



Ricerca di Sistema elettrico

# Modellazione della cinetica di ossidazione e pirolisi della frazione volatile del carbone

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



## MODELLAZIONE DELLA CINETICA DI OSSIDAZIONE E PIROLISI DELLA FRAZIONE VOLATILE DEL CARBONE

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

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per l'ottimizzazione dei processi di combustione e di ossi-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Reazione in fase gas dei prodotti della volatilizzazione del carbone"*

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Giammartini.

Responsabile scientifico Politecnico di Milano: Tiziano Faravelli

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	7
2.1 MODELLO CINETICO DI PIROLISI DEL CARBONE .....	7
2.1.1 <i>Caratterizzazione della matrice carboniosa</i> .....	8
2.1.2 <i>Schema cinetico di pirolisi</i> .....	8
2.1.3 <i>Convalida del modello cinetico di pirolisi</i> .....	10
2.2 MODELLO CINETICO DI OSSIDAZIONE E PIROLISI DELLA FRAZIONE VOLATILE .....	12
2.2.1 <i>Metodologia: Analisi dei flussi reattivi per la riduzione degli schemi cinetici</i> .....	13
2.2.2 <i>Confronti con i dati sperimentali e con il modello dettagliato</i> .....	14
2.3 APPLICAZIONI .....	19
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	20

## Sommario

Il carbone è una importante risorsa energetica mondiale, per via della sua ampia distribuzione, e della sua ampia disponibilità ma a causa delle forti emissioni di CO<sub>2</sub> e di ossidi di azoto e zolfo è una sorgente a forte impatto ambientale.

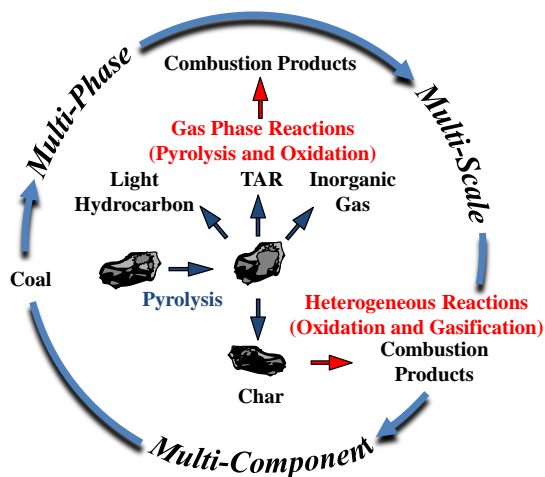
La combustione del carbone è un processo multi-fase, multi-scala e multi-componente che coinvolge molti composti (gas, liquidi, solidi), diversi aspetti cinetici (devolatilizzazione, reazioni eterogenee, reazioni secondarie in fase gas) così come fenomeni di trasporto sia alla scala della particella sia alla scala del reattore. La descrizione dei processi chimico-fisici coinvolti nella combustione di carbone, permette di definire ed aggiornare le strategie migliori per la riduzione dell' impatto ambientale del carbone. Una modellazione accurata ed affidabile richiede non solo la caratterizzazione della fase di pirolisi che definisca la quantità e la composizione della fase gas e della fase solida ma anche la caratterizzazione dei meccanismi cinetici nei quali queste specie sono coinvolte.

In quest'ottica è stato sviluppato un meccanismo cinetico ridotto di pirolisi e di ossidazione delle specie volatili formato da 47 specie chimiche (molecolari e radicaliche), da C<sub>0</sub> a C<sub>14</sub>, coinvolte in 415 reazioni. Il modello cinetico ridotto è stato sviluppato analizzando i flussi di formazione e consumo, predetti utilizzando uno schema cinetico dettagliato, delle specie volatili coinvolte nella pirolisi del carbone in differenti condizioni di temperatura e stechiometria. Sulla base del valore assoluto dei flussi di ciascuna specie è stato possibile individuare le specie più importanti ed i percorsi cinetici dominanti. I parametri cinetici di ciascuna reazione presenti nello schema cinetico ridotto mantengono la consistenza con i parametri cinetici del meccanismo dettagliato. Infine il modello ridotto è stato confrontato sia con dati sperimentali di velocità di fiamma sia con il modello dettagliato ottenendo un accordo più che soddisfacente. Inoltre la struttura dello schema cinetico lo rende facilmente utilizzabile in codice fluidodinamici come ANSYS-FLUENT e OpenFOAM.

## 1 Introduzione

Il controllo dell'impatto ambientale delle centrali a polverino di carbone è particolarmente sentito soprattutto in merito alla varietà di inquinanti prodotti sia sotto forma di particelle (liquide e solide) che in forma gassosa. Oltre agli inquinanti già normati ( $SO_x$ ,  $NO_x$ , CO, particolato totale sospeso,  $NH_3$ , HCN), per i quali sono comunque previsti limiti sempre più stringenti, dovranno essere monitorati e limitati anche i microinquinanti organici ed inorganici (particolato fine ed ultrafine). La chiave per migliorare l'efficienza di un impianto ed il controllo delle emissioni di inquinanti è la capacità di una accurata predizione delle prestazioni del processo, la quale richiede lo sviluppo di modelli matematici in grado di descrivere i processi elementari che avvengono alla scala della singola particella di carbone nell'ambiente di combustione considerato.

Nel caso della combustione delle particelle di carbone, il processo coinvolge sia fenomeni cinetici come la pirolisi, le reazioni secondarie in fase gas e le reazioni eterogenee in fase solida sia fenomeni fisici come la diffusione delle specie volatili dal cuore della particelle alla fase gas e viceversa, stabilità della fiamma, irraggiamento, etc. La Figura 1 evidenzia i processi chimici coinvolti nella combustione del carbone. Questi processi sono influenzati sia dal rango del carbone sia dalle condizioni operative, quali velocità di riscaldamento, temperatura, pressione, composizione della miscela comburente.



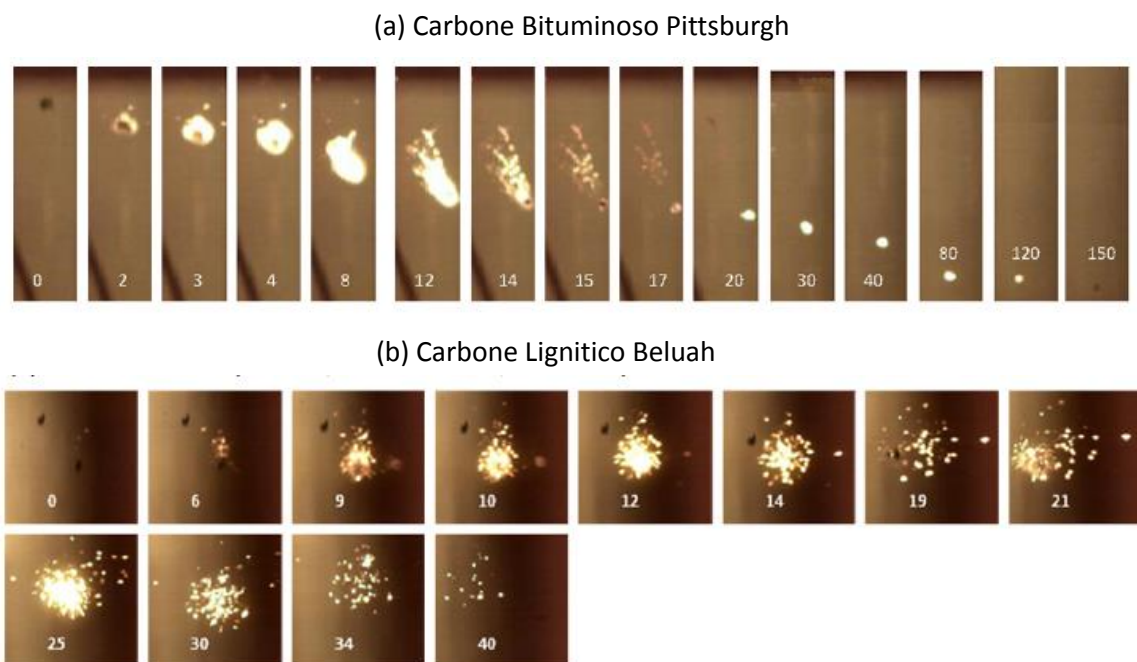
**Figura 1: Processi chimici coinvolti nella combustione di una particella di carbone**

La combustione di un qualsiasi combustibile solido inizia sempre dalla fase di pirolisi o devolatilizzazione. La pirolisi è un processo termico di decomposizione della matrice solida che conduce ad un rilascio di composti in fase gas ed alla formazione di un residuo solido chiamato char.

Durante il processo di pirolisi, la formazione e composizione della frazione volatile dipende dalla competizione tra le reazioni di rilascio in fase gas e le reazioni di ricombinazione superficiali. Questa competizione è influenzata dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura. A basse velocità di

riscaldamento e a bassa temperature, le reazioni di ricombinazione hanno un ruolo significativo limitando il rilascio della frazione volatile. Ad alte velocità di riscaldamento ed alte temperature le reazioni dominanti sono quelle di rilascio in fase gas, con il risultato che la frazione volatile rilasciata è maggiore di quella ottenuta in condizioni di bassa velocità di riscaldamento. La quantità di composti rilasciata così come la composizione dipende anche dal rango del carbone. Carboni lignitici rilasciano una notevole frazione volatile caratterizzata da un elevato contenuto di composti ossigenati inorganici. I carboni bituminosi rilasciano una frazione volatile inferiore a quella dei carboni lignitici caratterizzata da un elevato contenuto di composti ad alto peso molecolare. Infine, i carboni antracitici mostrano una scarsa tendenza al rilascio di composti volatili.

La fase successiva alla pirolisi è l'ignizione e combustione della particella carboniosa che può avvenire in due differenti modi: (i) ignizione della frazione volatile (ii) ignizione simultanea della frazione volatile e del solido residuo. La Figura 2 mostra le modalità di ignizione e combustione in aria per due particelle di carbone [1]. Questo tipo di comportamento dipende sia dal rango del carbone sia dalle condizioni operative [2].



**Figura 2: Combustione di due particelle di carbone (a) carbone bituminoso Pittsburgh e (b) carbone lignitico Beluah [1]**

Per concentrazioni di ossigeno inferiori al 50%, l'ignizione dei carboni bituminosi è causata dalla combustione della frazione volatile con la formazione di una fiamma attorno alla particella (Figura 2a). Solo quando la combustione dei volatili sarà completata, l'ossigeno potrà arrivare sulla superficie della particella e dar luogo alla combustione del solido residuo. Per concentrazioni superiori al 50-60%, l'ignizione è causata dalla simultanea combustione della fase volatile e della fase solida. I carboni lignitici igniscono con

la seconda modalità (Figura 2b). Questo comportamento è dovuto sia alla diversa composizione della frazione volatile, altamente ossigenata, sia alla frammentazione della particella solida con formazione di particelle di piccole dimensioni con elevata capacità di scambio che favoriscono l'apporto di ossigeno alla superficie della particella. Infine, nel caso dei carboni antracitici, a causa della limitata frazione volatile rilasciata, domina la seconda modalità di ignizione.

La conoscenza dei tempi caratteristici e delle modalità di ignizione ha una valenza importante nell'economia del processo di combustione, non solo a livello di stabilità della fiamma, formazione di inquinanti ma anche a livello di dimensionamento della camera di combustione [3].

Nel campo della stima dei tempi caratteristici e delle modalità di ignizione è stato condotto uno studio specifico in collaborazione con la Northeastern University, dove è stata svolta l'attività sperimentale. Il risultato di questo lavoro congiunto è una pubblicazione recentemente apparsa su *Combustion and Flame*: T. Maffei, R. Khatami, S. Pierucci, T. Faravelli, E. Ranzi, Y.A. Levendis, "Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) atmospheres", *Combustion and Flame*, 160 (11), 2013, Pages 2559–2572

che viene allegato a questa relazione.

In letteratura esistono diversi schemi cinetici dettagliati [4-6], in grado di descrivere la combustione della frazione volatile e predire i tempi caratteristici di ignizione, ma l'applicazione di questi modelli in calcoli CFD risulta computazionalmente troppo onerosa. In quest'ottica è stato sviluppato un meccanismo cinetico ridotto di pirolisi e di ossidazione delle specie volatili formato da 47 specie chimiche (molecolari e radicaliche), da C<sub>0</sub> to C<sub>14</sub>, coinvolte in 415 reazioni, direttamente utilizzabile in codice CFD commerciali.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Lo sviluppo del modello cinetico di pirolisi ed ossidazione della frazione volatile è basato ovviamente sulle specie volatile contemplate nello schema cinetico di pirolisi del carbone. Per questo motivo, prima di descrivere il modello di pirolisi ed ossidazione della fase volatile, è necessario fornire una breve descrizione del modello di devolatilizzazione con particolare attenzione alle specie volatili [7].

### 2.1 Modello cinetico di pirolisi del carbone

Il modello cinetico di pirolisi del carbone fornisce una descrizione del processo di devolatilizzazione a due diversi livelli:

- 1) descrizione della matrice carboniosa basata su una caratterizzazione "triangolare"
- 2) descrizione del processo reattivo attraverso un meccanismo cinetico multi-steps.



### 2.1.1 Caratterizzazione della matrice carboniosa

Il generico carbone è descritto sulla base di una combinazione lineare di tre carboni di riferimento che costituiscono i vertici di un triangolo nel campo delle composizioni massive (H-C). La ripartizione dei carboni di riferimento è ottenuta nel rispetto dei bilanci atomici C, H ed O (cioè DAF e priva di N e S).

La Figura 3 riporta la struttura dei carboni di riferimento, ed il diagramma triangolare illustrato.

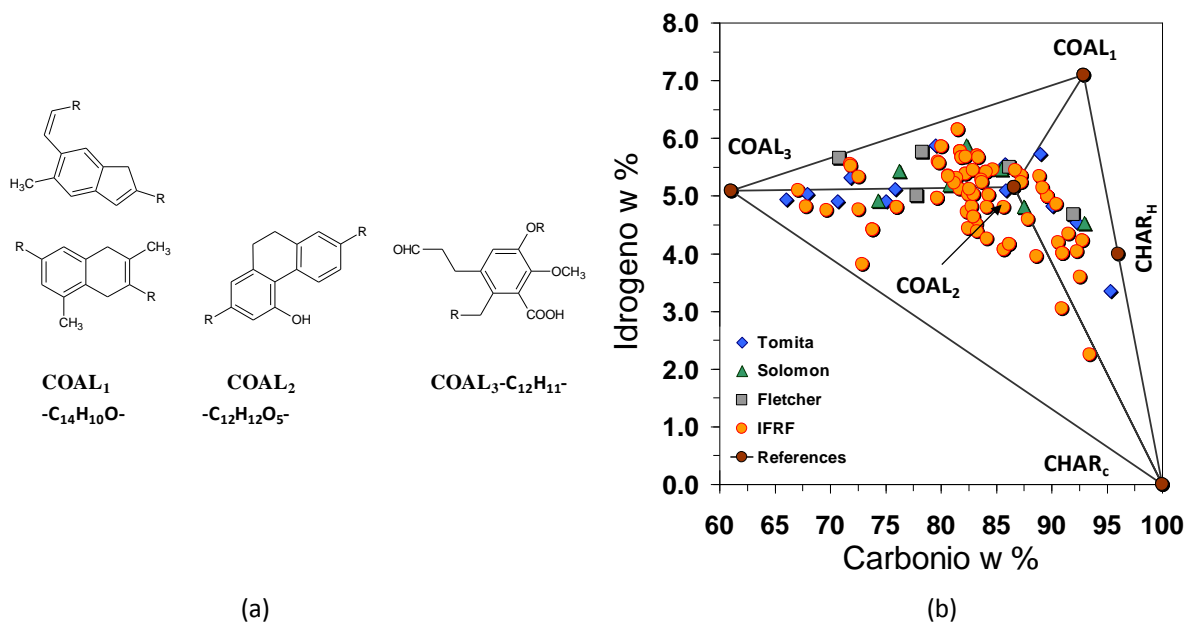


Figura 3: *Struttura e composizione dei carboni di riferimento (a) e Caratterizzazione triangolare (b)*

### 2.1.2 Schema cinetico di pirolisi

Ogni carbone di riferimento evolve secondo il proprio sotto-modello cinetico ed il processo di devolatilizzazione 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 30 reazioni. Il meccanismo cinetico prevede reazioni sia di bassa temperatura sia di alta temperatura, suddivise in reazioni di:

- decomposizione del COAL<sub>i</sub> a bassa temperatura, a dare prodotti in fase condensata (metaplasto);
- decomposizione del COAL<sub>i</sub> ad alta temperatura, a dare prodotti in fase gas;
- reazioni di cross-linking (reticolazione);
- reazioni di rilascio dei prodotti intrappolati nella fase metaplasto;

La Figura 4 riporta in maniera schematica i principali stadi del processo di devolatilizzazione.



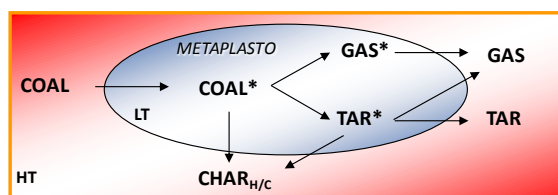


Figura 4: Meccanismo semplificato del processo di devolatilizzazione

A bassa temperatura i carboni di riferimento decompongono formando una fase solida, char, e delle pseudo specie intrappolate nella fase metaplasto chiamate tar\* e gas\* che rappresentano i precursori delle rispettive specie tar and gas. L'energia di attivazione apparente di questo processo è compresa tra 33000-40000 cal/mol. Le specie tar\* possono evolvere con una loro cinetica liberando i composti tar verso la fase gas oppure reagire con la specie solida CHAR<sub>H</sub> attraverso reazioni di cross-linking o reticolazione, a favore di un incremento del char residuo e di un ulteriore rilascio di gas leggeri. Anche le specie gas\* possono evolvere secondo una propria cinetica rilasciandosi 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 hanno 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<sub>3</sub> e COAL<sub>2</sub> ai 1200 °C del COAL<sub>1</sub>, in accordo con la crescente aromaticità delle strutture di riferimento che implica una minor reattività.

La frazione volatile prevista dal modello cinetico di pirolisi è costituita da:

- 1) composti ossigenati inorganici: H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>
- 2) composti ossigenati organici: CH<sub>3</sub>OH e CH<sub>2</sub>O
- 3) idrocarburi a basso peso molecolare: e.g. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- 4) Idrocarburi aromatici: e.g. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>
- 5) idrocarburi ad alto peso molecolare denominati TAR.

Con la terminologia "TAR" si intendono tutte quelle specie che a temperatura ambiente si trovano in fase condensata o in fase solida, mentre nelle condizioni tipiche del processo di devolatilizzazione sono presenti in fase gas. La struttura e composizione della fase TAR è generalmente rappresentativa della struttura del carbone di partenza. Su questa base, il modello cinetico di pirolisi tratta le specie appartenenti alla fase tar come degli pseudocomponenti aventi composizione e struttura media simile a quella del carbone di riferimento da cui proviene. In un modello, nel quale si desideri contemplare le reazioni secondarie in fase gas, è necessario conoscere non solo la composizione ma anche la struttura dei composti appartenenti alla fase tar. Su questa base, i diversi TAR sono stati ripartiti in opportuni composti di riferimento nel rispetto dei bilanci atomici:

- TAR<sub>1</sub>: miscela al 52% (peso) da acenaftalene (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) e al 48% w da tetraidronaftalene (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>);

- TAR<sub>2</sub>: fenantren-4-olo (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O).
- TAR<sub>3</sub>: miscela al 28% (peso) da cumarile (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>), al 43% (peso) da fenantren-4-olo (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O) e al 29% (peso) da 3-(4-idrossi-3,5-dimetossifenil)prop-2-ale (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>);

Le strutture di riferimento delle specie lumped TAR sono illustrate in Figura 5. E' bene sottolineare come la composizione chimica, la struttura di riferimento dei singoli componenti e di conseguenza la ripartizione delle specie lumped TAR, è una scelta puramente arbitraria, alla luce della complessità delle specie costituenti la fase tar e delle difficoltà sperimentali di determinazione della composizione e della struttura di questi composti.

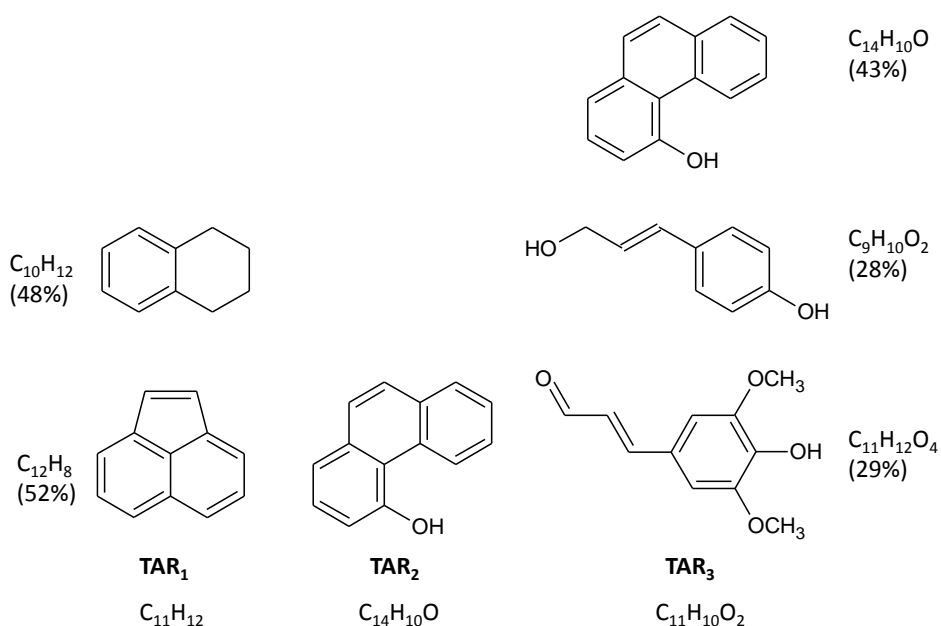


Figura 5: Strutture lumped di riferimento per i componenti tar

### 2.1.3 Convalida del modello cinetico di pirolisi

La convalida del modello è stata fatta utilizzando un gran numero di informazioni sperimentali riportate in letteratura [8-13], in condizioni operative e reattoristiche molto differenti tra di loro. L'utilizzo di svariati set di dati sperimentali (circa 1500 -2000 informazioni sperimentali) hanno permesso di sviluppare un modello di validità generale, non specifico per rango o per condizioni operative, a favore della flessibilità e dell'accuratezza della previsione del modello. I dettagli di questa convalida sono parte integrante delle relazioni precedenti e sono stati pubblicati nel lavoro di Sommariva et al. [7].

Di particolare interesse è la sperimentazione condotta da Matsuoka et al [12]. Questa sperimentazione è una dei pochi riferimenti di letteratura che riporta un'analisi dettagliata sui prodotti di pirolisi, in particolare sulla frazione tar. Ciò consente di meglio caratterizzare la fase volatile e di conseguenza quale specie di riferimento scegliere. Questa sperimentazione è stata condotta in condizioni di alta velocità di riscaldamento (10<sup>4-5</sup> K/s), e di alta pressione (1 MPa). La pressione gioca un ruolo significativo nei processi

di pirolisi e combustione, dal momento che è in grado di influenzare sia la fisica sia la chimica del problema, rispettivamente in termini di limitazioni diffusive e di reazioni di pirolisi secondaria. Per tener conto dell'effetto della pressione, le costanti cinetiche delle reazioni di rilascio dei precursori della fase TAR sono state modificate sulla base della seguente espressione:  $k_j = k_j \times (p_0/p)^\alpha$ , dove  $p_0$  è la pressione atmosferica e  $\alpha=1$ .

La Tabella 2 mostra il confronto tra la predizione del modello ed i dati sperimentali in termini di composizione elementare di tar e char, evidenziando anche l'effetto delle reazioni secondarie in fase gas. La descrizione delle reazioni secondarie è stata ottenuta utilizzando uno schema cinetico dettagliato [4].

**Tabella 1: Composizione elementare della frazione tar e char del carbone Adaro (C = 71%, daf)**

	TAR			CHAR	
	as Released	after Secondary Reactions	EXP	Pred	Exp
C	83.4	86.6	89.5	89.9	90.5
H	6.1	6.0	5.6	3.3	2.2
O+S	10.5	7.5	5.0	6.8	7.2

L' accordo tra la composizione elementare della frazione tar predetta dal modello di pirolisi (as Released) ed il dato sperimentale è soddisfacente. Inoltre, questo accordo è ulteriormente migliorato introducendo l'effetto delle reazioni secondarie in fase gas. Il modello, come riportato nelle relazioni precedenti, riesce a predire correttamente anche la composizione della frazione solida char. Dal confronto riportato in Tabella 2 si evince come la caratterizzazione adottata per descrivere la fase tar è in grado di rappresentare sia l'evoluzione sia il comportamento delle specie tar.

La Tabella 2 mostra un confronto tra la composizione sperimentale della fase gas e quella predetta dal modello a due diverse temperature.

**Tabella 2: Rilascio dei prodotti di pirolisi del carbone Adaro**

ADARO	as Released	after Secondary Reactions		EXP
	1073 K	at 1073 K	at 1123 K	
P = 1. MPa				
H <sub>2</sub>	0.13	0.21	0.27	0.7
H <sub>2</sub> O	6.48	6.58	6.67	10.5*
CO	11.10	13.14	13.59	9.9
CO <sub>2</sub>	6.55	6.65	6.91	8
CH <sub>4</sub>	1.82	2.41	2.65	3.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.00	0.28	0.55	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.42	0.94	1.04	2.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.00	0.05	0.03	
C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	1.58	1.09	0.61	0.5
GAS Ox	1.40	0.54	0.21	
<b>TOT GAS</b>	<b>29.47</b>	<b>31.89</b>	<b>32.51</b>	<b>36.20</b>
BTX	4.69	4.44	4.11	2.6
PAH	3.32	2.75	2.55	

ox TARs	17.42	12.30	10.46	9.5
Heavy PAH	0.00	3.14	5.81	4.4
<b>TOT liq/TAR</b>	<b>25.43</b>	<b>22.62</b>	<b>22.92</b>	<b>16.50</b>
Coal_CHAR	45.47	45.47	44.50	47.30

Come atteso, l'importanza delle reazioni secondarie aumenta con l'aumentare della severità e l'effetto è quello di convertire la frazione tar in gas in composti ad alto peso molecolare, migliorando in questo modo l'accordo con i dati sperimentali.

I confronti riportati in questo paragrafo evidenziano la capacità del modello di pirolisi di predire sia la quantità volatile totale rilasciata durante la devolatilizzazione sia la composizione massiva delle principali specie gassose.

L'utilizzo di un modello dettagliato di pirolisi ed ossidazione della fase gas permette di migliorare l'accordo con i dati sperimentali ed è necessario per le simulazioni relative alla combustione del polverino di carbone. Questo modello, costituito da centinaia di specie molecolari coinvolte in migliaia di reazioni, risulta proibitivo se utilizzato all'interno di calcoli CFD. Nasce quindi l'esigenza di sviluppare un modello ridotto in grado di ridurre lo sforzo computazionale ma che allo stesso tempo mantenga le caratteristiche e l'affidabilità dello modello dettagliato originale.

## 2.2 Modello cinetico di ossidazione e pirolisi della frazione volatile

I moderni modelli dettagliati di combustione sono molto complessi e sono in grado di fornire una completa rappresentazione dei fenomeni elementari che avvengono tra i differenti composti coinvolti. Un esempio è lo schema cinetico dettagliato POLIMI\_C1C16 (Figura 6), che descrive il comportamento delle diverse specie sia idrocarburiche sia ossigenate. Tale meccanismo è stato sviluppato adottando una struttura modulare e gerarchica che permette l'estensione verso specie più pesanti o l'aggiunta di opportuni moduli, quali ad esempio le specie azotate, in modo consistente.

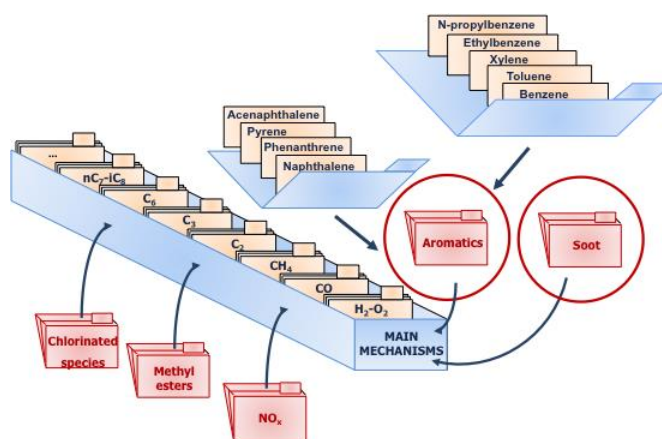


Figura 6. Struttura modulare dello schema cinetico dettagliato POLIMI\_C1C16 [14]

Un tale livello di dettaglio può tuttavia risultare sfavorevole quando tali meccanismi sono applicati a complessi modelli multidimensionali: in questi casi, il loro uso è raramente possibile da un punto di vista computazionale. Inoltre, come descritto da Lu e Law [15], la dimensione degli schemi cinetici dettagliati segue un trend crescente nel corso del tempo, dal momento che costanti progressi sono fatti in cinetica chimica e nuovi dati sperimentali vengono pubblicati. In questo contesto, la ricerca di metodi opportuni per ridurre dimensioni e complessità degli schemi dettagliati ha assunto un ruolo di primaria importanza sin dagli anni 90.

Uno degli obiettivi del modello cinetico ridotto è quello di essere facilmente utilizzabile in codici di calcolo di fluidodinamica computazionale come ANSYS-FLUENT. Da questo contesto nasce una importante limitazione data dal numero di specie che questo codice è in grado di trattare, nello specifico 50. Dato che la combustione delle particelle di carbone richiede la definizione di una fase solida, sia come particella di carbone sia come residuo carbonioso solido char e di una pseudo specie volatile, il numero massimo di specie gassose si riduce a 47.

### 2.2.1 Metodologia: Analisi dei flussi reattivi per la riduzione degli schemi cinetici

Per l'ottenimento dello schema ridotto di interesse è stato utilizzato un approccio innovativo, basato sull'analisi dei flussi reattivi all'interno di reattori plug flow adiabatici (PFR). Le loro condizioni di ingresso sono state impostate considerando le condizioni operative in cui il meccanismo è destinato ad operare, in termini di temperatura, pressione e rapporto di equivalenza.

In ciascuno di essi, un flusso reattivo è associato a ciascuna specie. Esso è valutato considerando la velocità di reazione netta in termini assoluti, valutata puntualmente (i.e. lungo la coordinata del reattore) come:

$$R_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} r_j \quad (0.1)$$

dove  $\nu_{i,j}$  sono i coefficienti stechiometrici della i-esima specie nella j-esima reazione,  $r_j$  è la velocità netta della j-esima reazione. Il flusso totale di ogni specie è ottenuto tramite l'integrazione della velocità di formazione di ciascuna specie lungo la coordinata assiale del PFR (o analogamente, il tempo di residenza):

$$F_i = \int_0^{t_F} R_i dt \quad (0.2)$$

Per ciascun reattore i flussi ottenuti sono normalizzati rispetto al valore massimo locale, in modo tale che tutti i PFR abbiano la stessa importanza nella valutazione dei flussi totali. Fatto ciò, tutti i flussi dei relativi reattori sono sommati, e le specie sono ordinate in modo decrescente a seconda dei rispettivi valori.

In base alla dimensione desiderata dello schema ridotto, solo le prime  $n$  specie sono mantenute in questo schema. Anche il numero di reazioni viene fortemente ridotto, includendo solo quelle coinvolgenti le specie chimiche dichiarate nello schema ridotto.

Questo metodo è stato implementato in un tool numerico, gestibile mediante una semplice interfaccia testuale, che permette di impostare:

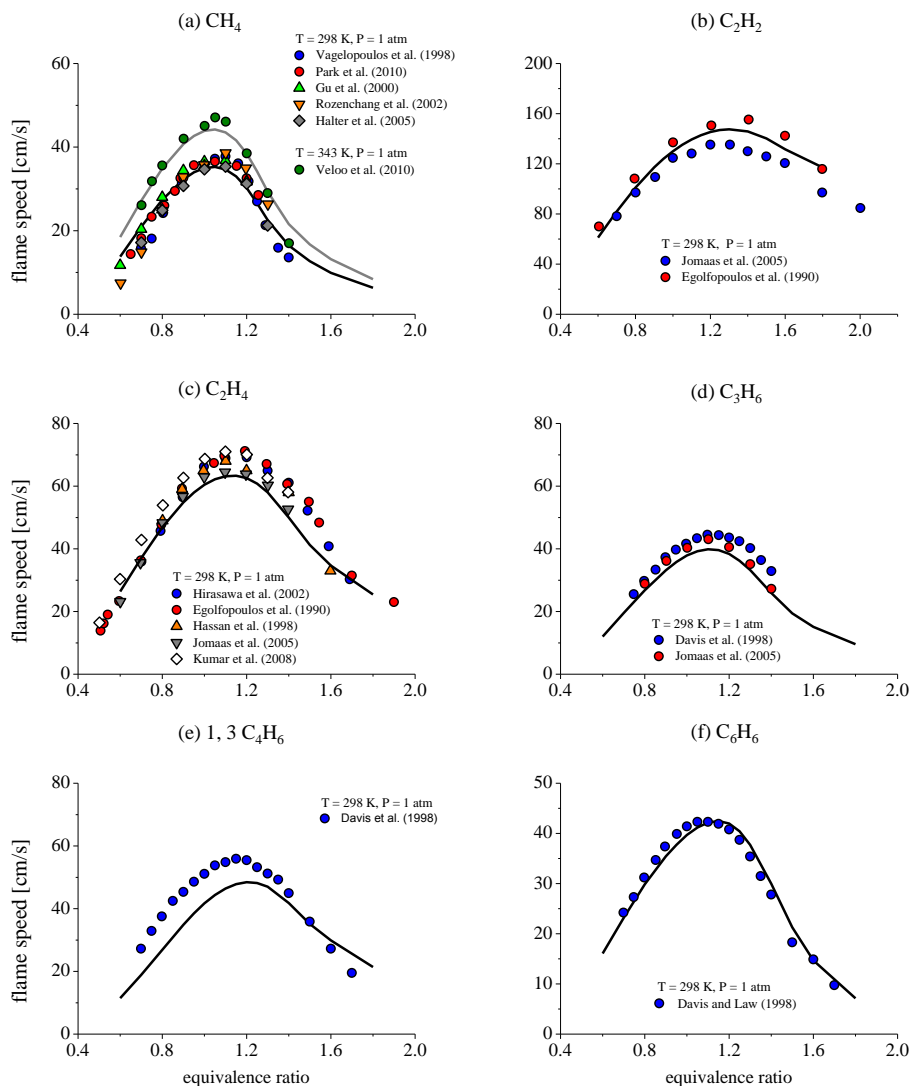
- le condizioni operative dei plug flow utilizzati come reattori di test, in termini di temperatura, pressione e rapporto di equivalenza;
- il numero  $n$  di specie richiesto nella cinetica ed eventualmente quelle specie da includere in maniera forzata nello schema anche se non sono considerate come importanti sulla base dei soli flussi reattivi. Questo può essere il caso, per esempio, dell'azoto in forma molecolare, i cui flussi sono nulli se la cinetica dettagliata non include altre specie azotate.
- il tipo di combustibile e la sua composizione.
- il tipo di comburente e la sua composizione.

Rispetto ad altri approcci di riduzione degli schemi cinetici, questo metodo ha il vantaggio di non dover definire a priori una lista di specie importanti attorno alle quali costruire il modello cinetico ridotto. Le uniche specie da introdurre in maniera forzata sono le specie inerti, che peraltro non influenzano la costruzione dello schema ridotto perché il loro flusso reattivo è nullo per definizione.

Una volta che il meccanismo ridotto è stato creato, le sue prestazioni sono valutate in due passaggi: in primo luogo, gli stessi PFR utilizzati per la costruzione dello schema sono utilizzati come benchmark tramite confronto degli output ottenuti utilizzando alternativamente lo schema cinetico dettagliato e quello ridotto. Se non si evidenziano particolari problemi, una validazione più completa viene eseguita su modelli zerodimensionali o monodimensionali come reattori perfettamente miscelati, shock tube o tramite valutazione della velocità laminari di fiamma.

### 2.2.2 Confronti con i dati sperimentali e con il modello dettagliato

Il modello cinetico semplificato è stato confrontato sia con dati sperimentali sia con il modello dettagliato dal quale è stato ottenuto. I dati sperimentali riportati in Figura 7 si riferiscono a velocità laminari di fiamma di diversi idrocarburi  $C_1$ - $C_6$ . Il dettaglio dei dati sperimentali così come un'ampia analisi modellistica è riportata in Ranzi et al [4].



**Figura 7: Confronto tra dati sperimentali di velocità di fiamma e lo schema cinetico ridotto per diversi composti idrocarburici C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>**

Il risultato proposto in Figura 7 è molto soddisfacente anche alla luce della forte riduzione utilizzata per generare lo schema ridotto, che mantiene pressoché le stesse capacità predittive dello schema cinetico originale [4].

La Tabella 2 riporta le reazioni molecolari e radicaliche, di tipo lumped, che coinvolgono le specie tar rilasciate durante il processo di pirolisi. Queste reazioni portano alla formazione di diversi intermedi per i quali lo schema cinetico è stato convalidato come sintetizzato in Figura 7 in condizioni di alta temperatura.

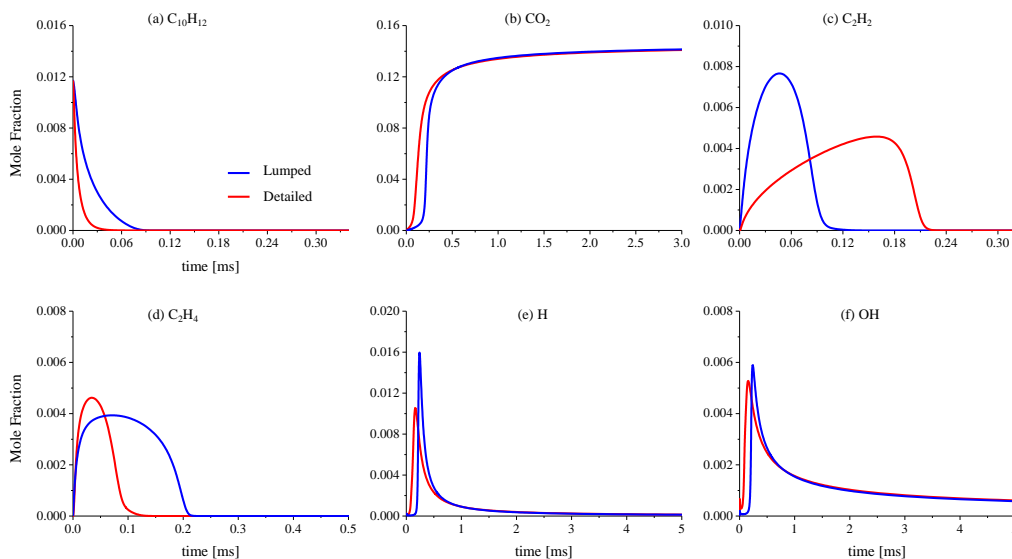
Le Figure 8-12 mostrano invece i confronti tra lo schema cinetico semplificato e quello dettagliato in relazione alle reazioni di pirolisi ed ossidazione delle specie TAR. Le simulazioni sono state ottenute a due differenti temperature (1400 e 1600 K) considerando una miscela equimolare delle specie tar e  $\text{C}_3\text{H}_6$  in condizioni stechiometriche.



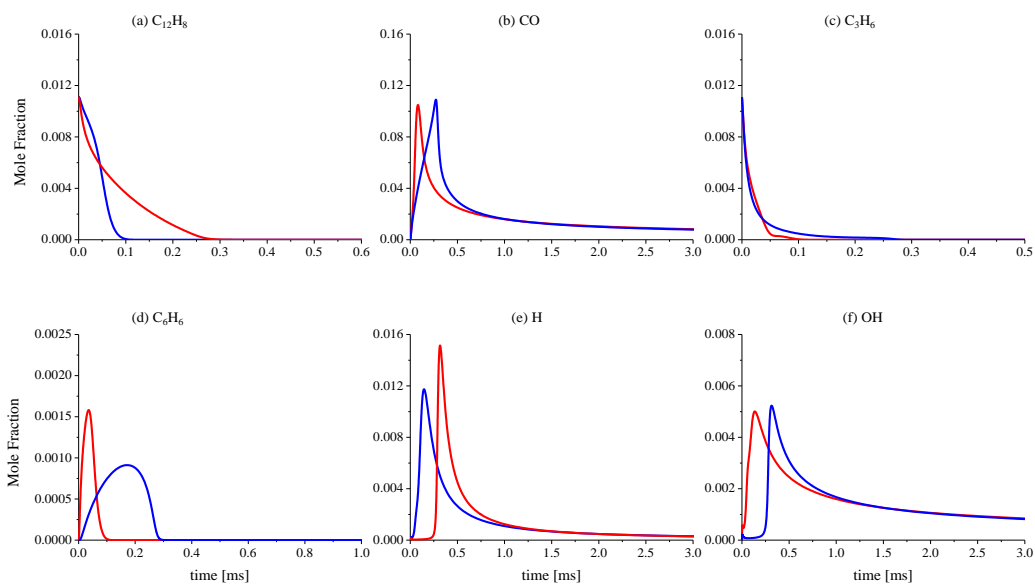
**Tabella 2: Meccanismo cinetico di pirolisi ed ossidazione delle specie TAR**

Meccanismo cinetico*		A	E <sub>ATT</sub>
<b>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub></b>			
R <sub>1</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> → CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> + 0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.0 × 10 <sup>14</sup>	76500
R <sub>2</sub>	OH + C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> → CO + H + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 1.5C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	2000
R <sub>3</sub>	H + C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + SC <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	5000
R <sub>4</sub>	O + C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> → OH + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	5000
<b>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub></b>			
R <sub>5</sub>	OH + C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> → CO + H + 0.333C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + .75C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	2000
R <sub>6</sub>	H + C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> → 0.25C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + 0.25C <sub>2</sub> H + 0.333C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + .75C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	5000
R <sub>7</sub>	O + C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> → 0.5CO + 0.5HCO + .167C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + .75C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> + 0.5C <sub>2</sub> H	2.0 × 10 <sup>13</sup>	5000
<b>C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>			
R <sub>8</sub>	OH + C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> → CO + 2CH <sub>2</sub> O + 0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + .5C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	2000
R <sub>9</sub>	H + C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> → HCO + CH <sub>2</sub> O + 1.5C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + .5C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	5000
R <sub>10</sub>	O + C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> → OH + 0.5HCO + 0.5CO + CH <sub>2</sub> O + 0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 1.5C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 0.5C <sub>2</sub> H	2.0 × 10 <sup>13</sup>	5000
<b>C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O</b>			
R <sub>11</sub>	OH + C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O → 2CO + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.0 × 10 <sup>12</sup>	2000
R <sub>12</sub>	H + C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O → CO + CH <sub>3</sub> + C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	6.0 × 10 <sup>12</sup>	5000
R <sub>13</sub>	O + C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O → 2CO + 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.0 × 10 <sup>12</sup>	5000
<b>C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub></b>			
R <sub>14</sub>	OH + C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> → 2CO + 2CH <sub>2</sub> O + HCO + 0.25CYC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + 1.875C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 0.083C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 0.25C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + .625H <sub>2</sub>	3.0 × 10 <sup>12</sup>	2000
R <sub>15</sub>	H + C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> → 2CO + CH <sub>2</sub> O + HCO + 0.25CYC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + 2.375C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 0.083C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 0.25C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1.125H <sub>2</sub>	6.0 × 10 <sup>12</sup>	2000
R <sub>16</sub>	O + C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> → 2CO + CH <sub>2</sub> O + 2HCO + 0.25CYC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + 1.875C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 0.083C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 0.25C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + .625H <sub>2</sub>	6.0 × 10 <sup>12</sup>	5000

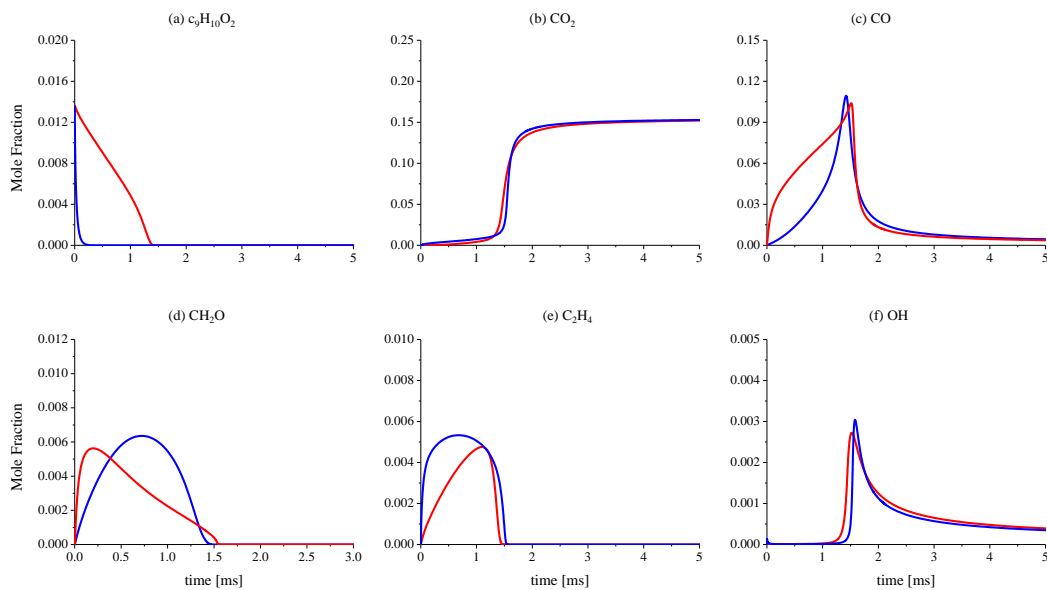
\*k = A T<sup>b</sup> exp(-E/RT); units: kmol, l, cal, s



**Figura 8: Confronto tra il modello dettagliato e quello lumped per la specie C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> a 1600 K**



**Figura 9: Confronto tra il modello dettagliato e quello lumped per la specie  $C_{12}H_8$  a 1600 K**



**Figura 10: Confronto tra il modello dettagliato e quello lumped per la specie di  $C_9H_{10}O_2$  a 1400 K.**

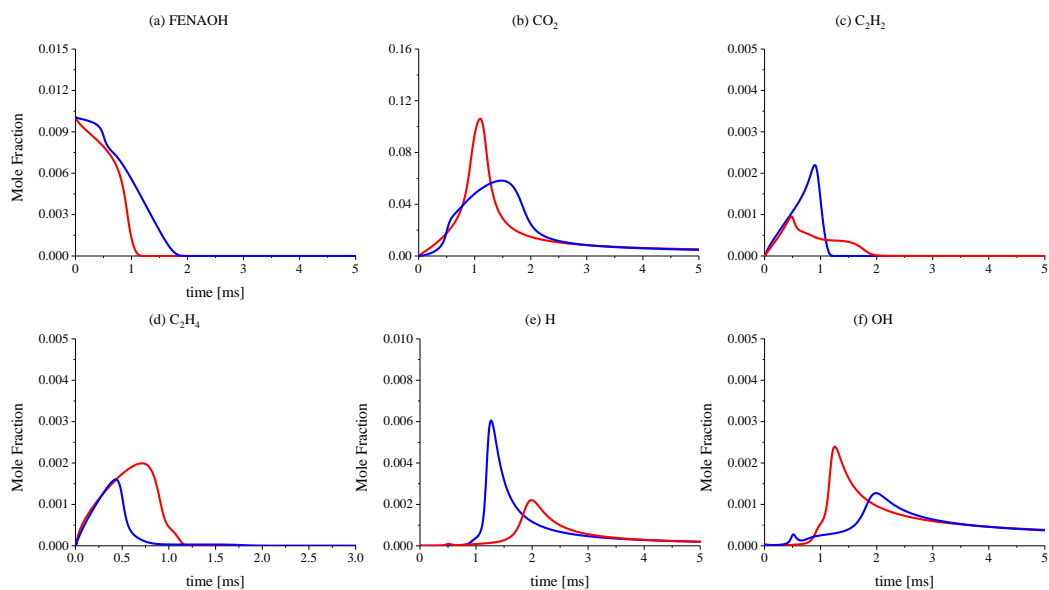


Figura 11: Confronto tra il modello dettagliato e quello lumped per la specie C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O a 1400 K.

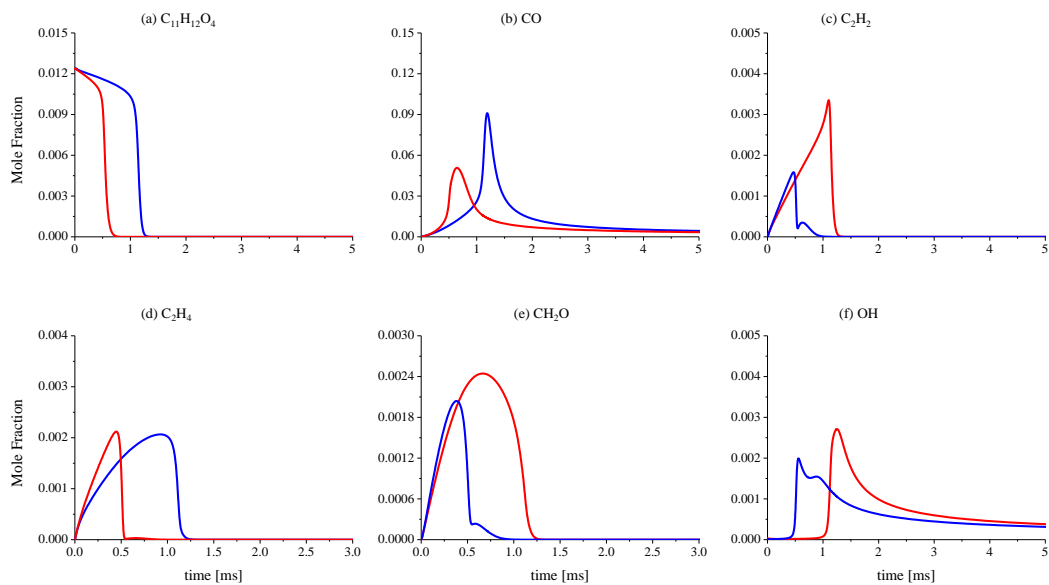


Figura 12: Confronto tra il modello dettagliato e quello lumped per la specie C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> a 1400 K.

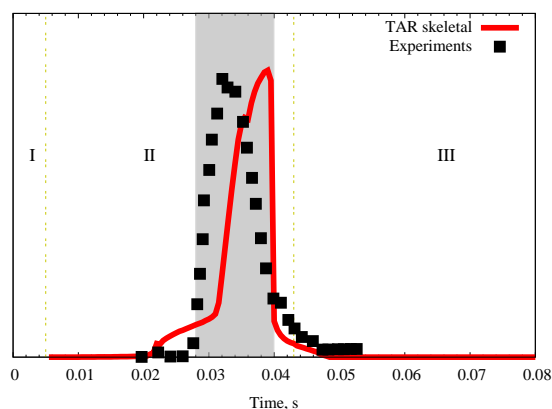
Il meccanismo cinetico ridotto è in grado di riprodurre il trend sia delle principali specie molecolari come CO, CO<sub>2</sub>, precursori di soot e delle principali specie radicaliche come H e OH anche se in alcuni casi l'accordo è solo parzialmente soddisfacente. Il numero massimo di specie, limitato da vincoli strutturali di alcuni codici fluidodinamici, inevitabilmente influisce sul grado di riproducibilità del modello dettagliato. Questo è evidente nel caso delle specie ad alto peso molecolare, le quali richiederebbero un numero maggiore di specie molecolari e radicaliche per descrivere il processo di pirolisi e combustione. Alla luce di queste osservazioni e vincoli è possibile considerare l'accordo generale positivo, anche se ulteriore attività verrà condotta per migliorare le capacità predittive del modello ridotto. Occorre considerare che le specie TAR

della Tabella 2 costituiscono una frazione pari al 20-50% w della frazione volatile rilasciata, riducendo l'impatto della semplificazione introdotta nel modello ridotto.

### 2.3 Applicazioni

All'interno di un progetto di collaborazione, il gruppo di ricerca del prof. Hasse dell'università di Freiberg, Germania, ha utilizzato il modello cinetico di pirolisi ed ossidazione per lo studio dei tempi di ignizione di singole particelle di carbone. I risultati di questo studio sono stati confrontati con i tempi caratteristici di ignizione di un carbone bituminoso (Pittsburgh, C = 82% daf) misurati da Molina and Shaddix [16]. I dati sperimentali, ottenuti in un reattore drop tube alimentato da una corrente gassosa al 21%O<sub>2</sub> alla temperatura di 1250 K, sono stati ottenuti utilizzando tecniche di chemiluminescenza basati sulla specie CH\*.

La Figura 13 mostra il confronto tra l'evoluzione sperimentale della specie CH\* e l'evoluzione della specie CH, scelta come specie di riferimento del modello cinetico. Il tempo di ignizione predetto dal modello mostra un ritardo di circa 3 ms rispetto a quello sperimentale (31 ms vs 28 ms ). Considerando la complessità sia della fase sperimentale sia della fase numerica, l'accordo può ritenersi molto soddisfacente.



**Figura 13: Confronto tra i tempi di ignizione sperimentali [16] ed i tempi di ignizioni della simulazione numerica [17]**

## 3 Conclusioni

La conoscenza e la comprensione dei processi di ignizione e combustione di una particella di carbone permettono di migliorare l'efficienza di un impianto a polverino di carbone e di ridurre l'impatto ambientale dello stesso. La modellazione di questi processi richiede il giusto compromesso tra il dettaglio chimico-fisico del processo e lo sforzo computazionale richiesto. Questo compromesso è dato dai modelli cinetici ridotti i quali, all'interno di opportune condizioni operative, riescono a fornire risultati simili al modello dettagliato ma con tempi di calcolo ridotti.

Obiettivo di questo lavoro è stato quello di sviluppare un modello cinetico ridotto di pirolisi ed ossidazione della fase volatile rilasciata durante la devolatilizzazione del carbone. Questo modello è stato ottenuto tramite una procedura automatizzata di riduzione di schemi cinetici partendo da un modello dettagliato. Il risultato è un modello cinetico ridotto, costituito da 47 specie coinvolte in 415 reazioni, facilmente implementabile in codice di calcolo CFD. L'accordo tra il modello ridotto e il modello dettagliato, influenzato dai vincoli imposti sul numero massimo di specie molecolari e radicaliche utilizzabili all'interno di alcuni codici CFD (ANSYS-FLUENT), è risultato soddisfacente.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Y. A. Levendis, K. Joshi, R. Khatami, A. F. Sarofim, *Combustion and Flame* 158 (3) (2011) 452-465.
- [2] R. Khatami, C. Stivers, Y. L. Levendis, *Combustion and Flame* 159 (12) (2012) 3554–3568.
- [3] M. Vascellari, H. Xu, C. Hasse, *Proceeding of Combustion Institute* 34 (2) (2012) 2445-2452.
- [4] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley, C. K. Law, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (4) (2012) 468-501.
- [5] [www-pls.llnl.gov](http://www-pls.llnl.gov).
- [6] [web.eng.ucsd.edu](http://web.eng.ucsd.edu).
- [7] S. Sommariva, T. Maffei, G. Migliavacca, T. Faravelli, E. Ranzi, *Fuel* 89 (2) (2010) 318-328.
- [8] P. R. Solomon, M. A. Serio, R. M. Carangelo, R. Basilakis, D. Gravel, M. Baillargeon, F. Baudais, G. Vail, *Energy and Fuels* 4 (3) (1990) 319–333.
- [9] W. C. Xu, A. Tomita, *Fuel* 66 (5) (1987) 632-636.
- [10] W. C. Xu, A. Tomita, *Fuel* 66 (5) (1987) 627-631.
- [11] T. H. Fletcher, *Combustion and Flame* 78 (2) (1989) 223-236.
- [12] K. Matsuoka, Z. Ma, H. Akiho, Z. Zhang, A. Tomita, T. H. Fletcher, M. A. Wo'jtowicz, S. Niksa, *Energy&Fuels* 17 (2003) 984-990.
- [13] IFRF Doc No E 36/y/02, 2008
- [14] [www.chem.polimi.it/CRECKModeling/](http://www.chem.polimi.it/CRECKModeling/).
- [15] T. F. Lu, C. K. Law, *Prog Energy Combust* 35 (2) (2009) 192-215.
- [16] A. Molina, C. R. Shaddix, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 1905-1912.
- [17] M. Vascellari, C. Hasse, in: *14th International Conference on Numerical Combustion*, San Antonio, Texas, USA, 2013.

## Allegato 1 :

Pubblicazione:

T. Maffei, R. Khatami, S. Pierucci, T. Faravelli, E. Ranzi, Y.A. Levendis, “Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) atmospheres”, *Combustion and Flame*, 160 (11), 2013, Pages 2559–2572

## Curriculum del gruppo di lavoro

### **Tiziano Faravelli**

#### *Educazione*

PhD. Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano (1990)

Laurea. Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano (1986)

#### *Lavoro*

2004- Professore Ordinario, Politecnico di Milano.

1998-2004 Professore Associato, Politecnico di Milano.

1993-1998 Ricercatore, Politecnico di Milano.

1990-1993 Senior Engineer nel settore R&D di KTI, Italia.

#### *Affiliazioni*

Membro del "Combustion Institute".

"Associate Editor" dei "Proceedings of Combustion Institute".

#### *Borse, premi, e inviti a conferenze.*

1989 "Visiting" presso la University of Massachusetts (8 mesi)

2005 Invitato a tenere una conferenza al Workshop " Clean I.C. Engines and Fuels", Louvain La Neuve (Belgio).

2006 Invitato a tenere una conferenza al "International Workshop on Gas Kinetics" University di Karlsruhe (Germania).

2008 Invitato a tenere una conferenza al "XXXI Combustion Meeting della Sezione Italiana del Combustion Institute", Torino.

2011 Invitato a tenere una conferenza al "5th European Combustion Meeting (ECM2011)" Cardiff (Galles).

2013 Invitato a tenere una conferenza al "14th International Conference on Numerical Combustion", San Antonio (Texas) .

2013 Premio Sugden da "the Combustion Institute, British Section" per la migliore pubblicazione su rivista.

#### *Attività di servizio*

2010 - Coordinatore della Scuola di Dottorato in Chimica Industriale e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano

2010 - Coordinatore della Sezione di Ingegneria Chimica del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano.

#### *Attività didattica*

Docente dei corsi: "Sperimentazione Industriale" e Meccanica dei Fluidi con Fondamenti di Ingegneria Chimica"

#### *Attività di Ricerca*

Modellazione dei processi di ingegneria chimica. Controllo di processo e ottimizzazione.

Fluidodinamica numerica di flussi reattivi. Interazione tra fenomeni turbolenti e cinetici.

Ingegneria delle reazioni chimiche applicate specialmente a sistemi complessi: modellazione della pirolisi, ossidazione parziale e combustione di combustibili gassosi, liquidi e solidi. Formazione di inquinanti (NOx , IPA e fuliggine) da processi di combustione.

#### *Pubblicazioni*

Autore di 130 pubblicazioni classificate ISI e SCOPUS, di più di 100 lavori a congressi internazionali, articoli di revisione apparsi come capitoli di libri e 1 brevetto.



### **Eliseo Ranzi**

Eliseo Ranzi, si è laureato in Ingegneria Chimica presso il Politecnico di Milano nel 1968.

Professore ordinario di Operazioni Unitarie, Impianti Chimici, Ingegneria delle reazioni chimiche e di combustione presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta' nello stesso Politecnico. Autore di numerose pubblicazioni scientifiche relative principalmente alla ingegneria delle reazioni chimiche e alla modellazione cinetica di sistemi di reazione complessi nei processi di pirolisi e combustione.

Ha una consolidata e riconosciuta esperienza nel settore del processo di "steam cracking" per la produzione di etilene da cariche idrocarburiche. Pirolisi, gassificazione e combustione di idrocarburi e di combustibili solidi, nonché la cinetica di formazione degli inquinanti sono le attuali principali aree di interesse di ricerca.

### **Alessio Frassoldati**

2007. Ricercatore presso il Dip. Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta" del Politecnico di Milano

#### **ATTIVITA' POST-DOTTORATO**

2004-2006. Attività di ricerca presso il Politecnico di Milano (Dip. Chimica Materiali e Ing. Chimica) e presso il Centro per lo Sviluppo del Polo di Piacenza del Politecnico di Milano.

#### **DOTTORATO DI RICERCA**

2004. XVI ciclo di Dottorato in Chimica Industriale ed Ingegneria Chimica completato presso il Politecnico di Milano: acquisizione con lode del titolo di Dottore di ricerca, con tesi dal titolo "NO<sub>x</sub> formation in turbulent diffusion flames: kinetics and fluid dynamics analysis".

#### **PERIODO DI STUDIO PRESSO UNIVERSITA' ESTERE**

Nel periodo tra Marzo e Settembre 2003 la ricerca relativa alla cinetica degli ossidi di azoto ad alta temperatura è stata svolta nell'ambito dei progetti del Center for Energy Research (CER) dell'università della California.

#### **LAUREA**

Laurea in Ingegneria chimica con lode presso il Politecnico di Milano (1999).

#### **ATTIVITA' DIDATTICA**

Attività di insegnamento per allievi ingegneri chimici e energetici nell'ambito dei corsi di combustione, principi di ingegneria chimica e impianti chimici.

#### **ATTIVITA' DI RICERCA**

La produzione scientifica consta di 30 pubblicazioni su riviste internazionali (H-index = 12), e più di 50 pubblicazioni su proceedings di congressi internazionali.

L'attenzione è focalizzata sulle seguenti tematiche:

- cinetica dettagliata dei processi di combustione e della formazione di inquinanti (NO<sub>x</sub>, idrocarburi aromatici, soot);
- formazione di specie inquinanti (ossidi di azoto, idrocarburi policiclici aromatici e soot) in bruciatori di piccola scala, forni industriali e combustori per turbine a gas;
- analisi della formazione di inquinanti e delle proprietà antidetonanti delle benzine in motori a combustione interna;
- modellazione della combustione senza fiamma (Flameless o Mild Combustion)
- flamelet stazionarie;
- effetti non stazionari in fiamme laminari a contro-diffusione.
- modellazione numerica delle interazioni tra cinetica chimica e turbolenza in fiamme diffusive;
- modellazione numerica della formazione del soot in fiamme turbolente diffusive attraverso il metodo dei momenti;
- Pirolisi e gassificazione di combustibili solidi.

L'attività di ricerca è stata spesso supportata da programmi di ricerca finanziati da organismi pubblici