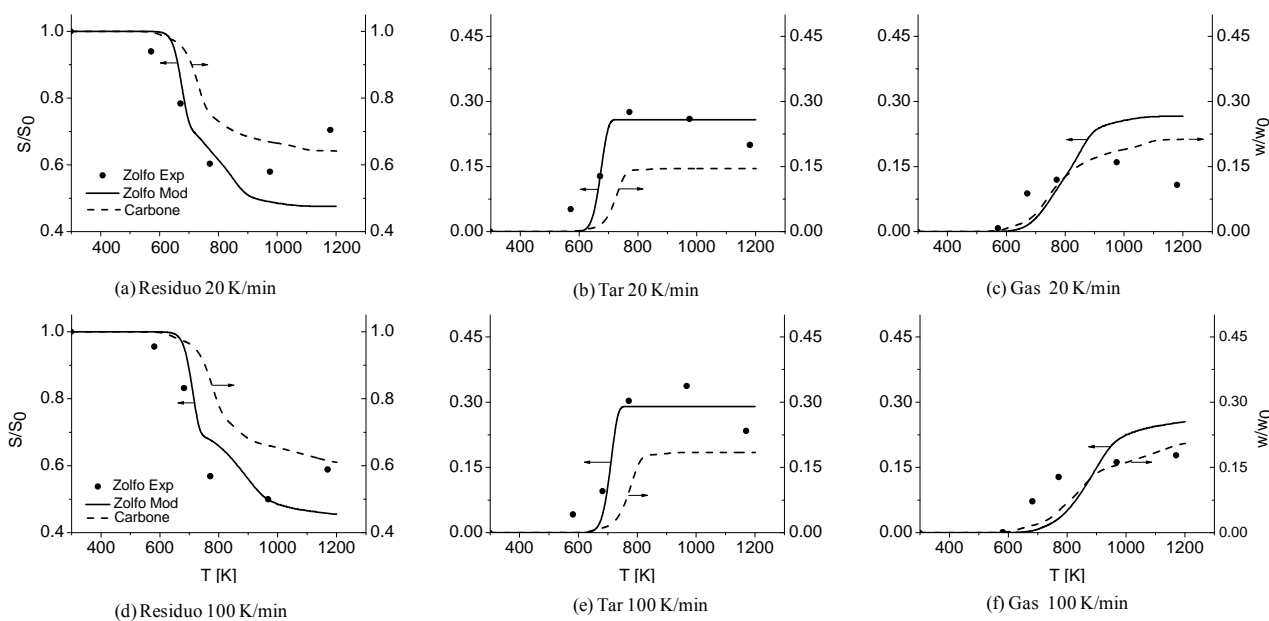


Figura 15: Confronto tra la predizione del modello S e l'informazione sperimentale S [40] a due differenti velocità di riscaldamento (20 °C/min e 100 °C/min). La linea tratteggiata rappresenta la predizione del modello CHO nelle medesime condizioni operative.

Vengono riportati una serie di confronti riguardanti il carbone Ermelo [40] pirolizzato a due differenti velocità di riscaldamento, 20 °C/min e 100 °C/min fino alla temperatura finale di 900 °C. La composizione elementare del carbone Ermelo è riportata in tabella 13.

Tabella 13: Composizione elementare *daf* del carbone Ermelo

Coal	C	H	O	N	S
Ermelo	80.6	4.8	12.1	1.7	0.8

In figura 15 sono riportati i confronti tra la predizione del modello e l'informazione sperimentale in termini di rilascio di prodotti solforati ed il solo comportamento previsto dal modello CHO, dal momento che nel lavoro di Sugawara et al. [40] tali informazioni non sono presenti. La figura 15 mette in evidenza il buon accordo tra il modello di pirolisi S ed il dato sperimentale sia in termini di residuo (15.a e 15.d) sia in termini di rilascio di prodotti tar (15.b e 15.e) ed infine in termini di prodotti gassosi (15.c e 15.f). Il confronto tra il modello di pirolisi S ed il modello di pirolisi CHO mette in risalto, in queste condizioni operative e per questo carbone, una maggior velocità di degrado delle specie solforate rispetto le specie CHO (figure 15.a e 15.d). Solamente i prodotti gassosi derivanti dal modello CHO presentano una maggior reattività nelle fasi iniziali (figura 15.c e 15.f) mentre i prodotti tar solforati (figura 15.b e 15.e) hanno una velocità di rilascio più marcata.

3.5. Confronto tra i tre modelli di pirolisi

In questo paragrafo viene riportato un confronto tra la predizione del modello e la relativa informazione sperimentale in termini di residuo finale. Il carbone, bituminoso, è stato trattato in ambiente inerte in differenti condizioni di temperatura, velocità di riscaldamento e tempo di pirolisi. In tabella 14 viene riportata la composizione elementare del carbone investigato.

Tabella 14: Composizione elementare *daf* del carbone Bituminoso

Coal	C	H	O	N	S
Bituminoso	84.7	5.90	7.91	1.30	0.22

In tabella 15 vengono riportati i risultati delle prove sperimentali condotte nelle differenti condizioni e la predizione del modello nelle medesime. Il modello CHO riesce a riprodurre correttamente l'informazione sperimentale, così come il modello di rilascio delle specie solforate mediamente riproduce in maniera più che soddisfacente il dato sperimentale. Il modello di pirolisi delle specie azotate, sovrastima in maniera un po' più marcata l'informazione sperimentale, ma complessivamente la predizione può ritenersi accettabile, visto che altre informazioni sperimentali mettono in evidenza un residuo azotato maggiore per carboni appartenenti allo stesso rango, sempre in condizioni di basse velocità di riscaldamento [41].

Tabella 15: Condizioni operative, informazione sperimentale e predizione del corrispettivo modello.

			C H O		N		S	
h [K/min]	T [K]	h.t. [min]	Exp	Mod	Exp	Mod	Exp	Mod
20	1173	20	0.65	0.672	0.45	0.53	0.56	0.57
100	1073	5	0.65	0.650	0.45	0.53	0.62	0.54
100	1273	5	0.64	0.636	0.41	0.52	0.48	0.53

4. MODELLI SEMPLIFICATI

Il problema di quanto visto fino ad ora è legato alla difficoltà di utilizzare i meccanismi proposti all'interno della valutazione delle prestazioni di apparecchiature industriali operanti a carbone. In questo caso diventano fondamentali le condizioni raggiunte in termine di distribuzione di temperature e velocità, nonché con il conseguente rilascio di volatili. L'analisi fluidodinamica richiede, come noto, un grosso sforzo computazionale e ciò rende impossibile l'introduzione nei codici CFD di cinetiche chimiche dettagliate. Riferendosi a quanto fino ad ora proposto, il meccanismo complessivo per la sola fase di volatilizzazione del solido, considerando anche le specie azotate e solforate, è costituito da 59 specie e 70 reazioni, senza contare le successive reazioni in fase gas dei prodotti rilasciati. Per ovviare a questo problema si è deciso di arrivare alla definizione di un meccanismo estremamente semplificato, in grado di contemplare il rilascio delle specie idrocarburiche, il rilascio delle specie azotate e il rilascio delle specie solforate. L'approccio seguito è quello dell'utilizzo del modello dettagliato come guida nello sviluppo del meccanismo ridotto, il quale ha validità limitata e riferita ad uno specifico carbone.

Inoltre, in un bruciatore a polverino di carbone si possono raggiungere temperature dell'ordine 1600-2000 K, con velocità di riscaldamento dell'ordine di $10^4 - 10^5$ K/s e conseguentemente il meccanismo risultante ha come obiettivo la capacità predittiva in queste condizioni operative.

Analizzando gli schemi dettagliati proposti in precedenza, è importante sottolineare come gli atti di volatilizzazione sia della matrice carboniosa, che dei composti solforati e azotati presentino costanti cinetiche molto simili tra loro. Questa forte analogia di comportamento lascia supporre che anche i modelli globali possano presentare cinetiche apparenti simili tra loro. Si è pertanto proposto un modello "one step" ovvero composto da una unica espressione cinetica semplificata, specifica per ciascun carbone, definita attraverso i suoi parametri cinetici (fattore di frequenza ed energia di attivazione) e i coefficienti stechiometrici per le specie gassose e solide rilasciate o residue durante il processo di pirolisi della matrice carboniosa.

L'atto reattivo al quale si vuole arrivare è quello riportato nell'equazione cinetica di seguito proposta:



dove:

1. *Prodotti* sono: CHAR (residuo solido della pirolisi), TAR (specie ad alto peso molecolare, gassose alle temperatura di pirolisi e liquide/solide a temperatura ambiente), GAS (miscela di specie a basso peso molecolare). La ripartizione nelle diverse fasi (CHAR, TAR, GAS) dipenderà dalla natura del carbone di partenza, così come la ripartizione delle specie gassose considerate (CO, H₂O, CO₂, H₂, HCN, H₂S, H₂, C_xH_y) nella fase gas.
2. A il fattore di frequenza
3. E_{att} è l'energia di attivazione

In altre parole si vogliono ottenere delle relazione in grado di correlare i parametri cinetici, così come i coefficienti stechiometrici, alla composizione elementare del carbone di partenza.

Come precedentemente descritto, il modello cinetico dettagliato prevede due meccanismi reattivi, uno di bassa temperatura ed uno di alta temperatura, con costanti cinetiche e stechiometrie di reazione differenti. Le temperature di transizione, tra il meccanismo di bassa temperatura ed il meccanismo di alta temperatura previsti dallo schema cinetico dettagliato, in riferimento ai 3 differenti carboni COAL₃, COAL₂, COAL₁, sono rispettivamente 750, 800 e 1200 K. In confronto alle temperature tipiche di un bruciatore a polverino di carbone, risulta evidente che il meccanismo dominante è il meccanismo di alta temperatura. Questo consente una immediata semplificazione del modello: verranno trascurati i meccanismi di bassa temperatura.

4.1. Stima dei Parametri cinetici A e E_{att} specifici per ciascun carbone

I parametri cinetici, fattore di frequenza ed energia di attivazione, sono stati determinati attraverso un processo di regressione non lineare multipla utilizzando come parametri di input l'evoluzione temporale delle specie principali (CHAR, TAR, GAS) prevista dal modello cinetico dettagliato. In tabella 16 vengono riportati i carboni utilizzati per le simulazioni di regressione, mettendo in evidenza sia la composizione elementare sia la ripartizione nei carboni di riferimento.

Le simulazioni numeriche sono state condotte in regime di alta temperatura (1200-1800 K) e con velocità dell'ordine di 10⁴ K/s, con tempi di permanenza dell'ordine del secondo. E' stato imposto un profilo di temperatura lineare dalla temperatura ambiente (300 K) alla temperatura di esercizio,

con tempistiche coerenti con la velocità di riscaldamento scelte, seguito da un plateau alla temperatura di esercizio dell'ordine del secondo.

La determinazione dei parametri cinetici di ottimo è un problema di regressione multidimensionale. Il funzionamento del processo di regressione si basa sulla minimizzazione di una funzione obiettivo ottenuta dalla somma degli scarti quadratici di determinate variabili utilizzate come confronto e le previsioni del modello cinetico ridotto in un sistema di simulazione di riferimento.

La funzione obiettivo è:
$$S(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^{n_E} \sum_{k=1}^{n_y} [(y_{i,k} - g_k(\mathbf{x}_i, \mathbf{b}))]^2$$

Dove:

- n_E è il numero di punti sperimentali
- n_y è il numero delle sono le variabili dipendenti y
- x sono le variabili indipendenti e b è il vettore dei parametri da determinare
- g_k è il risultato del modello.

L'algoritmo si muove nello spazio multidimensionale formato dal set di parametri da modificare ricalcolando il valore della funzione obiettivo per ogni simulazione effettuata variando i parametri. Il programma utilizza la classe *BzzNonLinearRegression*, inserita nelle librerie numeriche BzzMath 6.0 (Buzzi-Ferraris, <http://homes.chem.polimi.it/gbuzzi/>) per trovare il minimo della funzione obiettivo. Uno dei metodi implementati è il metodo di Newton, che si presta molto bene a determinare il minimo di questa funzione obiettivo. Il metodo di Newton è un metodo molto efficiente e ha un convergenza quadratica.

Il processo di regressione può essere schematizzato in figura 16:

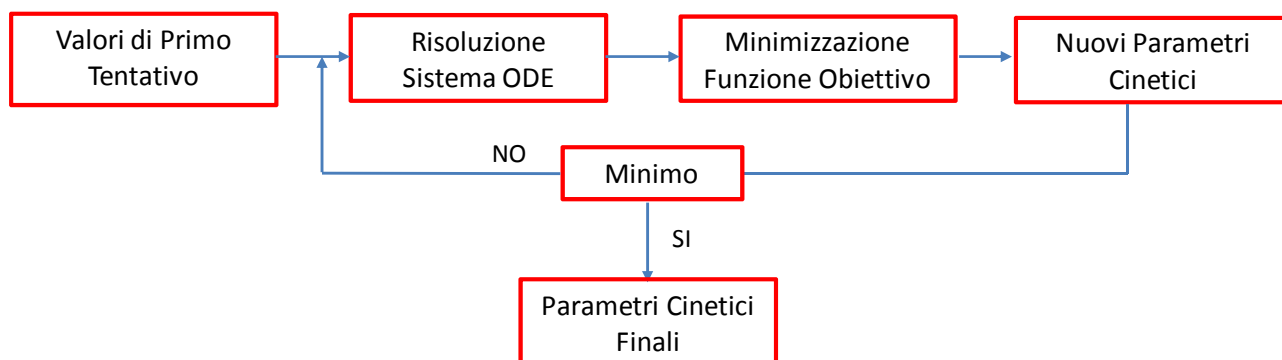


Figura 16: Schematizzazione del processo di regressione

Partendo da valori di primo tentativo, viene risolto il sistema di equazioni differenziali e modificati i parametri fino al raggiungimento della condizione di minimo della funzione obiettivo.

In tabella 16, oltre alla composizione elementare e alla ripartizione nei carboni di riferimento, vengono riportati i parametri cinetici ottenuti dal processo di regressione non lineare multipla.

Tabella 16: Elenco dei carboni analizzati, ripartizione nei carboni di riferimento, fattore di frequenza ed energia di attivazione ottenuti dal processo di regressione.

Coal	C	H	O	N	S	COAL1	COAL2	COAL3	CHAR	A [s ⁻¹]	E[kcal/kmol]
Yallourn	65.40	4.90	28.80	0.60	0.30	0.00	0.15	0.82	0.03	7.36x10 ¹⁷	55676
Morwell	67.40	5.00	26.80	0.50	0.30	0.00	0.25	0.74	0.01	4.16 x10 ¹⁷	55563
Velva	69.10	4.80	23.90	1.40	0.60	0.00	0.32	0.64	0.04	3.90 x10 ¹⁷	56140
Soyakoishi	70.20	5.20	22.40	1.80	0.20	0.11	0.29	0.61	0.00	4.01 x10 ¹⁷	57198
South Beluah	71.80	4.70	19.20	1.40	2.90	0.00	0.49	0.47	0.04	1.60 x10 ¹⁷	56471
Colowyo	74.00	5.00	18.60	1.90	0.40	0.00	0.58	0.42	0.00	7.86 x10 ¹⁶	55947
Wandoan	78.50	5.80	14.40	0.90	0.40	0.38	0.24	0.37	0.00	3.05 x10 ¹⁵	56822
Hunter Valley	80.30	5.00	12.20	2.00	0.40	0.00	0.83	0.17	0.00	4.06 x10 ¹⁶	56443
Liddel	83.50	5.40	8.40	2.10	0.60	0.21	0.71	0.08	0.00	5.14 x10 ¹⁶	58783
Newvale	84.20	5.00	8.90	1.40	0.50	0.00	0.95	0.04	0.01	3.48 x10 ¹⁶	57947
Yubari Shinko	86.90	5.60	5.20	1.90	0.30	0.34	0.65	0.00	0.02	5.31 x10 ¹⁵	60601
Vicary Creek	87.80	4.70	5.00	2.10	0.40	0.23	0.62	0.00	0.15	7.17 x10 ¹⁶	61462
Keyston	89.40	4.40	3.10	2.20	0.80	0.36	0.39	0.00	0.25	2.52 x10 ¹⁶	64454
Hongay	93.70	3.30	1.30	1.20	0.80	0.36	0.16	0.00	0.48	5.04 x10 ¹⁵	69946

In figura 17 vengono mostrati gli andamenti del logaritmo fattore di frequenza e dell'energia di attivazione in funzione del tenore massivo percentuale di carbonio.

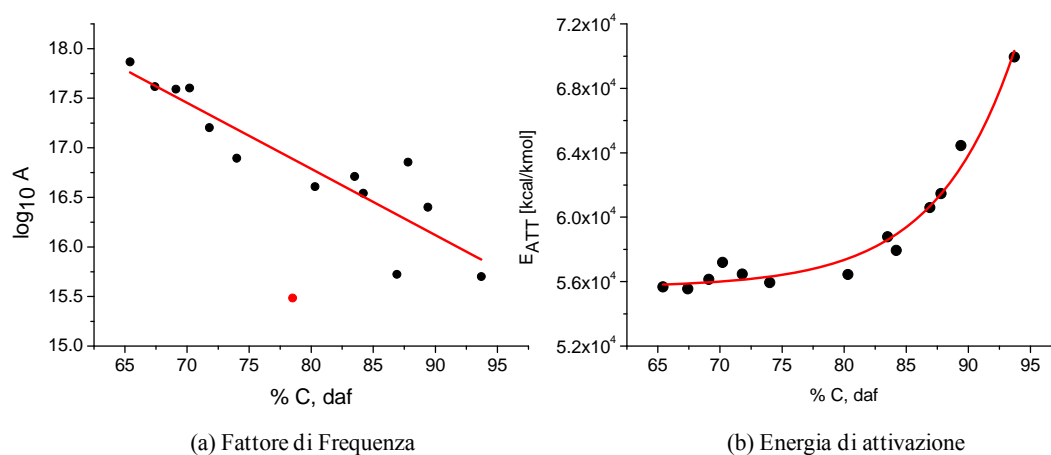


Figura 17: Fattore di Frequenza (a) ed Energia di Attivazione (b) in funzione della percentuale di carbonio

Come è possibile osservare e come era lecito attendersi esiste un andamento di reattività: la velocità di volatilizzazione diminuisce all'aumentare del rango del carbone, questo sia in termini di fattore di frequenza (A) decrescente, che di energia di attivazione (E) crescente. Dagli andamenti risulta

evidente la possibilità di utilizzo di una correlazione lineare per il logaritmo di A e di una correlazione esponenziale per E. E' anche da sottolineare la presenza di un dato deviante nel caso del fattore di frequenza. Questa è legato al carbone Wandoan (carbone bituminoso), che presenta un fattore di frequenza confrontabile con quello appartenente alla classe dei carboni antracitici. L'anomalia è legata all'elevato tenore di idrogeno, se confrontato con carboni analoghi, che si riflette su un elevato contenuto di COAL₁, il quale tra i carboni di riferimento, risulta quello più refrattario.

Una semplice regressione consente quindi di determinare i parametri:

$$\log_{10} A = 22.1 - 0.067 \times C_{\%} \quad R^2 = 0.81$$

$$E = 5.67 \times 10^{-3} e^{\frac{C_{\%}}{6.35}} + 55653 \quad R^2 = 0.97$$

Le unità di misura dei parametri cinetici sono: mol, l, cal, s.

4.2. Stima dei coefficienti stechiometrici specifici per ciascun carbone

La necessità di rispettare i bilanci atomici implica la conoscenza della composizione atomica di ciascuna specie coinvolta nel processo cinetico di pirolisi. Si osservi che il modello cinetico di rilascio delle specie solforose contempla anche il contributo delle frazione inorganica di zolfo. Di conseguenza è necessaria una ri-normalizzazione della composizione elementare su base daf a fronte del contributo della frazione inorganica solforata. Il tenore di zolfo inorganico viene calcolato come segue:

$$S_{ING,\%} = \frac{0.54}{0.46} S_{ORG,\%}$$

La composizione atomica di ciascun carbone viene determinata partendo dalle informazioni relative alla composizione elementare su base ri-normalizzata.

$$j_{COAL} = \frac{\%_j}{PM_j} \quad j = C, H, O, N, S$$

Dove:

- $\%_j$ è la percentuale massiva ri-normalizzata dell'elemento j nel carbone di partenza
- PM_j è il peso molecolare dell'elemento j

In altre parole, il calcolo del peso molecolare di ciascun carbone è fissato a 100 kg/kmol.

4.2.1. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi CHO.

Per semplicità di lettura, in tabella 17 viene riportato lo schema cinetico dettagliato contenente solamente le reazioni di alta temperatura presentate nel meccanismo di tabella 1:

Tabella 17: Schema cinetico dettagliato di alta temperatura estratto dal meccanismo di tabella 1

		A ^(*)	E _{ATT} ^(*)
<u>COAL1</u>			
1	COAL ₁ → 5. CHAR _H + .25 CHAR _C + .5 H ₂ + .75 CH ₄ + 1. C ₂₋₅	1.0x10 ¹⁴	75000
2	COAL ₁ → TAR ₁	1.0x10 ¹⁴	75000
<u>COAL2</u>			
3	COAL ₂ → 0.61 CHAR _C + 4.33 CHAR _H + .21 COAL ₁ + .16 BTX* + .27 CH ₄ + .7 CO + .1 H ₂ O + .2 {COH ₂ }* + .28 H ₂	4.0x10 ¹⁸	63000
4	COAL ₂ → TAR ₂	4.0x10 ¹⁷	63000
<u>COAL3</u>			
5	COAL ₃ → COAL ₃ *	5.0x10 ¹⁸	61000
6	COAL ₃ * → 1.5 CHAR _H + .82 CHAR _C + 2.08 CO + .25 Ox-C + .14 CH ₄ + 1.2 H ₂ O + .7 C ₂₋₅ + .5 CO ₂ + .47 {COH ₂ }* + .16 BTX* + .25 COAL ₁ + .29 H ₂	1.2x10 ⁸	30000
7	COAL ₃ → TAR ₃ + CO ₂ + H ₂ O	2.0x10 ¹⁸	61000
8	CO* → CO	1.0x10 ^{2.5}	20000
9	COH ₂ * → CO* + H ₂	2.4x10 ⁹	39000
10	BTX* → BTX	1.0x10 ^{12.6}	48000
11	CHAR _H → CHAR _C + 0.5 H ₂	1.0x10 ¹²	80000

(*) k= A exp (-E_{ATT}/RT) (Units are kcal, kmol, m, K, s)

Considerare uno schema cinetico *One Step*, a dispetto di uno schema cinetico dettagliato, implica trascurare tutti i processi chimici di rilascio successivo, in relazione a gruppi intrappolati nel metaplasto ed indicati nello schema cinetico con (*), e tutti i processi di annealing, ovvero responsabili della deidrogenazione dovuta all'invecchiamento del char (CHAR_H → CHAR_C).

In tabella 18 vengono riportati i coefficienti stechiometrici delle singole specie ottenute dalla decomposizione dello specifico carbone di riferimento. I coefficienti riportati in tabella 18 sono stati ottenuti nel seguente modo:

1. Le reazioni competitive di ciascun carbone (COAL_i $\xrightarrow{R1}$ αResiduo + βGAS, COAL_i $\xrightarrow{R2}$ TAR_i) sono state accorpate in un'unica reazione equivalente:

$COAL_1 \rightarrow \alpha' \text{Residuo} + \beta' \text{GAS} + \gamma' \text{TAR}$ dove i coefficienti stechiometrici α' , β' , γ' sono pesati in base al fattore di frequenza di ciascuna reazione. Per esempio: $\alpha' = \alpha \times \frac{A_{R1}}{A_{R1} + A_{R2}}$

dove A_{R1} è il fattore di frequenza della reazione 1 e A_{R2} è il fattore di frequenza della reazione 2.

2. Le specie chimiche prodotte da reazioni successive alla reazione di decomposizione del carbone di riferimento sono considerate come se venissero direttamente prodotte. Questo è il caso delle specie $COAL_1$ (inteso come prodotto derivante dalla decomposizione di $COAL_2$ e $COAL_3$), COH_2^* , BTX^* e $CHAR_H$:

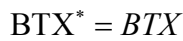
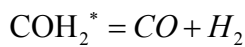
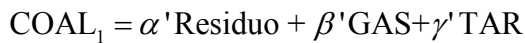


Tabella 18: Stechiometria delle principali specie rilasciate durante la decomposizione di alta temperatura

	$CHAR_C$	H_2	CH_4	C_{2-5}	BTX	CO	H_2O	CH_3O	CO_2	TAR_1	TAR_2	TAR_3
$COAL_1$	5.13	1.50	0.38	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00
$COAL_2$	9.41	2.69	0.32	0.10	0.15	0.82	0.09	0.00	0.00	0.10	0.09	0.00
$COAL_3$	3.64	1.35	0.17	0.59	0.11	1.82	1.14	0.18	0.64	0.09	0.00	0.29
$CHAR_C$	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

In figura 18 viene riportata la distribuzione delle specie gassose, prevista dallo schema cinetico dettagliato alla temperatura di 1200 K. Per tenori di carbonio inferiori a 80% w/w le specie gassose principali sono CO , CO_2 , H_2O , mentre per tenori di carbonio superiori, (85% w/w) le specie gassose organiche C_xH_y diventano le specie dominanti. Nello schema è presente anche una specie organica ossigenata, indicata come CH_3O (miscela equimolecolare di CH_2O e CH_3OH), ma con tenori decisamente trascurabili rispetto sia alle specie inorganiche ossigenate sia rispetto alle specie organiche C_xH_y . E' ragionevole quindi utilizzare come specie gassose di riferimento le specie inorganiche ossigenate ed una opportuna specie C_xH_y come specie rappresentativa della miscela idrocarburica organica.

Per la determinazione dei coefficienti stechiometrici di reazione, si sono fatte le seguenti ipotesi:

1. Il TAR ha la stessa composizione elementare in termini CHO del TAR previsto dallo schema cinetico dettagliato.

- La specie gassosa CH_3O , in relazione al basso contenuto evidenziato in figura 18, viene vista come una miscela equivalente di CO , H_2O , CH_4 : $\text{CH}_3\text{O} = 0.5 \text{CO} + 0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{CH}_4$.
- Le specie gassose considerate nello schema sono CO , CO_2 , H_2O , ed una miscela C_xH_y .

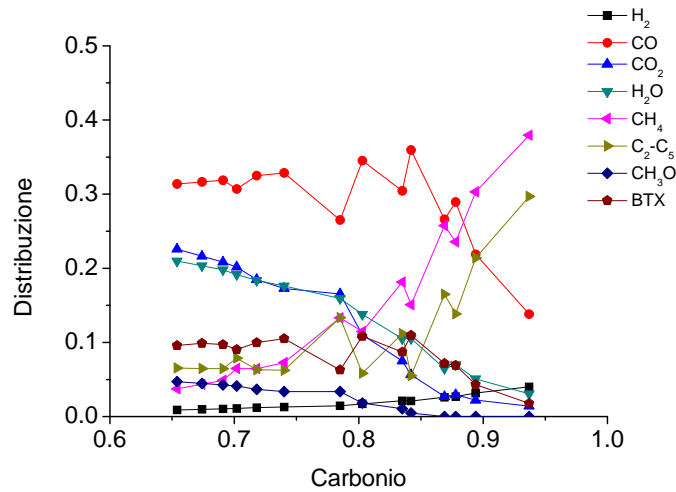


Figura 18: Distribuzione delle specie gassose previste dallo schema dettagliato a 1200 K in funzione del tenore di carbonio nel carbone di partenza.

Tabella 19: Ripartizione delle principali specie rilasciate durante la decomposizione di alta temperatura, considerando la specie $\text{CH}_3\text{O} = 0.5 \text{CO} + 0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{CH}_4$.

	CHAR_C	H_2	CH_4	C_{2-5}	BTX	CO	H_2O	CO_2	TAR_1	TAR_2	TAR_3
COAL_1	5.13	1.50	0.38	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00
COAL_2	9.41	2.69	0.32	0.10	0.15	0.82	0.09	0.00	0.10	0.09	0.00
COAL_3	3.64	1.35	0.26	0.59	0.11	1.91	1.23	0.64	0.09	0.00	0.29
CHAR_C	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Al fine di rispettare la chiusura dei bilanci atomici è necessario conoscere la composizione chimica della specie lumped TAR_{CHO} . Per determinare la composizione atomica della specie TAR_{CHO} è necessario conoscere la frazione molare di ciascun TAR_i nella miscela TAR_{CHO} complessiva. La quantità prodotta di ciascuna specie TAR_i viene calcolata come media pesata sul rapporto molare ($\text{kmol COAL}_i/\text{kg COAL}_{\text{CHO}}$) di ciascun carbone di riferimento COAL_i e sulla base dei coefficienti stechiometrici riportati in tabella 19.

$$\text{TAR}_i = \sum_{i=1}^{N_{\text{COAL}}} \frac{\omega_{\text{COAL}_i}}{PM_{\text{COAL}_i}} \times \alpha_{\text{COAL}_i}$$

$$x_{\text{TAR}_i} = \frac{\text{TAR}_i}{\sum_{j=1}^4 \text{TAR}_j}$$

Dove:

- ω_{COALi} è la frazione massiva del carbone di riferimento $COAL_i$, PM_{COALi} è il suo peso molecolare.
- TAR_i sono le kmoli di TAR_i per kg di $COAL_{CHO}$
- x_{TARi} è la frazione molare della specie TAR_i nella miscela TAR_{CHO}
- N_{COAL} sono i 4 carboni di riferimento.

Partendo dalla frazione molare di ciascuna specie TAR_i è possibile determinare la composizione atomica della specie TAR_{CHO} .

$$\begin{cases} C_{TAR} = \sum_{i=1}^{NTAR} x_{TARi} \times C_{TARi} \\ H_{TAR} = \sum_{i=1}^{NTAR} x_{TARi} \times H_{TARi} \\ O_{TAR} = \sum_{i=1}^{NTAR} x_{TARi} \times O_{TARi} \end{cases}$$

Dove:

- $NTAR$ sono i 3 composti TAR di riferimento: TAR_1 , TAR_2 , TAR_3 .
- C_{TARi} , H_{TARi} , O_{TARi} sono i contenuti atomici di C, H, O nelle specie TAR_i :
 1. TAR_1 : $C_{12}H_{11}$
 2. TAR_2 : $C_{14}H_{10}O$
 3. TAR_3 : $C_{11}H_{10}O_2$

I coefficienti stechiometrici delle specie CO , CO_2 , H_2O , $CHAR$, TAR_{CHO} sono calcolati come media pesata sul rapporto molare di ciascun carbone di riferimento $COAL_i$ e sulla base dei coefficienti stechiometrici riportati in tabella 19:

$$\alpha_j = (100 - N\% - S\%) \times \sum_{i=1}^{N_{COAL}} \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j} \quad j = CO, CO_2, H_2O, CHAR$$

$$\alpha_{TAR} = \frac{(100 - N\% - S\%)}{PM_{TAR}} \times \sum_{j=1}^{NTAR} PM_j \sum_{i=1}^4 \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j}$$

Dove:

- α_j è il coefficiente stechiometrico della specie j per la reazione *One Step*
- $N\%$, $S\%$ sono le percentuali massive di S e N ri-normalizzate

- $\alpha_{COALi,j}$ è il coefficiente stechiometrico riportato in tabella 19 della specie j nel carbone di riferimento $COAL_i$.

La sommatoria di indice i che compare nelle relazioni precedente fornisce le kmoli della specie j per kg di carbone CHO, dato che il modello cinetico dettagliato contempla solo le specie atomiche C, H, O. Al fine di ottenere le kmoli della specie j per kmole di carbone CHONS è necessario moltiplicare la sommatoria per la percentuale massiva di CHO nel carbone di partenza.

Il coefficiente stechiometrico della specie C_xH_y viene calcolato imponendo la chiusura dei bilanci atomici CH. La chiusura dei bilanci atomici all'ossigeno è correttamente ottenuta senza l'introduzione di una specie fittizia $C_xH_yO_z$, dato che la frazione atomica di ossigeno nella miscela TAR del modello dettagliato è la stessa della specie lumped TAR del modello *One Step* e che la specie CH_3O viene suddivisa in una miscela di composti ossigenati inorganici direttamente contemplati nel calcolo dei coefficienti stechiometrici della reazione *One Step*. E' stata scelta come specie lumped C_xH_y una miscela di C_2H_4 e H_2 . I coefficienti stechiometrici delle due specie risultano:

$$\Delta C = \omega_{C,coal} - PM_C \sum_{i=1}^{Nspecie} \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j}$$

$$\Delta H = \omega_{H,coal} - PM_H \sum_{i=1}^{Nspecie} \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j}$$

$$\alpha_{C_2H_4} = \frac{PM_{COAL}}{2} \times \frac{\Delta C}{PM_C}$$

$$\alpha_{H_2} = \frac{PM_{COAL}}{2} \times \left[\frac{\Delta H}{PM_H} - 4 \times \alpha_{C_2H_4} \right]$$

Dove:

- $\omega_{C,coal}$ è la frazione massiva di C normalizzata secondo quanto previsto dallo schema cinetico dettagliato CHO
- ΔC , ΔH sono la differenza massiva rispettivamente di C e H tra la frazione massiva normalizzata di C e H rispetto a quella calcolata considerando le "Nspecie": CHAR (carbonio puro), TAR, CO, CO_2 e H_2O .

4.3. Stima dei coefficienti stechiometrici per le specie azotate e solforate

Gli stessi carboni utilizzati per la riduzione del modello cinetico di pirolisi CHO sono stati utilizzati per la riduzione dello schema cinetico di pirolisi dell'azoto e dello zolfo. Le simulazioni numeriche sono state condotte in regime di alta velocità di riscaldamento 10^4 K/s, in un range di temperatura di 1200-1800 K. Ad un iniziale riscaldamento dalla temperatura ambiente alla temperatura di esercizio, è seguito un plateau alla temperatura di esercizio con un tempo complessivo di pirolisi dell'ordine del secondo.

4.3.1. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi delle specie azotate.

In tabella 20 viene riportata la ripartizione dei diversi carboni nelle specie azotate di riferimento secondo quanto previsto dalla loro caratterizzazione.

Tabella 20: Ripartizione della frazione di azoto nei composti azotati di riferimento.

Coal	N-COAL ₁	N-COAL ₂	N-COAL ₃	NCHAR
Yallourn	0.00	0.15	0.82	0.03
Morwell	0.00	0.25	0.74	0.01
Velva	0.00	0.32	0.64	0.04
Soyakoishi	0.11	0.29	0.61	0.00
South Beluah	0.00	0.49	0.47	0.04
Colowyo	0.00	0.58	0.42	0.00
Wandoan	0.38	0.24	0.37	0.00
Hunter Valley	0.00	0.83	0.17	0.00
Liddel	0.21	0.71	0.08	0.00
Newvale	0.00	0.95	0.04	0.01
Yubari Shinko	0.34	0.65	0.00	0.02
Vicary Creek	0.23	0.62	0.00	0.15
Keyston	0.36	0.39	0.00	0.25
Hongay	0.36	0.16	0.00	0.48

In figura 19 vengono riportate le distribuzioni delle differenti frazioni di azoto nella fase solida, nella fase tar e nella fase gas. E' possibile osservare un andamento regolare delle differenti frazioni in funzione del tenore di carbonio presente nel carbone. Unica eccezione sono i dati relativi al carbone Wandoan di cui si è già discusso in precedenza la peculiarità.

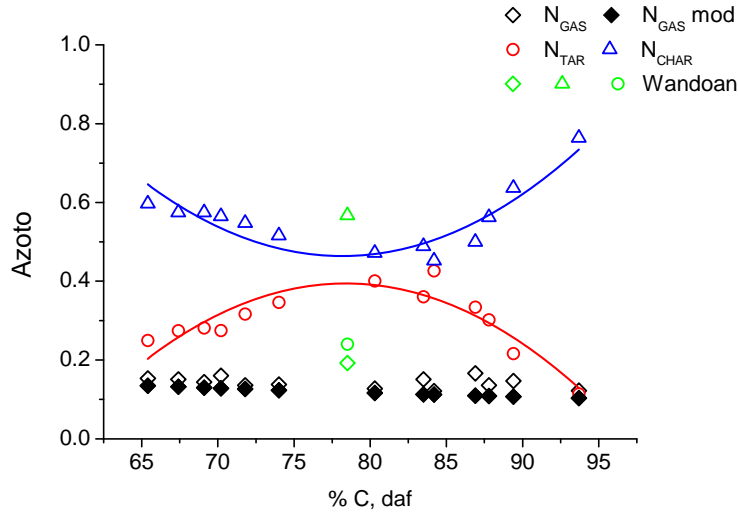


Figura 19: Distribuzione delle specie azotate nella fase solida, tar e gas in funzione della percentuale massiva di carbonio del carbone di partenza.

Con semplici regressioni lineari è possibile determinare la ripartizione dello azoto nelle diverse fasi.

$$N_{TAR} = -6.56 + 0.177 \times C_{\%} - 1.13 \times 10^{-3} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.79$$

$$N_{CHAR} = 7.3 - 0.175 \times C_{\%} + 1.12 \times 10^{-3} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.79$$

$$N_{GAS} = 1 - N_{TAR} - N_{CHAR}$$

Nuovamente, dalla figura 19, si può osservare l'anomalo comportamento del carbone Wandoan, in relazione a carboni appartenenti al suo stesso rango.

Il coefficiente stechiometrico relativo alla specie azotata nella frazione j per unità molare di COAL, risulta:

$$\alpha_{N,j} = N_j \times \omega_N^0 \times \frac{PM_{Coal}}{PM_N} \quad j = CHAR, TAR, GAS$$

Dove:

- $\alpha_{N,j}$ è il coefficiente stechiometrico della specie azotata nella frazione j per unità molare di COAL
- N_j è la frazione massiva della specie azotata nella fase j, rispetto al contenuto iniziale di azoto nel carbone di partenza ω_N^0
- PM_{Coal} è il peso molecolare del carbone (100 kg/kmol) e PM_N è il peso molecolare dell'azoto (14 kg/kmol)

4.3.2. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi delle specie solforate

In tabella 21 viene riportata la ripartizione dei diversi carboni nelle specie solforate di riferimento secondo quanto previsto dalla caratterizzazione delle stesse.

Tabella 21: Ripartizione della frazione di zolfo nei composti solforati di riferimento.

Coal	S _{AL}	S _{ARO}	S _{THIO}	S _{PYR}	S _S
Yallourn	0.226	0.149	0.085	0.49	0.05
Morwell	0.213	0.152	0.094	0.49	0.05
Velva	0.201	0.155	0.103	0.49	0.05
Soyakoishi	0.194	0.156	0.109	0.49	0.05
South Beluah	0.183	0.157	0.119	0.49	0.05
Colowyo	0.169	0.156	0.134	0.49	0.05
Wandoan	0.139	0.149	0.171	0.49	0.05
Hunter Valley	0.127	0.143	0.189	0.49	0.05
Liddel	0.106	0.127	0.226	0.49	0.05
Newvale	0.102	0.122	0.236	0.49	0.05
Yubari Shinko	0.084	0.1	0.275	0.49	0.05
Vicary Creek	0.078	0.091	0.29	0.49	0.05
Keyston	0.067	0.074	0.318	0.49	0.05
Hongay	0.039	0.021	0.399	0.49	0.05

In figura 20 vengono riportate le distribuzioni delle differenti frazioni di zolfo nella fase solida, nella fase tar e nella fase gas.

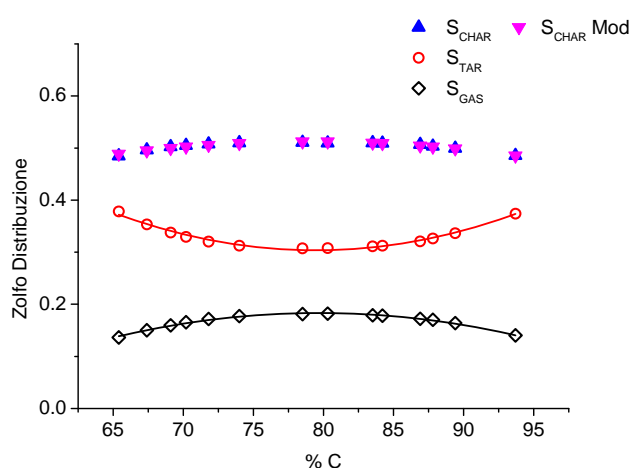


Figura 20: Distribuzione delle specie solforate nella fase solida, tar e gas in funzione della percentuale massiva di carbonio del carbone di partenza.

Anche in questo caso è possibile osservare un andamento delle differenti frazioni in funzione del tenore di carbonio presente nel carbone.

$$S_{TAR} = -2.48 - 5.49 \times 10^{-2} \times C_{\%} + 3.45 \times 10^{-4} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.99$$

$$S_{GAS} = -1.20 + 3.48 \times 10^{-2} \times C_{\%} - 2.182 \times 10^{-4} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.97$$

$$S_{CHAR} = 1 - S_{TAR} - S_{GAS}$$

Il coefficiente stechiometrico relativo alla specie solforata nella frazione j r per unità molare di COAL, risulta:

$$\alpha_{S,j} = S_j \times \omega_S^0 \times \frac{PM_{Coal}}{PM_S} \quad j = CHAR, TAR, GAS$$

Dove:

- $\alpha_{S,j}$ è il coefficiente stechiometrico della specie solforata nella frazione j per unità molare di COAL
- S_j è la frazione massiva della specie solforata nella fase j, rispetto al contenuto iniziale di zolfo nel carbone di partenza ω_S^0
- PM_{Coal} è il peso molecolare del carbone (100 kg/kmol) e PM_S è il peso molecolare dello zolfo (32 kg/kmol)

4.4. Meccanismo Cinetico *One Step* Complessivo

Il meccanismo semplificato, così come il meccanismo dettagliato, prevede tre fasi: solida, tar e gassosa. Si analizzerà ora i prodotti di ciascuna fase.

Fase Solida

La fase solida è costituita dal contributo del residuo proveniente dal meccanismo CHO e dai residui provenienti dai meccanismi N e S.

$$CHAR_{Coal} = CHAR_{CHO} + CHAR_N + CHAR_S$$

In alternativa è possibile definire un solo composto residuo, $CHAR_{Coal}$ di composizione $C_1N_xS_y$ nel seguente modo:

$$x = N_{CHAR} \times \omega_{COAL}^N \times \frac{PM_{COAL}}{PM_N} \times \frac{1}{\alpha_{CHAR}}$$

$$y = S_{CHAR} \times \omega_{COAL}^S \times \frac{PM_{COAL}}{PM_S} \times \frac{1}{\alpha_{CHAR}}$$

Dove α_{CHAR} è il coefficiente stechiometrico della specie CHAR_{CHO} nella reazione $\text{COAL} \rightarrow \text{Prodotti}$ nel meccanismo semplificato *One Step* dello schema cinetico dettagliato CHO.

Fase TAR

La fase tar è costituita dal contributo proveniente dal meccanismo CHO e dai contributi provenienti dai meccanismi N e S.

$$\text{TAR}_{\text{Coal}} = \text{TAR}_{\text{CHO}} + \text{TAR}_{\text{N}} + \text{TAR}_{\text{S}}$$

In alternativa è possibile definire un solo composto residuo, TAR_{Coal} di composizione $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k\text{S}_j$ nel seguente modo:

x, y, z sono stati definiti precedentemente

$$k = N_{\text{TAR}} \times \omega_{\text{COAL}}^{\text{N}} \times \frac{PM_{\text{COAL}}}{PM_{\text{N}}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{TAR}}}$$

$$j = S_{\text{TAR}} \times \omega_{\text{COAL}}^{\text{S}} \times \frac{PM_{\text{COAL}}}{PM_{\text{S}}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{TAR}}}$$

Dove α_{TAR} è il coefficiente stechiometrico della specie TAR_{CHO} nella reazione $\text{COAL} \rightarrow \text{Prodotti}$ nel meccanismo semplificato *One Step* dello schema cinetico dettagliato CHO.

Fase GAS

La fase gas è costituita dal contributo proveniente dal meccanismo CHO e dai contributi provenienti dai meccanismi N e S. Le specie HCN e H_2S possono essere utilizzate come specie rappresentative delle specie N_{GAS} e S_{GAS} . Nello specifico, la scelta delle specie HCN e H_2S è legata all'evidenza sperimentale che nelle condizioni di alte velocità di riscaldamento, i principali prodotti gassosi azotati e solforati sono rispettivamente queste due specie.

Dalle relazioni $\alpha_{\text{N,GAS}}$ e $\alpha_{\text{S,GAS}}$ sono note le frazioni molari di N e S nella fase gas. Al fine di rispettare la chiusura dei bilanci atomici, sarà necessario depauperare dalla miscela C_xH_y le quantità complementari di H e C per le specie H_2S e HCN.

$$\alpha_j = (100 - N_{\%} - S_{\%}) \times \sum_{i=1}^4 \frac{\omega_{\text{COAL}i}}{PM_{\text{COAL}i}} \times \alpha_{\text{COAL}i,j} \quad j = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{PM_{\text{COAL}}}{2} \times \frac{\Delta\text{C}}{PM_{\text{C}}} - \frac{1}{2} \alpha_{\text{N,GAS}}$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{PM_{\text{COAL}}}{2} \times \left[\frac{\Delta\text{H}}{PM_{\text{H}}} - 4 \times \alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} \right] + \frac{1}{2} \alpha_{\text{N,GAS}} - \alpha_{\text{S,GAS}}$$

In tabella 22 vengono riportati i coefficienti stechiometrici relativi ai differenti carboni utilizzati nel corso di questa modellazione.

Tabella 22: Coefficienti stechiometrici nella reazione *One Step*

Coal	CHAR			TAR			GAS						
	CHAR _{CHO}	CHAR _N	CHAR _S	TAR _{CHO}	TAR _N	TAR _S	CO	H ₂ O	CO ₂	C ₂ H ₄	H ₂	HCN	H ₂ S
Yallourn	2.219	0.0279	0.0046	0.143	0.0092	0.0035	0.721	0.432	0.222	0.323	0.632	0.0058	0.0013
Morwell	2.440	0.0214	0.0046	0.140	0.0096	0.0033	0.696	0.393	0.199	0.331	0.722	0.0047	0.0014
Velva	2.795	0.0602	0.0109	0.130	0.0331	0.0075	0.641	0.343	0.171	0.313	0.751	0.0139	0.0035
Soyakoishi	2.627	0.0734	0.0047	0.154	0.0449	0.0031	0.599	0.322	0.161	0.319	0.823	0.0174	0.0015
South Beluah	3.278	0.0516	0.0458	0.117	0.0358	0.0294	0.563	0.258	0.123	0.309	0.849	0.0126	0.0154
Colowyo	3.374	0.0700	0.0064	0.120	0.0552	0.0039	0.571	0.241	0.112	0.327	0.974	0.0177	0.0022
Wandoan	2.989	0.0303	0.0064	0.204	0.0263	0.0038	0.398	0.202	0.100	0.311	0.976	0.0076	0.0023
Hunter Valley	4.198	0.0699	0.0072	0.104	0.0595	0.0043	0.473	0.123	0.044	0.330	1.166	0.0170	0.0026
Liddel	4.146	0.0757	0.0096	0.144	0.0573	0.0058	0.356	0.074	0.022	0.317	1.209	0.0169	0.0034
Newvale	4.677	0.0514	0.0080	0.095	0.0374	0.0049	0.423	0.062	0.010	0.334	1.262	0.0112	0.0028
Yubari Shinko	4.280	0.0779	0.0055	0.167	0.0461	0.0035	0.266	0.030	0.000	0.306	1.242	0.0153	0.0019
Vicary Creek	4.897	0.0867	0.0063	0.130	0.0470	0.0041	0.256	0.028	0.000	0.267	1.078	0.0163	0.0021
Keyston	5.021	0.0989	0.0133	0.148	0.0445	0.0090	0.159	0.018	0.000	0.221	0.922	0.0172	0.0043
Hongay	5.880	0.0586	0.0091	0.128	0.0118	0.0070	0.066	0.007	0.000	0.150	0.634	0.0081	0.0026

Nelle figure 21-23 vengono riportati alcuni confronti tra la predizione del modello dettagliato e la predizione del modello *One step* per tre differenti carboni, Yallourn, rappresentativo dei carboni lignitici, Liddel rappresentativo dei carboni bituminosi e Hongay rappresentativo dei carboni antracitici, a due differenti temperature (1500 e 1800 K). Le prove sono state condotte con una velocità di riscaldamento di 10^4 K/s.

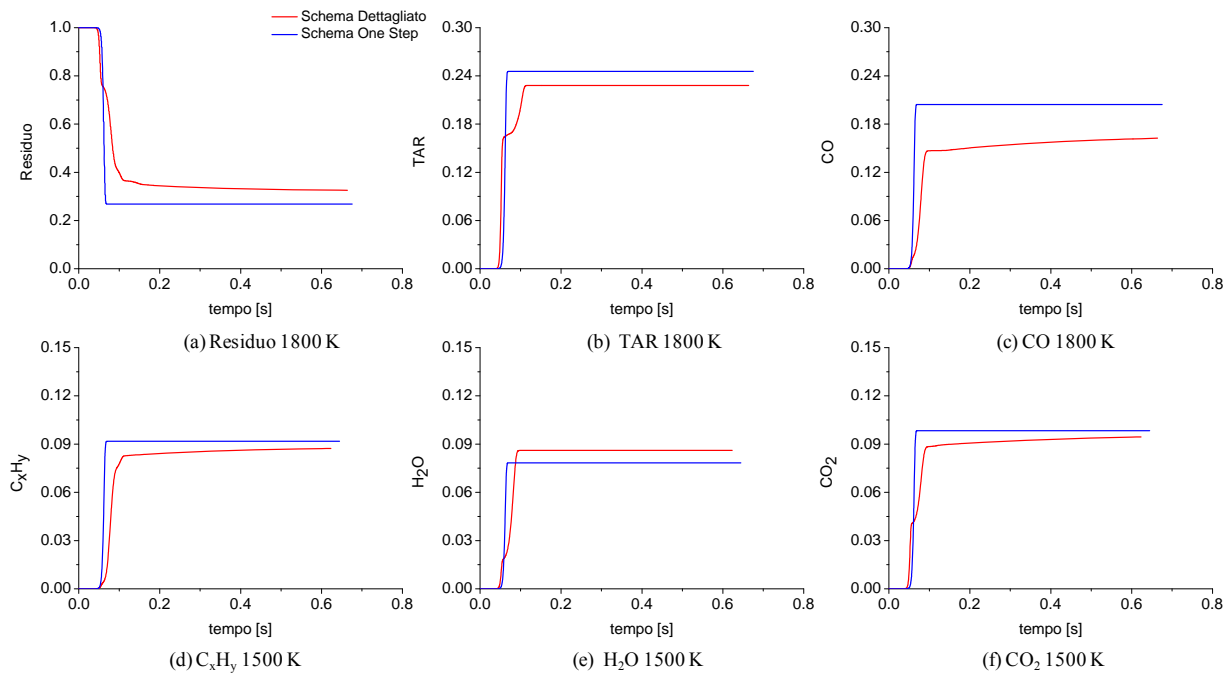


Figura 21: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Yallourn (lignitico) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).

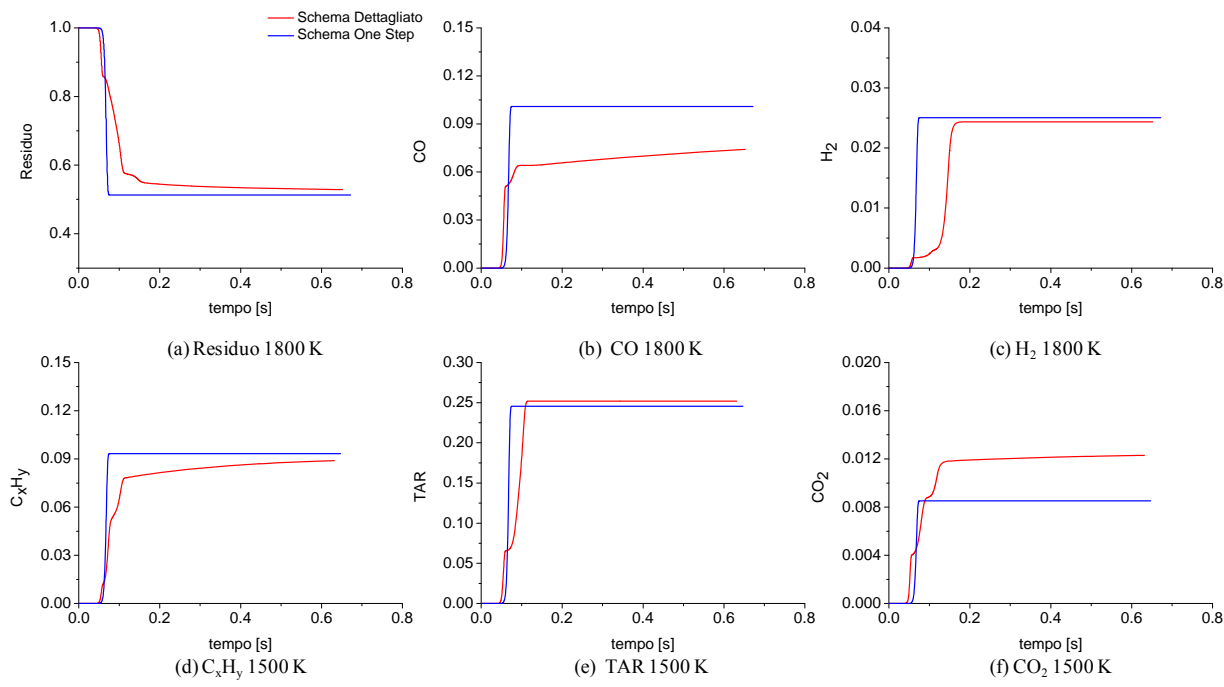


Figura 22: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Liddel (Bituminoso) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).

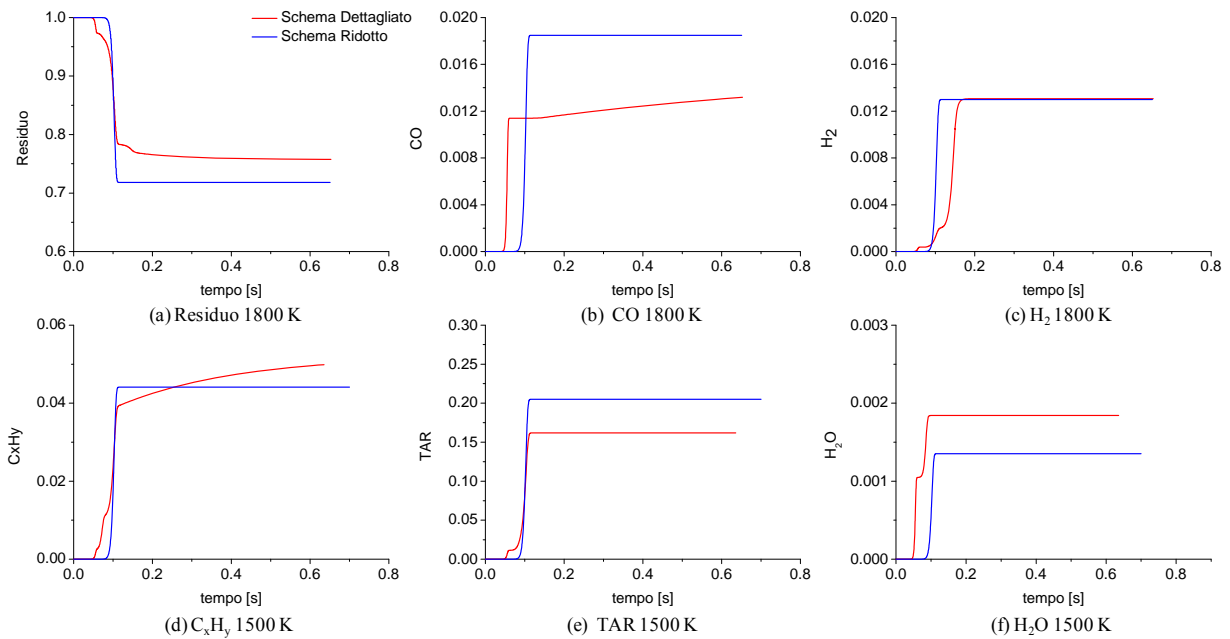


Figura 23: Confronto tra la predizione del modello *One Step* ed il modello dettagliato per il carbone Hongay (Antracitico) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).

Complessivamente il modello *One Step* riesce a cogliere i principali aspetti del modello dettagliato. I parametri cinetici sono determinati con buona precisione, mediando l'effetto tra la decomposizione del carbone di riferimento COAL₃ (più reattivo) e la decomposizione del carbone di riferimento COAL₁ (più refrattario).

I valori asintotici sono predetti con ragionevole accuratezza. La differenza può essere legata a due fattori:

1. Il modello dettagliato, anche nel caso di reazioni di alta temperatura prevede la formazioni di specie molecolari intrappolate nelle fase metaplasto, che solo in un secondo momento verranno rilasciate in fase gas. Nel caso delle specie CO e C_xH_y si osserva un trend a crescere in funzione del tempo a testimonianza del continuo rilascio di queste specie dai loro precursori presenti nel metaplasto. Il modello *One step* prevede un rilascio diretto di queste specie, e quindi solo quando la temperatura sarà sufficientemente elevata, i valori asintotici tra i due modelli risulteranno confrontabili
2. Lo schema cinetico dettagliato contempla anche le reazioni di bassa temperatura, che, sebbene di influenza limitata, possono contribuire ad uno scostamento tra il modello dettagliato e quello *One step*.

Nelle figure 24 e 25 vengono riportati i confronti tra la predizione del modello *One Step* ed il modello dettagliato per il rilascio delle specie azotate e solforate a due differenti temperature finali di pirolisi, 1400 K e 1700 K (velocità di riscaldamento 10^4 K/s).

In entrambi i casi il modello *One Step* coglie gli aspetti essenziali, sia in termini cinetici (fase iniziale del degrado delle specie azotate e solforate) sia in termini di valori asintotici. Le discrepanze relative al diverso valore asintotico sono attribuibili a due aspetti:

1. Le correlazioni empiriche relative alla distribuzione, in particolare per le specie azotate.
2. Il modello dettagliato, sia delle specie azotate sia delle specie solforate, a differenza del modello *One Step*, mette in conto la reazione di degrado del residuo solido a dare prodotti gassosi, come evidenziato nelle figure 23 e 24 dal continuo degrado del residuo solido.
3. Lo schema cinetico dettagliato contempla anche le reazioni di bassa temperatura, che, sebbene di influenza limitata, possono contribuire ad uno scostamento tra il modello dettagliato e quello *One step*.

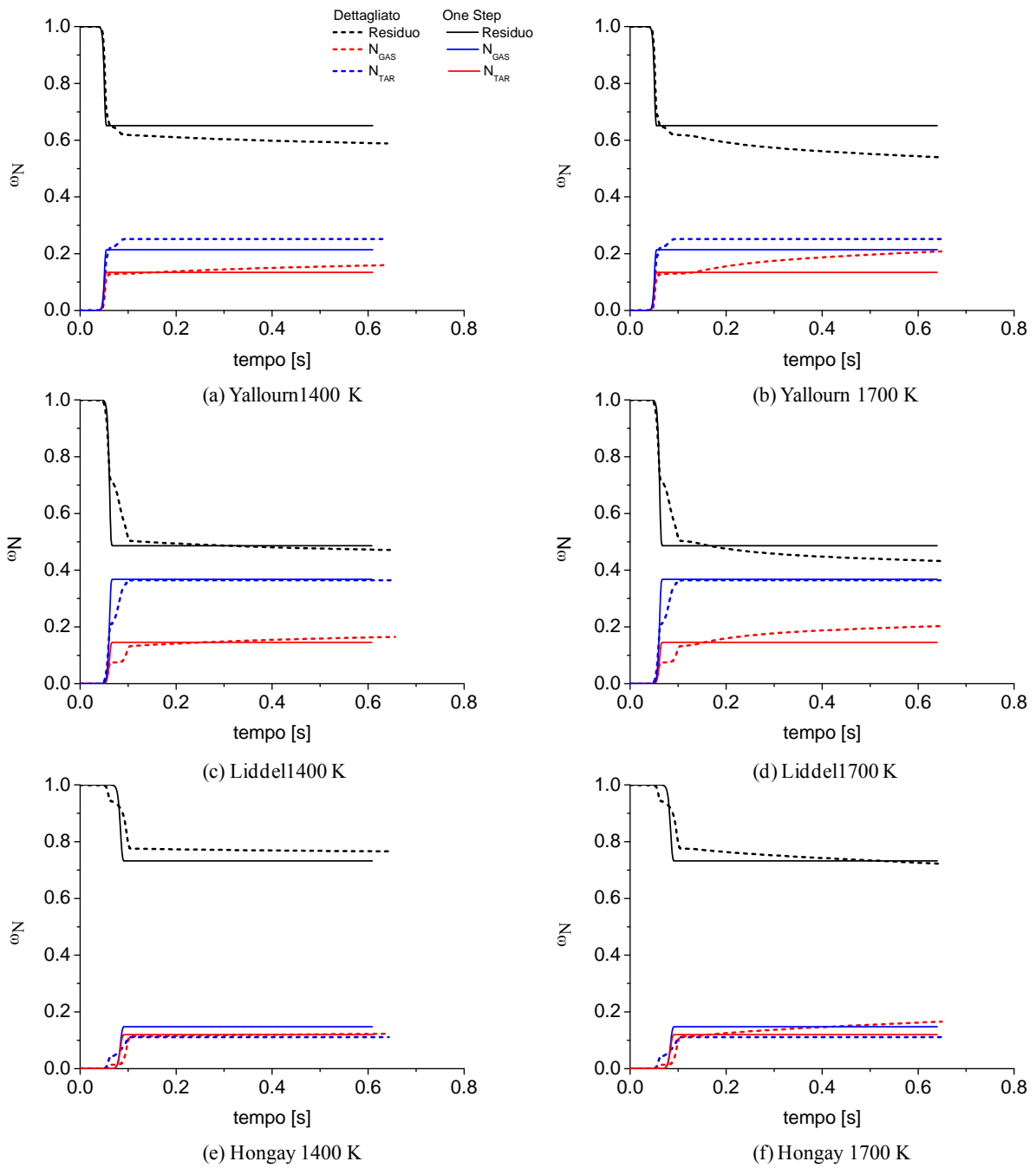


Figura 24: Confronto tra la predizione del modello azotato dettagliato e quello One Step per i diversi carboni a due differenti temperature (1400 e 1700 K).

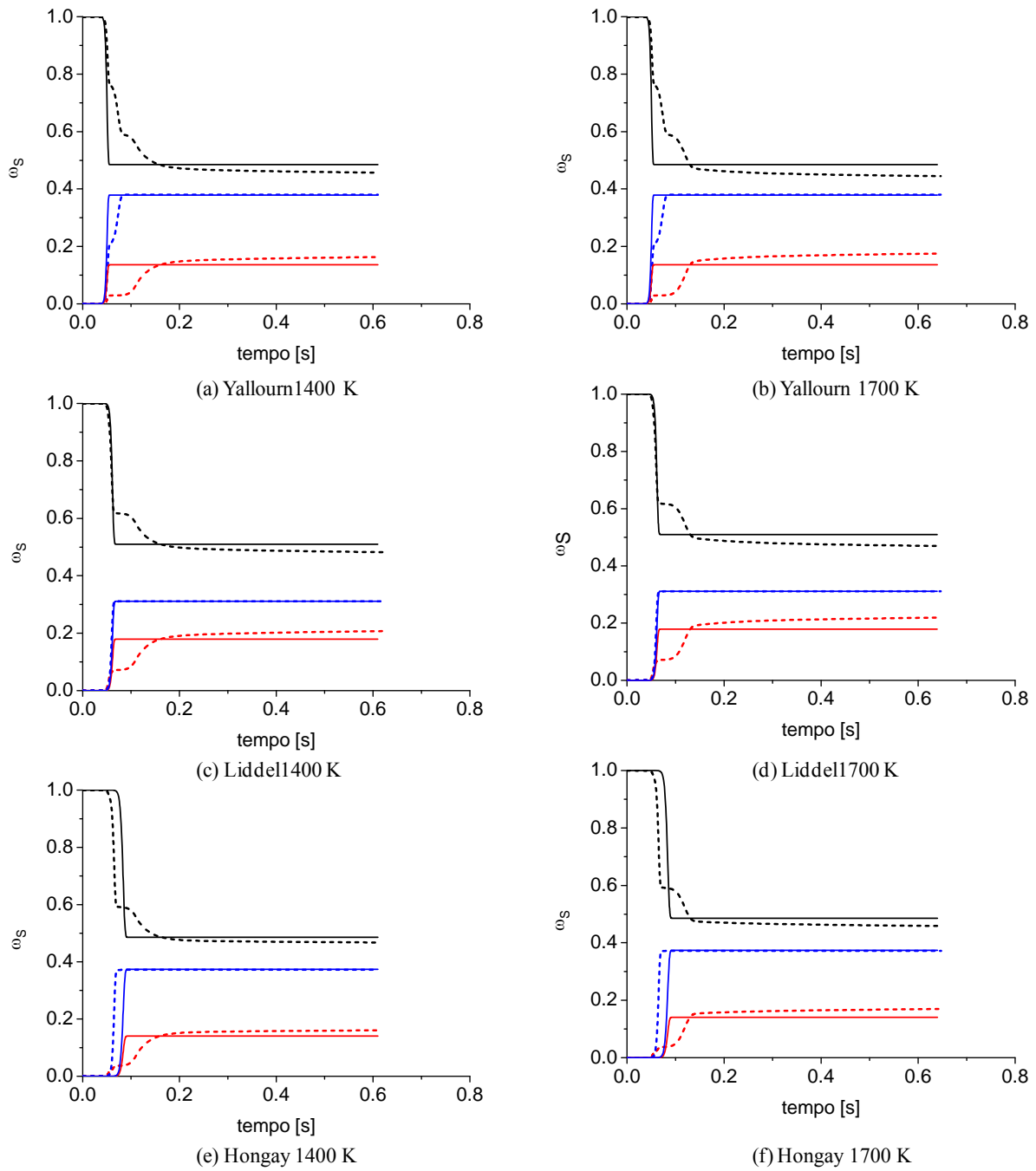


Figura 25: Confronto tra la predizione del modello solfoato dettagliato e quello One Step per i diversi carboni a due differenti temperature (1400 e 1700 K).

5. Conclusioni

L'attività di ricerca svolta in questo anno ha consentito la messa a punto di uno schema cinetico "semi-dettagliato" e predittivo della volatilizzazione del carbone. Tale meccanismo è composto da 59 specie e 70 reazioni e consente di descrivere il rilascio delle principali specie gassose, sia organiche che inorganiche, contenente eteroatomi azotati o solforati. Lo stesso dicasi per il tar e per il char, caratterizzati nella loro composizione medie e anche nella eventuale presenza di N e S. Il modello è stato convalidato sulla scorta di un numero consistente di dati sperimentali, mostrandosi in grado di predire le principali caratteristiche sperimentalmente osservate.

E' stato successivamente sviluppato un modello cinetico semplificato *One Step* specifico per ciascun carbone, in grado di essere utilizzato all'interno di codici di fluidodinamica computazionale. Il modello semplificato è stato ottenuto partendo dai risultati del sistema dettagliato, ricavando attraverso processi di semplificazione una formulazione estremamente ridotta e di validità parziale, legata alle condizioni operative, in termini di temperatura e di velocità di riscaldamento, tipiche di un bruciatore a polverino di carbone. I parametri cinetici, fattore di frequenza ed energia di attivazione, sono stati ottenuti attraverso un processo di regressione non lineare. L'obiettivo prefissato e raggiunto, è stato quello di sviluppare delle semplici regole per la determinazione dei coefficienti stechiometrici e delle semplici correlazioni empiriche per la determinazione dei parametri cinetici, specifici per carbone. Con un solo atto reattivo, si riesce a descrivere l'evoluzione temporale dei composti idrocarburici, dei composti azotati e dei composti solforati.

Il modello proposto è in grado di caratterizzare il comportamento della fase solida (CHAR), della fase tar e della fase gassosa, sia in termini di ripartizione nelle differenti fasi sia in termini di composizione delle stesse. In particolare, il modello prevede il rilascio di differenti specie gassose, sia di natura inorganica (CO, CO₂, H₂O, H₂, H₂S) sia di natura organica (C₂H₄, HCN). Il confronto con i risultati del modello completo hanno confermato la validità dell'approccio.

Bibliografia

- [1] Porada, S. *Fuel*, (2004) 83 (9), 1191-1196.
- [2] Xu C.W., Tomita A. *Fuel* 1987, 66 (5), 627.
- [3] Xu C.W., Tomita A. *Fuel* 1987, 66 (5), 632.
- [4] Solomon P.R., Serio M.A., Carangelo R. M., and Bassilakis R. *Energy & Fuels* 1990 (4), 319.
- [5] Fletcher TH, Kerstein AR, Pugmire RJ, Grant DM. *Energy & Fuels* 1990;4:54–60.
- [6] Hercog, J, Tognotti, L., 2008 IFRF Doc No E 36/y/02
- [7] Perry S.T., *A Global Free-Radical Mechanism for Nitrogen Release During Coal Devolatilization Based on Chemical Structure*, Ph.D thesis, Brigham Young University, Utah, USA.
- [8] Solomon P.R., Colket M.B., *Fuel*, 57:749, 1978.
- [9] Zhang H., Fletcher T.H., *Energy & Fuels*, 15:1512-22, 2001.
- [10] Genetti D., Fletcher T.H., *Energy & Fuels*, 13:1082-1091, 1999.
- [11] Uzun D, Ozdogan S. *Fuel* 1997; 76:995-97.
- [12] Gryglewicz G. *Fuel* 1995; 74:356-61.
- [13] Garcia-Labiano F, Hampartsoumian E, Williams A. *Fuel* 1995; 74:1072-79.
- [14] Miura K, Mae K, Shimada M, Minami H. *Energy & Fuels* 2001; 15:629- 36.
- [15] Gryglewicz G. *Fuel Processing Technology* 1996; 46:217-26.
- [16] Zhou Q, Hu H, Liu Q, Zhu S, Zhao R. *Energy & Fuels* 2005; 19: 892-97.
- [22] Baruah BP, Khare P. *Energy & Fuels* 2007; 21:3346-52.
- [17] Hu H, Zhou Q, Zhu S, Meyer B, Krzack S, Chen G. *Fuel Proc. Techn.* 2004; 85:849- 61.
- [18] Tsai LY, Chen CF, Finkelman RB. *TAO* 2005; 16:641-51.
- [19] Rutkowski P, Gryglewicz G, Mullens S, Yperman J. *Energy & Fuels* 2003; 17:1416-22.
- [20] Jorjani E, Yperman J, Carleer R, Rezai B. *Fuel* 2006; 85:114-20.
- [21] Maes II, Gryglewicz G, Machnikowska H, Yperman J, Franco D V, Mullens J, Van Poucke LC. *Fuel* 1997; 76: 391-96.
- [22] Padgett PL, Rimmer SM, Ferm JC, Hower JC, Eble FC, Mastalerz M. *Int. J. Coal Geology* 1999; 39: 97-120.
- [23] Mastalerz M, Kvale EP, Stankiewicz BA, Portle K. *Organic Geochem.* 1999; 30:57-73.
- [24] Mastalerz M, Padgett PL. *International Journal of Coal Geology* 2002; 48:217- 31.
- [25] Mastalerz M, Padgett PL, Eble CF. *Int. J. Coal Geology* 2000; 43:211- (2000)
- [26] Attar A. *Fuel* 1978 ; 57: 201-12.
- [27] Yan J, Yang J, Liu Z. *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39: 5043- (2005).
- [28] George GN, Gobarty ML, Kelemen SR, Sansone M. *Energy & Fuels* 1991; 5:93-97.
- [29] Huffman GP, Mitra S, Huggins FE, Shah N, Vaidya S, Fulong L, *Energy & Fuels* 1991; 5 : 574-81.
- [30] Niwa K, Katsufuji Y, Maekawa T, *Nippon Kinsoku Gakkai Shi*, 1953; 17: 431.
- [31] Padrick TD, Thomas MG, Stohl FV. *Research Report No. SAND80-1426*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, June 1980.

- [32] Yani S, Zhang D. Fuel Processing Technology 2010; 91: 313-21.
- [33] Yani S, Zhang D. Fuel 2009; 89: 1700-08.
- [34] Nomura M., Pugmire R.J., Fletcher T.H., Morooka S., Ye C., International Research Grant Final report, 1999.
- [35] Kambara S, Takarada T, Yamamoto Y, Kato K. Energy Fuels 1993;7: 1013–20
- [36] Solomon PR, Colket MB, Fuel 1978;57:749
- [37] Blair DW, Wendt JOL, Bartok W. ProcCombust Inst 1976;16:475– 89
- [38] Chen Y, Matsuda H, Hasatani M. In: Michaelian KH. Proceedings of the International Conference on Coal Science, London: Butterworth/Heinemann; 1993. p. 55– 8
- [39] Baxter LL, Mitchell RE, Fletcher TH, Hurt RH. Energy Fuels 1996;10:188–96.
- [40] Sugawara K, Tozuka Y, Sugawara T, Nishiyama Y. Fuel Processing Technology 1994; 37:73-85.
- [41] Pohl J.H., Sarofim A.F., 16th Symposium (International) on Combustion, page 491, Pittsburgh, Pennsylvania, 1977. The Combustion Institute.