



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione numerica del processo di gassificazione del
carbone in reattori updraft

R. Tartarelli, M. Seggiani



Report RdS/2010/27

ANALISI E MODELLAZIONE NUMERICA DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE IN
REATTORI UPDRAFT

Roberto Tartarelli, Maurizia Seggiani, Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Chimica,
Chimica Industriale e Scienza dei Materiali

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
2. APPROCCIO MODELLISTICO E FASI DELLA GASSIFICAZIONE	4
2.1 IMPOSTAZIONE DEL MODELLO	5
2.2 ESSICCAMENTO	9
2.3 PIROLISI	11
2.4 COMBUSTIONE E GASSIFICAZIONE	23
3. EQUAZIONI COSTITUTIVE DEL MODELLO	33
4. IMPLEMENTAZIONE SU MATLAB	46
4.1 INTERFACCIA UTENTE	51
5. TEST EFFETTUATI SUL MODELLO	56
6. CONCLUSIONI	65
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	67
Appendice	69

1. INTRODUZIONE

Il presente rapporto tecnico è stato sviluppato nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali dell'Università di Pisa, stipulato in data 10 gennaio 2010, per una attività di ricerca dal titolo "Analisi e modellazione numerica del processo di gassificazione del carbone in reattori updraft" relativa al Tema di Ricerca Area Carbone n. 5.2.5.2 "Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

Obiettivo dell'attività è lo sviluppo di un modello matematico teso a simulare il comportamento dinamico di un gassificatore a letto fisso updraft alimentato a carbone e aria. Tale modello sarà finalizzato all'analisi del processo e alla predizione del comportamento dell'impianto in transitorio a seguito di modifiche dei parametri d'ingresso.

Il modello sviluppato è stato implementato su Matlab[®], un software commerciale (come richiesto da contratto) sviluppato dalla compagnia statunitense MathWorks, utilizzando SIMULINK[®] come piattaforma di simulazione. SIMULINK[®] è uno strumento interattivo per la modellazione, simulazione ed analisi dei sistemi dinamici.

E' stata ulteriormente creata un'interfaccia grafica per l'inserimento dei dati di ingresso da parte dell'utente nonché per la visualizzazione dei parametri in uscita dal modello in corrispondenza delle diverse altezze del letto. Tutto ciò consentirà anche a terzi un facile utilizzo del modello sviluppato.

Pertanto, il presente rapporto si articolerà come segue:

- Descrizione del modello e delle singole fasi del processo (essiccamento, pirolisi o devolatizzazione, gassificazione e combustione);
- Assunzioni adottate nel modello e sistema di equazioni costitutive del modello;
- Implementazione del modello su Matlab;
- Risultati ottenuti col modello con il gassificatore alimentato a carbone e aria come agente gassificante.

2. APPROCCIO MODELLISTICO E FASI DELLA GASSIFICAZIONE

Nel presente lavoro è stato sviluppato un modello matematico teso a simulare il comportamento dinamico e stazionario di un gassificatore a letto fisso updraft, ovvero a flusso controcorrente, alimentato a carbone. In Fig. 1 si riporta una rappresentazione schematica di tale tipologia di gassificatore, evidenziando le varie zone di reazione presenti lungo il reattore: essiccamento, de volatizzazione (pirolisi), gassificazione e combustione.

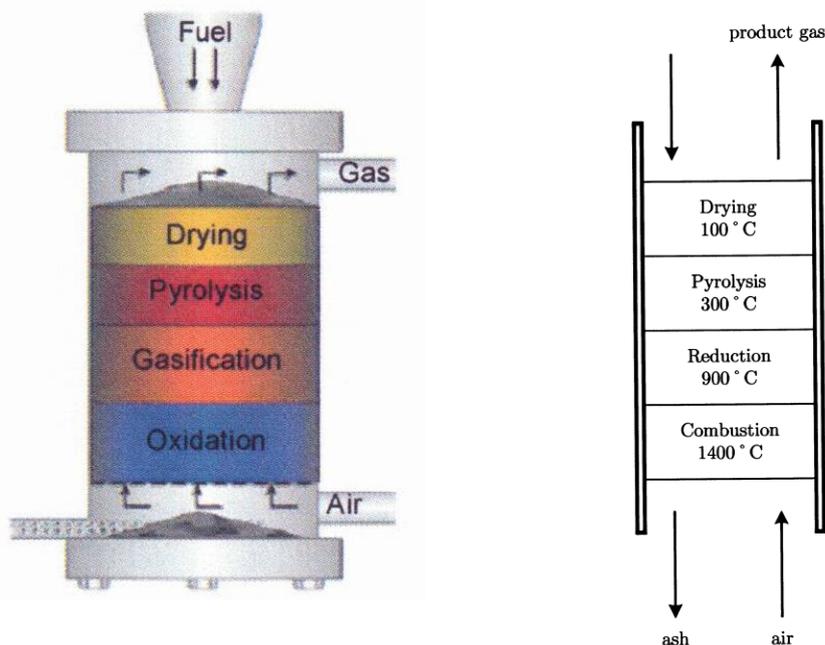


Fig. 1. Schema di un gassificatore updraft e relativo profilo termico.

Il carbone viene alimentato in continuo dall'alto del gassificatore e si muove verso il basso per gravità in controcorrente con la corrente gassosa che si muove dal basso verso l'alto. I gas caldi prodotti nella zona di combustione e gassificazione scambiano calore con il solido più freddo in alto che scende lentamente, ha così inizio l'essiccamento e a seguire (sopra i 200°C) la devolatizzazione con conseguente rilascio di vapor d'acqua e materia volatile, rispettivamente. Successivamente il char formatosi a seguito della pirolisi passa nella zona di gassificazione (sopra 700°C) dove reagisce con vapor d'acqua, CO₂ e H₂. Le reazioni endotermiche (solo la reazione con H₂ è leggermente esotermica) che avvengono in tale zona producono monossido di carbonio, CO, e H₂. La differenza tra la zona di gassificazione e quella di combustione è dovuta all'assenza o presenza di O₂ libero. Reazioni di gassificazione/combustione avvengono simultaneamente nella

cosiddetta zona di combustione. Anche i gas combustibili quali CO o H₂ possono reagire con l'O₂. Le reazioni fortemente esotermiche di combustione forniscono l'energia sufficiente a sostenere le reazioni endotermiche di gassificazione e di essiccamento.

L'agente gassificante comunemente utilizzato è aria con o senza vapore che, alimentata dal basso, attraversa la griglia e reagisce fino a completo consumo dell'O₂ con il solido che, provenendo dall'alto, ha completato l'essiccamento e la pirolisi ed è quindi costituito essenzialmente da char e ceneri. Il letto sopra la griglia raggiunge temperature superiori ai 1000°C. L'utilizzo di vapore d'acqua assieme all'aria serve per controllare la temperatura al fine di prevenire la fusione delle ceneri nella zona di combustione.

Infine, le ceneri ed il char non reagito attraversano la griglia e si raccolgono sul fondo.

I tempi di residenza del solido nelle diverse zone di reazione possono essere dell'ordine di ore, mentre quelli del gas sono di pochi secondi.

2.1 IMPOSTAZIONE MODELLO

Il modello matematico sviluppato descrive le varie fasi del processo (essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione) dal punto di vista chimico-fisico considerando la cinetica dell'essiccamento, della devolatilizzazione che porta il carbone a convertirsi in volatili e char e delle reazioni omogenee in fase gas ed eterogenee gas/solido consentendo così di valutare nel tempo i profili di concentrazione delle specie che prendono parte alle diverse reazioni e i profili di temperatura della fase solida e della fase gas nel tempo e lungo il reattore. Dal punto di vista fluidodinamico il modello è in grado di valutare i profili di velocità della fase solida e gassosa nel tempo lungo il reattore.

Il modello considera in alimentazione carbone e come agente gassificante aria. Il carbone alimentato viene caratterizzato attraverso l'analisi immediata sul tal quale e l'analisi elementare su base daf (dry ash free). Fissata la portata di carbone in alimentazione, la portata di aria da alimentare, la cui composizione viene fornita in percentuali volumetriche, viene calcolata all'interno del modello attraverso il parametro ER (rapporto equivalente).

Dal punto di vista granulometrico il modello considera un solo diametro medio delle particelle di carbone alimentato. Per la descrizione dei vari fenomeni che avvengono nel reattore il modello prevede due fasi: una fase solida e una fase gassosa.

La fase solida è costituita da 4 componenti:

- carbone privo di ceneri e umidità
- umidità
- ceneri
- char

La fase gassosa è costituita da 9 componenti:

O₂ ossigeno

N₂ azoto

H₂O vapor acqueo

CO₂ anidride carbonica

H₂ idrogeno

CO monossido di carbonio

CH₄ metano

H₂S idrogeno solforato

TAR (C_mH_n).

Sono state scelte tali specie gassose in quanto queste sono quelle maggiormente presenti nei gas di sintesi. E' stato assunto per i composti in fase gas un comportamento di gas ideale.

Il gassificatore, di geometria cilindrica, è stato discretizzato in una serie di celle di volume costante pari al prodotto della sezione del reattore per l'altezza Δz della cella. Ciascuna cella viene trattata come un reattore continuo perfettamente miscelato (CSTR, continuous stirred tank reactor) e le variabili di stato (composizione e temperatura) e le velocità nella cella saranno quelle in uscita dalla cella stessa. Si riportano in Fig.2 gli schemi della discretizzazione del gassificatore e della singola cella.

La pressione nel reattore e il grado di vuoto del letto sono dati di input e sono stati considerati costanti lungo il reattore.

Per ciascuna cella sono state scritte le equazioni di bilancio di massa (globale e parziale) e di energia in regime transitorio. Per quanto riguarda la fluidodinamica si considera solo flusso di tipo convettivo nella direzione assiale mentre si trascura il flusso in direzione radiale. Pertanto i profili di concentrazione e temperatura variano solo in funzione della coordinata assiale.

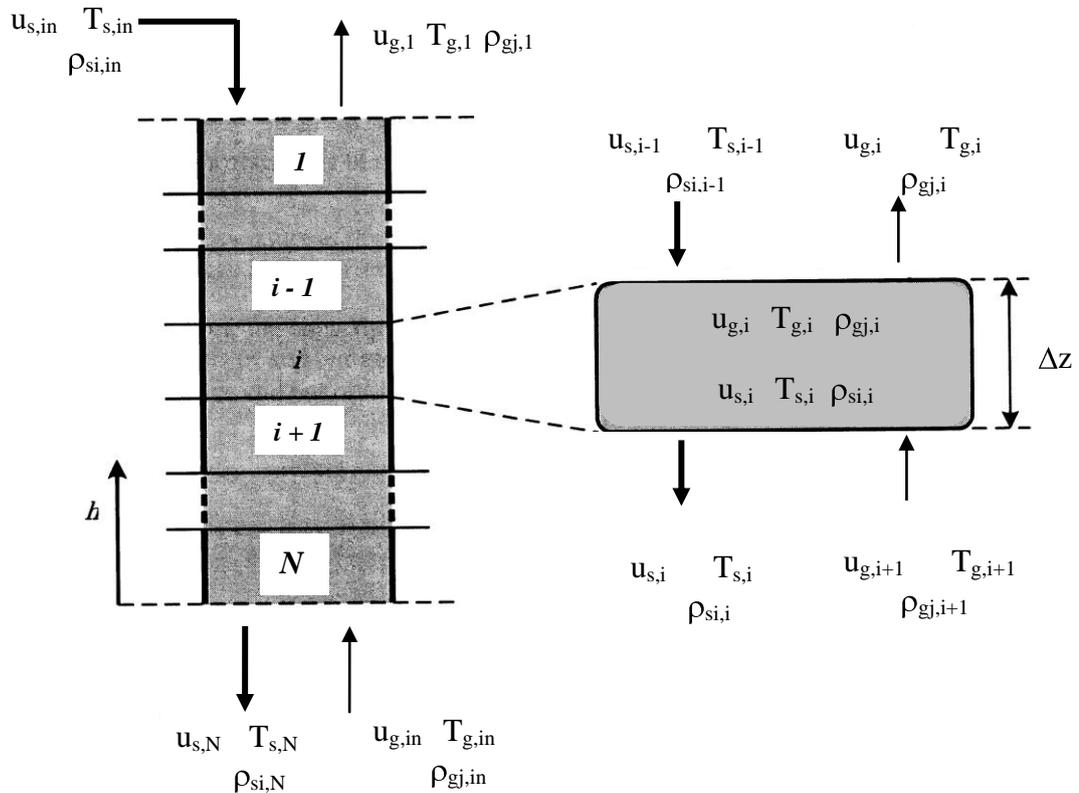


Fig.2. Schema del reattore e della singola cella.

Per il calcolo della velocità del gas è stata utilizzata l'equazione di continuità globale. Avendo considerato il grado di vuoto costante lungo il letto e avendo adottato il modello SP (shell progressive) per le reazioni eterogenee char/gas, la velocità del solido risulta costante lungo il reattore.

Dato che alcune reazioni avvengono in fase gas ed altre in fase solida e le due fasi si muovono in controcorrente nel reattore, le temperature delle due fasi non sono uguali. Pertanto sono stati effettuati due bilanci termici: uno per la fase gas e uno per la fase solida all'interno dei quali è contenuto anche il termine dello scambio di calore tra le due fasi e del calore disperso alla parete.

Di seguito si riportano le rielaborazioni iniziali tese a valutare i parametri di ingresso del modello, le equazioni proposte per descrivere i fenomeni considerati nel modello nonché le ipotesi modellistiche.

COMPOSIZIONE CARBONE

La composizione del carbone viene fornita attraverso l'analisi immediata sul tal quale ed elementare su base secca e priva di ceneri, come segue.

Analisi immediata (carbone tal quale)

Umidità	U_0	%
Materia Volatile	MV_0	
Ceneri	A_0	
Carbonio fisso	$\frac{C_{F0}}{100}$	(x differenza)

Analisi immediata (carbone secco, dm)

Materia Volatile	MV	%
Ceneri	A	
Carbonio fisso	$\frac{C_F}{100}$	

$$\text{con } MV = \frac{100MV_0}{100-U_0} \quad C_F = \frac{100C_{F0}}{100-U_0} \quad A = \frac{100A_0}{100-U_0}$$

Analisi elementare (carbone secco e senza ceneri, daf)

Carbonio	C	%
Idrogeno	H	
Azoto	N	
Zolfo	S	
Ossigeno	$\frac{O}{100}$	(x differenza)

$$MV_{daf} = \frac{100 \cdot MV_0}{100 - U_0 - A_0}$$

Sulla base dei dati sopra è possibile ricavare la formula di struttura del carbone prendendo come base 100 g di carbone tal quale:



dove:

$$\alpha_0 = \frac{100 - U_0 - A_0}{1200} C$$

$$\beta_0 = \frac{100 - U_0 - A_0}{100} H$$

$$\gamma_0 = \frac{100 - U_0 - A_0}{1600} O$$

$$\delta_0 = \frac{100 - U_0 - A_0}{1400} N$$

$$\varepsilon_0 = \frac{100 - U_0 - A_0}{3200} S$$

$$z = \frac{U_0}{18}$$

Riferendoci a 100 g di carbone secco:



dove:

$$\alpha_1 = \frac{100 - A}{1200} C$$

$$\beta_1 = \frac{100 - A}{100} H$$

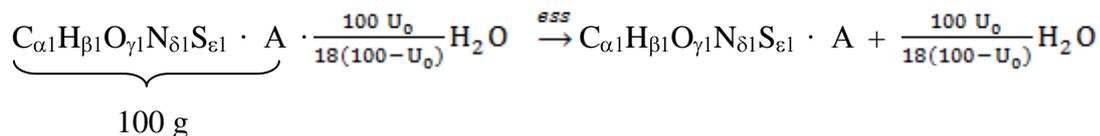
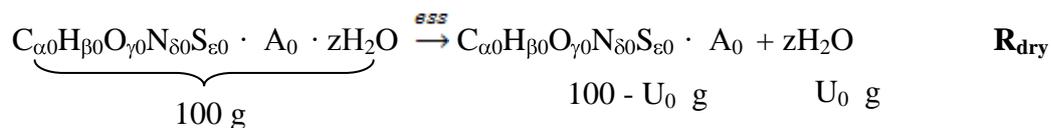
$$\gamma_1 = \frac{100 - A}{1600} O$$

$$\delta_1 = \frac{100 - A}{1400} N$$

$$\varepsilon_1 = \frac{100 - A}{3200} S$$

2.2 ESSICCAMENTO

La fase di essiccamento può essere rappresentata come segue:



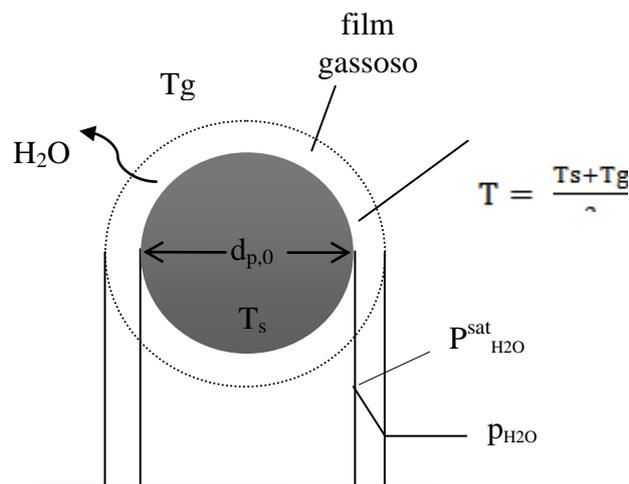
Durante tale fase, il carbone umido viene riscaldato dai gas caldi prodotti nella zona di combustione/gassificazione e rilascia l'acqua interstiziale. Il diametro della particella può subire una leggera contrazione, ma nel presente modello tale fenomeno non è stato considerato e pertanto le particelle si considerano mantenere la loro forma sferica con diametro costante ($d_p = d_{p,0}$).

Sono riportati in letteratura diversi modelli per valutare la velocità di rimozione dell'umidità. Alcuni considerano il fenomeno estremamente veloce e legato alla quantità di calore assorbito dalla fase solida che viene utilizzato per vaporizzare l'acqua interstiziale contenuta nelle particelle di carbone [Yang et al., 2006]. Altri descrivono il flusso di acqua dalla particella solida verso il gas circostante attraverso un processo di diffusione [Smoot e Smith, 1979; Teislev, 2006]. Altri, ancora, descrivono il fenomeno mediante una cinetica del 1° ordine la cui costante cinetica è legata alla temperatura della fase solida secondo il modello di Arrhenius [Mandl et al., 2009].

Di seguito si riportano gli ultimi due modelli.

Cinetica di essiccamento

Modello diffusionale



La velocità di rimozione dell'umidità dalle particelle risulta:

$$r_{\text{dry}} (\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})) = k_{\text{diff,H}_2\text{O}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{R \cdot T_s} - \rho_{\text{H}_2\text{O,g}} \right) \quad [\text{Smoot e Smith, 1979; Teislev, 2006}]$$

$\rho_{\text{H}_2\text{O,g}}$ densità dell'acqua in fase gas kg/m^3

$$R = 0.0821 \quad \text{m}^3 \cdot \text{atm}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.015 \text{ kg/kmol}$$

$$k_{\text{diff,H}_2\text{O}} (\text{m/s}) \approx \frac{2D_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{p,0}}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = [10^{-7} \cdot T^{1.75} (1/18 + 1/28)^{1/2}] / [(13.10^{1/3} + 18.50^{1/3})^2] \quad \text{m}^2/\text{s}$$

con $T = (T_s + T_g)/2$ in K

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = \frac{1}{760} \exp \left(18.3036 - \frac{3816.44}{T_s - 46.13} \right) \quad \text{atm}$$

per unità di volume di letto:

$$R_{dry} = a \cdot r_{dry}$$

$$\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^3_{bed})$$

$$a = 6 \cdot (1 - \varepsilon) / d_{p,0}$$

$$\text{area superficiale specifica } \text{m}^2/\text{m}^3_{bed}$$

Modello cinetica del 1° ordine

$$R_{dry} = k_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}$$

$$\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^3_{bed})$$

[Patisson et al., 2000 ; Mandl et al., 2009]

 ρ_{H_2O} densità dell'acqua nella fase solida nel letto $\text{kg}/\text{m}^3_{bed}$

$$k_{H_2O} = A_{H_2O} \cdot \exp\left(-\frac{E_{H_2O}}{8.31 \cdot T_s}\right) \quad \text{s}^{-1}$$

$$A_{H_2O} = 3.11$$

$$\text{s}^{-1}$$

[Patisson et al., 2000]

$$E_{H_2O} = 2.77 \cdot 10^4$$

$$\text{J/mol}$$

$$A_{H_2O} = 5.56 \cdot 10^6$$

$$\text{s}^{-1}$$

$$E_{H_2O} = 8.79 \cdot 10^4$$

$$\text{J/mol}$$

[Mandl et al., 2009]

Quest'ultimo approccio è stato adottato nel modello e sono testate entrambe le cinetiche proposte.

Calore di essiccamento

Il calore relativo a tale processo endotermico è:

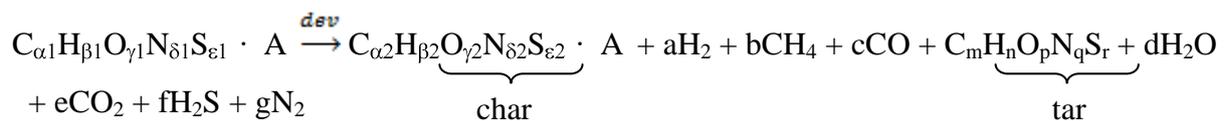
$$\Delta H_{dry} = 2446368 \text{ J/kg}_{H_2O} \quad \text{calore di evaporazione a } 25^\circ\text{C}$$

da cui il calore sottratto alla fase solida per unità di volume di letto:

$$Q_{dry} = R_{dry} \cdot (-\Delta H_{dry}) \quad \text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^3_{bed})$$

2.3 PIROLISI

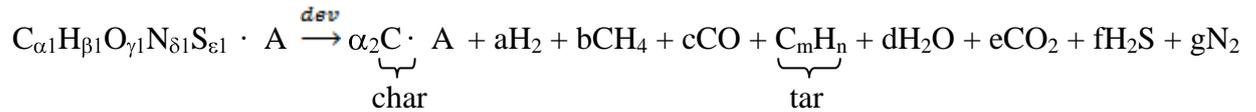
La reazione di devolatilizzazione del carbone secco può essere rappresentata come segue:



Si assume che la distribuzione dei prodotti volatili resti costante al procedere della reazione di pirolisi.

Nel presente modello viene ulteriormente adottata la seguente ipotesi: il char si considera costituito solo da carbonio dato che l'evidenza sperimentale mostra solo piccole quantità di idrogeno e

ossigeno nel char ed, inoltre si considera $p = q = r = 0$ (Wen e Chang, 1979; Govind e Shah, 1984); pertanto la reazione di devolatilizzazione diventa:



Durante la pirolisi avvengono fenomeni di contrazione e frantumazione delle particelle di carbone, ma nel presente lavoro non saranno considerati. Pertanto si assume che le particelle mantengano la forma sferica con diametro costante ($d_{p,0}$) anche se la loro porosità aumenterà.

Al fine di valutare i 10 coefficienti stechiometrici della reazione sopra si utilizzano i bilanci materiali ed informazioni sulle rese dei prodotti (volatili e char).

Bilanci materiali

$$\begin{aligned} \mathbf{C:} \quad & \alpha_1 = \alpha_2 + b + c + m + e \\ \mathbf{H:} \quad & \beta_1 = 2a + 4b + n + 2d + 2f \\ \mathbf{O:} \quad & \gamma_1 = c + d + 2e \\ \mathbf{N:} \quad & \delta_1 = 2g \\ \mathbf{S:} \quad & \varepsilon_1 = f \end{aligned}$$

Rese

Peso dei prodotti (g) su 100 g di carbone secco:

$$\mathbf{A:} \quad m_A = A$$

$$\mathbf{Char:} \quad m_{\text{char}} = 12\alpha_2$$

$$\mathbf{H_2:} \quad m_{H_2} = 2a$$

$$\mathbf{CH_4:} \quad m_{CH_4} = 16b$$

$$\mathbf{CO:} \quad m_{CO} = 28c$$

$$\mathbf{Tar:} \quad m_{TAR} = 12m + n$$

$$\mathbf{H_2O:} \quad m_{H_2O} = 18d$$

$$\mathbf{CO_2:} \quad m_{CO_2} = 44e$$

$$\mathbf{H_2S:} \quad m_{H_2S} = 34f$$

$$\mathbf{N_2:} \quad m_{N_2} = 28g$$

$$V^0 \text{ (peso prodotti volatili sul secco)} = m_{H_2} + m_{CH_4} + m_{CO} + m_{TAR} + m_{H_2O} + m_{CO_2} + m_{H_2S} + m_{N_2}$$

$$m_{\text{char}} + A + V^0 = 100 \quad V^0 = MV \text{ (materia volatile su 100 g di carbone secco)}$$

In termini di rese si ha:

$$\eta_{\text{char (daf)}} = m_{\text{char}} / (100 - A) = f_{\text{char}} (MV_{\text{daf}})$$

$$\eta_{H_2}(\text{daf}) = m_{H_2}/(100-A) = f_{H_2} (MV_{\text{daf}})$$

$$\eta_{CH_4}(\text{daf}) = m_{CH_4}/(100-A) = f_{CH_4} (MV_{\text{daf}})$$

$$\eta_{CO}(\text{daf}) = m_{CO}/(100-A) = f_{CO} (MV_{\text{daf}})$$

$$\eta_{H_2O}(\text{daf}) = m_{H_2O}/(100-A) = f_{H_2O} (MV_{\text{daf}})$$

Sono disponibili dati di letteratura che mostrano la resa dei prodotti volatili su carbone secco e senza ceneri (base daf) in funzione del tenore di materia volatile su base secca e priva di ceneri, MV_{daf} .

Tabella 1. Caratteristiche dei carboni (Loison e Chauvin, 1964).

CARBONE	ANALISI IMMEDIATA (d.m.)		ANALISI ELEMENTARE (d.m.a.f.)			MV% (d.m.a.f.)
	Ceneri%	MV%	C%	H%	O%	
1	16,3	8,4	90,1	3,6	2,8	10,0
2	6,8	18,1	88,0	4,5	4,2	19,4
3	9,7	20,4	87,3	4,6	4,5	22,6
4	16,4	24,4	86,6	4,9	4,8	29,2
5	5,8	31,0	85,9	5,2	5,7	32,9
6	7,7	33,9	85,0	5,2	7,1	36,7
7	5,7	36,4	80,0	5,2	11,9	38,6

Tabella 2. Prodotti di pirolisi (Loison e Chauvin, 1964).

CARBONE	Prodotti (g su 100 g carbone secco)				Volume gas cm ³ /g	Composizione gas (vol %)			
	CHAR	TAR	H ₂ O	Gas		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
1	87,3	1,8	1,5	5,1	154	2,2	10,1	8,6	66,2
2	76,2	14,7	3,0	5,9	182	1,6	5,0	21,4	67,2
3	73,8	15,9	2,4	6,2	179	2,0	6,0	20,3	62,9
4	68,0	17,1	2,6	7,0	172	3,8	9,6	21,0	64,2
5	54,4	25,2	4,4	9,6	192	4,1	15,8	16,9	54,3
6	63,2	22,5	4,1	7,9	183	2,4	10,0	21,8	52,8
7	60,9	18,9	5,2	12,6	220	6,1	20,6	13,1	50,3

Tabella 3. Rese dei prodotti di pirolisi (Loison e Chauvin, 1964).

CARBONE	Resa % (d.m.a.f.)						
	CHAR	TAR	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
1	84,8	2,1	1,8	0,8	2,3	1,1	1,1
2	74,5	15,8	3,2	0,6	1,2	3,0	1,2
3	71,0	17,6	2,7	0,8	1,5	2,9	1,1
4	61,7	20,4	3,1	1,5	2,5	3,1	1,2
5	51,6	26,7	4,7	1,6	4,0	2,5	1,0
6	60,1	24,4	4,4	0,9	2,5	3,1	0,9
7	58,5	20,0	5,5	2,8	6,0	2,2	1,0

Le curve delle rese su base daf riportate in Fig.3 sono state valutate algebricamente in funzione di MV_{daf} come segue:

$$\eta_{char(daf)} = \left(0,0238 \cdot MV_{daf}^2 - 2,1959 \cdot MV_{daf} + 10,589 \right) / 100$$

$$\eta_{H_2(daf)} = \left(0,0007 \cdot MV_{daf}^2 + 0,0258 \cdot MV_{daf} + 0,9117 \right) / 100$$

$$\eta_{CH_4(daf)} = \left(0,0002 \cdot MV_{daf}^3 - 0,0203 \cdot MV_{daf}^2 + 0,6539 \cdot MV_{daf} - 3,5836 \right) / 100$$

$$\eta_{CO(daf)} = \left(0,0096 \cdot MV_{daf}^2 - 0,3701 \cdot MV_{daf} + 4,9825 \right) / 100$$

$$\eta_{H_2O(daf)} = \left(0,0023 \cdot MV_{daf}^2 - 0,0017 \cdot MV_{daf} + 1,7445 \right) / 100$$

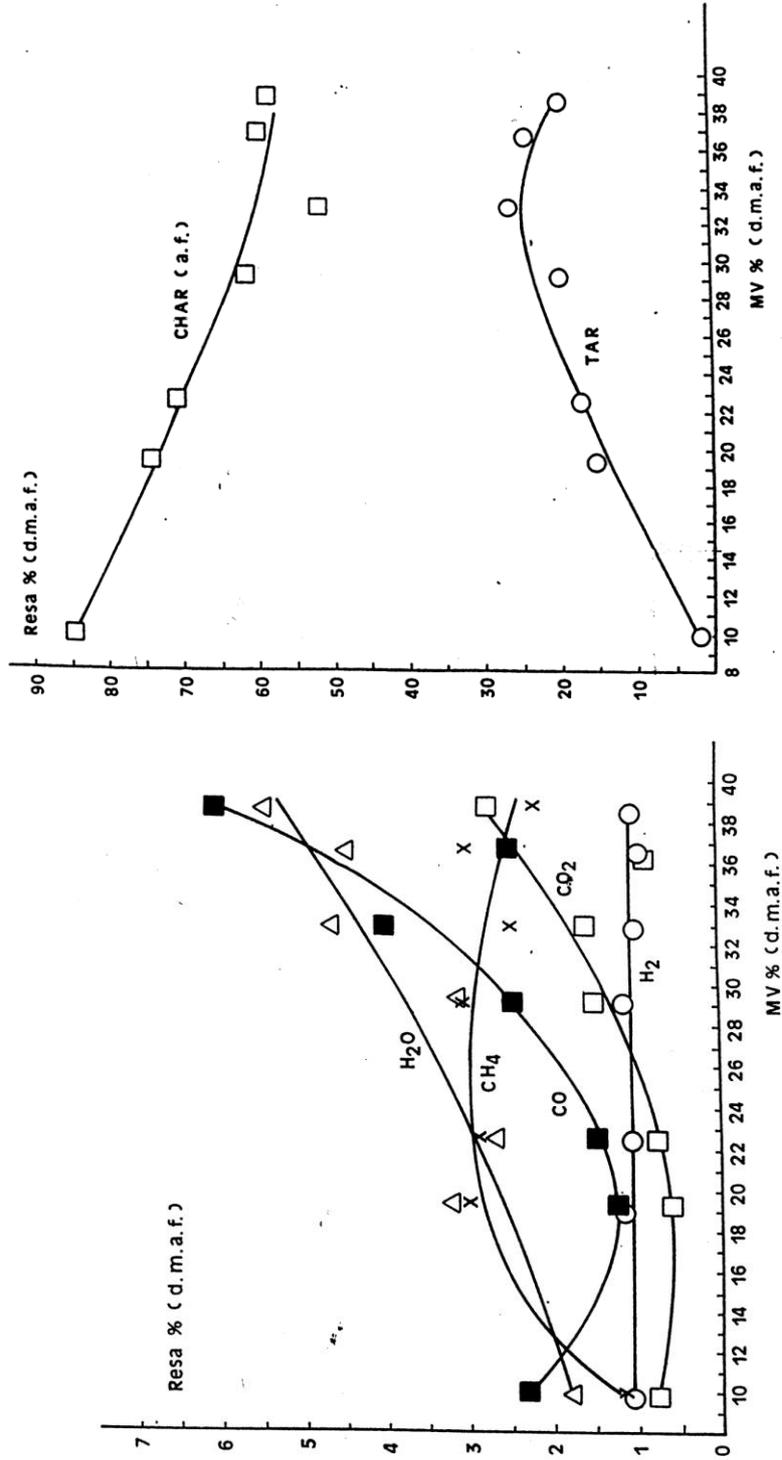


Fig.3. Rese dei prodotti di pirolisi (H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂, Tar, Char) (Loison e Chauvin, 1964).

Pertanto per valutare i 10 coefficienti stechiometrici della reazione di pirolisi sono stati utilizzati i 5 bilanci materiali e le 5 equazioni delle rese di pirolisi riportate sopra.

Mettendo tutto a sistema si ottengono le seguenti espressioni per il calcolo dei coefficienti della reazione di pirolisi:

$$\alpha_2 = \eta_{\text{char(daf)}}(100 - A)/12$$

$$a = \eta_{\text{H}_2(\text{daf})}(100 - A)/2$$

$$b = \eta_{\text{CH}_4(\text{daf})}(100 - A)/16$$

$$c = \eta_{\text{CO}(\text{daf})}(100 - A)/28$$

$$d = \eta_{\text{H}_2\text{O}(\text{daf})}(100 - A)/18$$

$$e = \left(\alpha_1 - c - d \right) / 2$$

$$f = \varepsilon_1$$

$$g = 1/2 \cdot \delta_1$$

$$m = \alpha_1 - \alpha_2 - b - c - \left(\alpha_1 - c - d \right) / 2$$

$$n = \beta_1 - 2a - 4b - 2d - 2f$$

Si riportano di seguito 2 esempi di calcolo. Nelle caselle azzurre si riportano i dati di input del foglio di calcolo, mentre nelle caselle verdi sono riportati i risultati delle rielaborazioni.

Rapporto Tecnico

Carbone 1

DATI CARBONE TQ	% peso
Umidità	35
MV0	20,6
A0	3,2
CF0	41,2
TOTALE	100

DATI CARBONE SECCO	% peso
MV	31,7
A	4,92
CF	63,4
TOTALE	100

ANALISI ELEMENTARE daf	% peso
C	82,3
H	5,2
N	1,4
S	0,5
O (x diff)	10,6
TOTALE	100

CALCOLO COEFFICIENTI REAZIONE PIROLISI

MV_{daf}	α_1	β_1	γ_1	δ_1	ϵ_1	g/mole M_{coal}	A
33,33333	6,5207	4,944	0,629885	0,095077	0,014856	95,07692	4,923077

RESE			g
η_{char}	0,591378	m_{char}	56,22638
η_{H_2}	0,009939	m_{H_2}	0,944991
η_{CH_4}	0,030649	m_{CH_4}	2,91403
η_{CO}	0,033125	m_{CO}	3,149423
η_{H_2O}	0,042434	m_{H_2O}	4,034484
		m_{CO_2}	6,451879
		m_{H_2S}	0,505096
		m_{N_2}	1,331077
		m_{tar}	19,51956
		TOTALE	95,07692
		α_2	4,685532
		a	0,472495
		b	0,182127
		c	0,112479
		m	1,393921
		n	2,792514
		d	0,224138
		e	0,146634
		f	0,014856
		g	0,047538

α_2, a, b, c, d dalle rese
 m, n, e dai bilanci su C, H, O
 f e g dai Bilanci S e N

VERIFICA

	Reagenti	Prodotti
H	4,944	4,944
O	0,629885	0,629885
S	0,014856	0,014856
N	0,095077	0,095077
C	6,520692	6,520692

Rapporto Tecnico
Carbone 2

DATI CARBONE TQ	% peso
Umidità	16,8
MV0	35,1
Ceneri0	5,7
CF0	42,4
TOTALE	100

DATI CARBONE SECCO	% peso
MV	42,2
Ceneri	6,85
CF	51,0
TOTALE	100

ANALISI ELEMENTARE daf	
C	77,5
H	5,6
N	1,2
S	1
O (x diff)	14,7
TOTALE	100

CALCOLO COEFFICIENTI REAZIONE PIROLISI

MV_{daf}	αl	βl	γl	δl	ϵl	M_{coal}	A
45,29032	6,0159	5,21634615	0,855807	0,079842	0,029109	93,14904	6,850962

RESE

		g
η_{char}	0,552559	mchar 51,4703
η_{H2}	0,006443	mH2 0,600197
η_{CH4}	0,029721	mCH4 2,768514
η_{CO}	0,079122	mCO 7,370138
η_{H2O}	0,063853	mH2O 5,947843
		mCO2 5,767341
		mH2S 0,989709
		mN2 1,117788
		mtar 17,11721

TOTALE af 93,14904
alfa2 4,289192
a 0,300099
b 0,173032
c 0,263219
m 1,159356
n 3,204931
d 0,330436
e 0,131076
f 0,029109
g 0,039921

 alfa2, a,b,c,d dalle rese
 m,n, e dai bilanci su C,H,O
 F e g dai bilanci su S e N

VERIFICA

Reagenti Prodotti

H 5,216346 5,216346

O 0,855807 0,855807

S 0,029109 0,029109

N 0,079842 0,079842

C 6,015875 6,015875

Cinetica di pirolisi

Nel presente modello la reazione di pirolisi viene descritta con una cinetica del 1° ordine:

$$r_{\text{dev}} = -\frac{dV}{dt} = k_{\text{dev}} \cdot V \quad [\text{Wen e Chang, 1979; Teislev, 2006}]$$

con $V \equiv MV$ del carbone secco di partenza.

$$k_{\text{dev}} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \text{ s}^{-1}$$

In Tabella 4 sono riportati i valori di E e K_0 proposti da vari autori. Nel modello sono state testate alcune di queste cinetiche, quella adottata da Wen e Chaung (1979) e Govin e Shah (1984):

$$K_0 = 1.14 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad E/R = 8900 \text{ K}$$

e quelle proposte da Howard e Essenhig (1967) per $T < 1060^\circ\text{C}$ e $T > 1060^\circ\text{C}$, vedi Tab.4.

Tabella 4. Proprietà di carboni e parametri cinetici di devolatilizzazione (da Antony e Howard, 1976).

Autori	Carbone	M.V. (d.m.)	MV (d.m.a.f.)	E (kcal/mole)	K_0 (s^{-1})	Note
Badzioch e Hawksley (1970)	B NCB 902	35,2	36,4	17,7	$1,14 \cdot 10^5$	
	F NCB 601	34,9	35,3	17,7	$3,12 \cdot 10^5$	
Boyer (1952)	St. Fontaine bituminous	---	36,0	45,0	$1,00 \cdot 10^{11}$	
Howard e Essenhig (1967)	Pittsburgh Seam bituminous	35,9	37,4	27,2	$4,9 \cdot 10^4$	$T > 1060^\circ\text{C}$
				3,4	5,37	$T < 1060^\circ\text{C}$
Shapatina et al. (1960)	Moscow district brown coal	34,5	50,2	3,6	11,0	Zona 1 (0-0,06s)
				3,8	6,63	Zona 2 (0,06-0,1s)
				1,0	0,37	Zona 3 (0,1-180s)
Stone et al. (1954)	Pittsburgh Seam bituminous	40,7	42,2	27,3	$5,41 \cdot 10^6$	Zona 1
				24,4	$1,10 \cdot 10^5$	Zona 2
				7,0	0,131	Zona 3
Van Krevelen et al. (1951)	Brown coal	---	51,0	0,7	0,07	Valori corretti da Jüntgen e Van Heek (1970)
	low-rank bituminous	---	39,5	32,5	$1 \cdot 10^7$	
Wiser et al. (1967)	Utah bituminous	47,5	---	15,0	47,5	Zona 2 (>3600s)
Antony et al. (1975)	Pittsburgh Seam bituminous	40,5	46,2	20,0	$2,90 \cdot 10^5$	
	Montana lignite	40,3	46,2	11,1	$2,83 \cdot 10^2$	

Introducendo il grado di avanzamento di devolatilizzazione ξ_d :

$$V = V^0(1 - \xi_d)$$

$$-dV = k_{dev} \cdot V \cdot dt \quad -dV = V^0 \cdot d\xi_d$$

$$\text{da cui} \quad d\xi_d / dt = k_{dev} \cdot (1 - \xi_d)$$

Pertanto a fronte di un rilascio in peso (g) di $-dV$ volatili in dt si avrà per 100g di carbone secco un rilascio di:

$$a \cdot d\xi_d \quad \text{moli H}_2$$

$$b \cdot d\xi_d \quad \text{moli CH}_4$$

$$c \cdot d\xi_d \quad \text{moli CO}$$

$$d\xi_d \quad \text{moli C}_m\text{H}_n$$

$$d \cdot d\xi_d \quad \text{moli H}_2\text{O}$$

$$e \cdot d\xi_d \quad \text{moli CO}_2$$

$$f \cdot d\xi_d \quad \text{moli H}_2\text{S}$$

$$g \cdot d\xi_d \quad \text{moli N}_2$$

e formazione di $\alpha_2 d\xi_d$ moli di C (char) e scomparsa di $d\xi_d$ moli di $C_{\alpha_1}H_{\beta_1}O_{\gamma_1}N_{\delta_1}S_{\epsilon_1}$ (carbone secco privo di ceneri).

Pertanto, se ρ_{coal} è la densità del carbone secco e privo di ceneri in kg/m^3_{bed} e ρ_V densità di materia volatile secco in kg/m^3_{bed} la relazione che lega le due densità sulla base della reazione di devolatilizzazione è la seguente:

$$\rho_V = (M_{coal} - \alpha_2 M_C) / (M_{coal}) \cdot \rho_{coal}$$

dove $M_{coal} = (100 - A)$ peso molecolare del carbone secco e privo dei cenere in kg/kmole e M_C peso molecolare del char (12 g/mole). Pertanto la velocità di pirolisi del carbone sarà:

$$R_{dev} = k_{dev} \cdot \rho_{coal} \quad \text{kg}_{coal} / (\text{m}^3_{bed} \cdot \text{s})$$

Da cui, sulla base della stechiometria della reazione di devolatilizzazione, le velocità con cui si formano i prodotti di pirolisi (char e composti volatili) saranno:

$$R_{char} = \alpha_2 \cdot M_C / M_{coal} \cdot R_{dev} \quad \text{kg} / (\text{m}^3_{bed} \cdot \text{s})$$

$$R_{H_2} = a \cdot M_{H_2} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{CH_4} = b \cdot M_{CH_4} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{CO} = c \cdot M_{CO} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{tar} = M_{C_m H_n} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{H_2O} = d \cdot M_{H_2O} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{CO_2} = e \cdot M_{CO_2} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{H_2S} = f \cdot M_{H_2S} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

$$R_{N_2} = g \cdot M_{N_2} / M_{coal} \cdot R_{dev}$$

Calore di devolatilizzazione

Il calore di devolatilizzazione è dato da:

$$\Delta H_{dev,298}^0 = \alpha_2(\Delta H_{f,298}^0)_C + (\Delta H_{f,298}^0)_{C_m H_n} + b(\Delta H_{f,298}^0)_{CH_4} + c(\Delta H_{f,298}^0)_{CO} + d(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2O(g)} + e(\Delta H_{f,298}^0)_{CO_2} + f(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2S} - (\Delta H_{f,298}^0)_{C_{\alpha_1} H_{\beta_1} O_{\gamma_1} N_{\delta_1} S_{\varepsilon_1}}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{CH_4} = -74883 \text{ J/mole}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{CO} = -110577 \text{ J/mole}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2O(g)} = -241942 \text{ J/mole}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{CO_2} = -393702 \text{ J/mole}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2S} = -19967 \text{ J/mole}$$

I calori di formazione del carbone, del char e del tar possono essere calcolati dai calori di combustione:

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{C_{\alpha_1} H_{\beta_1} O_{\gamma_1} N_{\delta_1} S_{\varepsilon_1}} = -(\Delta H_{comb,298}^0)_{coal} + \alpha_1(\Delta H_{f,298}^0)_{CO_2} + \frac{\beta_1}{2}(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2O(g)} + \varepsilon_1(\Delta H_{f,298}^0)_{SO_2}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{C_{\alpha_2} H_{\beta_2} O_{\gamma_2} N_{\delta_2} S_{\varepsilon_2}} = -(\Delta H_{comb,298}^0)_{char} + \alpha_2(\Delta H_{f,298}^0)_{CO_2} + \frac{\beta_2}{2}(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2O(g)} + \varepsilon_2(\Delta H_{f,298}^0)_{SO_2}$$

Nel caso in cui il char si considera costituito totalmente da carbonio:

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{char} = -(\Delta H_{comb,298}^0)_C + (\Delta H_{f,298}^0)_{CO_2}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{C_m H_n} = -(\Delta H_{comb,298}^0)_{tar} + m(\Delta H_{f,298}^0)_{CO_2} + \frac{n}{2}(\Delta H_{f,298}^0)_{H_2O(g)}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{SO_2} = -296955 \text{ J/mole}$$

I calori di combustione del carbone, del char e del tar possono essere calcolati mediante la formula di Dulong [PCI = 80.8 C + 292 (H-O/8) + 22.5 S kcal/kg]:

$$-(\Delta H_{comb,298}^0)_{coal} = (96.96\alpha_1 + 29.2(\beta_1 - 2\gamma_1) + 72\varepsilon_1) \cdot 4186 \quad \text{J/mole}$$

$$-(\Delta H_{comb,298}^0)_C = 96.96 \cdot 4186 = 405875 \text{ J/mole}$$

$$-(\Delta H_{comb,298}^0)_{tar} = (96.96 \cdot m + 29.2 \cdot n) \cdot 4186 \quad \text{J/mole}$$

I calori di formazione del carbone, char e tar e il calore di devolatilizzazione diventano così:

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{C_{\alpha_1} H_{\beta_1} O_{\gamma_1} N_{\delta_1} S_{\varepsilon_1}} = 12173\alpha_1 + 1260\beta_1 - 244462\gamma_1 + 4437\varepsilon_1 \text{ J/mole}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{char} = 12173 \text{ J/mole}$$

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{tar} = 12173m + 1260n$$

$$\Delta H_{\text{dev},298}^0 = 12173(\alpha_2 + m - \alpha_1) + 1260(\beta_2 + n - \beta_1) + 244462\gamma_1 - 4437\varepsilon_1 - 74883b - 110577c - 241942d - 393702e - 19967f$$

Esempio di calcolo:

Sulla base dei dati ottenuti nel caso del campione di CARBONE 1 si ha:

$$\left(H_{\text{comb},298}^0 \right)_{\alpha_1 H_{\beta_1} O_{\gamma_1} N_{\delta_1} S_{\varepsilon_1}} = -3102.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\left(H_{\text{f},298}^0 \right)_{\alpha_1 H_{\beta_1} O_{\gamma_1} N_{\delta_1} S_{\varepsilon_1}} = -68.23 \text{ kJ/mol}$$

da cui:

$$\left(H_{\text{dev},298}^0 \right) = +7.6 \text{ kJ/mol}$$

Dato i bassi valori dei calori di devolatilizzazione, questo viene considerato generalmente trascurabile ai fini della modellazione (Wei, 1979; Teislev, 2006).

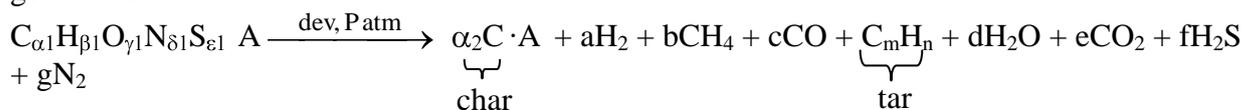
Dipendenza di V^0 dalla pressione

La dipendenza di V^0 dalla pressione totale P può essere espressa nella forma (Wen e Chaung, 1979) come segue:

$$V_P^0 = V_{1\text{atm}}^0 (-\theta \ln P)$$

con $\theta = 0.066$ per carbone bituminoso e $0.1 \leq P \leq 50 \text{ atm}$.

Pertanto, con $P = 20 \text{ atm}$ si ha che $MV_{20\text{atm}} = MV_{1\text{atm}}(1 - 0.066 \cdot \ln 20)$ e per il *Carbone 1*, $MV_{\text{daf}}(20 \text{ atm}) = 26.7 \%$ e assumendo la stessa distribuzione dei prodotti volatili sia ad 1 atm che ad una generica P :



i coefficienti della reazione di devolatilizzazione a 1 e a 20 atm risultano:

	1 atm	20 atm
α_2	4.685532	5.085568
a	0.472495	0.523418
b	0.182127	0.190783
c	0.112479	0.066237
m	1.393921	0.984595
n	2.792514	2.751064
d	0.224138	0.176628
e	0.146634	0.193509
f	0.014856	0.014856
g	0.047538	0.047538

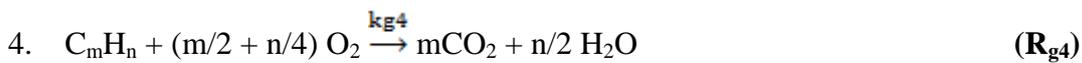
All'aumentare di P aumenta la resa in char e si riducono le rese dei componenti volatili.

2.4 COMBUSTIONE E GASSIFICAZIONE

Reazioni in fase gas

In fase gas sono state considerate le seguenti reazioni di combustione e water gas shift:

Reazioni di combustione:



$$\Delta H_{Rg4} \text{ (J/mol)} = - 393702 \cdot m - 120971 \cdot n - (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{C}_m\text{H}_n} \text{ (J/mole)}$$

Reazione water-gas shift



Cinetica delle reazioni in fase gas

Si riportano di seguito alcune delle espressioni cinetiche proposte in letteratura per le reazioni in fase gas considerate nel presente modello. Di seguito con [X] si indica la concentrazione della generica specie X in $\text{kmol/m}^3_{\text{gas}}$ che risulta legata alla densità della generica specie X in fase gas $\rho_{X,g}$ come segue: $[X] = \rho_{X,g}/M_X$.

$$1.1 \quad r_{g1} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g1} \cdot [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^{0.5}[\text{O}_2]^{0.5} \quad [\text{Yang et al., 2006}]$$

$$\text{con } k_{g1} = 1.3 \cdot 10^{14} \exp(-62700/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole})$$

$$1.2 \quad r_{g1} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g1} \cdot [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^{0.5}[\text{O}_2]^{0.25} \quad [\text{Petersen e Werther, 2005}]$$

$$\text{con } k_{g1} = 3.16 \cdot 10^{12} \exp(-21664/T_g) \quad (\text{m}^3)^{0.75}/(\text{s} \cdot \text{kmole}^{0.75})$$

$$1.3 \quad r_{g1} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g1} \cdot [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^{0.5}[\text{O}_2]^{0.5} \quad [\text{Orsini, 2009}]$$

$$\text{con } k_{g1} = 3.25 \cdot 10^{10} \exp(-15042/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole})$$

$$\mathbf{R}_{g1} \text{ (kmol/m}^3_{\text{beds}}) = \varepsilon \cdot r_{g1}$$

$$2.1 \quad r_{g2} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g2} \cdot [\text{H}_2]^{0.85}[\text{O}_2]^{1.42}[\text{C}_m\text{H}_n]^{-0.56} \quad [\text{Yang et al., 2006}]$$

$$k_{g2} = 5,26 \cdot 10^{19} \exp(-20500/T_g) \quad (\text{m}^3)^{0.71}/(\text{s} \cdot \text{kmole}^{0.71})$$

$$2.2 \quad r_{g2} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g2} \cdot [\text{H}_2] [\text{O}_2] \quad [\text{Petersen e Werther, 2005}]$$

$$k_{g2} = 1,08 \cdot 10^{13} \exp(-15105/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole})$$

$$2.3 \quad r_{g2} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g2} \cdot [\text{H}_2] [\text{O}_2] \quad [\text{Mandl et al., 2009}]$$

$$k_{g2} = 8,83 \cdot 10^{11} \exp(-12005/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole})$$

$$R_{g2} \text{ (kmol/m}^3_{\text{beds}}) = \varepsilon \cdot r_{C2}$$

$$3. \quad r_{g3} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g3} \cdot [\text{CH}_4] [\text{O}_2] \quad [\text{Mandl et al., 2009}]$$

$$k_{g3} = 2.552 \cdot 10^{17} \exp(-11196/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole})$$

$$R_{g3} \text{ (kmol/m}^3_{\text{beds}}) = \varepsilon \cdot r_{g3}$$

$$4. \quad r_{g4} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{g4} \cdot [\text{C}_m\text{H}_n]^{0.5} [\text{O}_2] \quad [\text{Yang et al., 2006}]$$

$$k_{g4} = 1891.04 \cdot T_g \cdot \exp(-12200/T_g) \quad (\text{m}^3)^{0.5}/(\text{s} \cdot \text{K} \cdot \text{kmole}^{0.5})$$

$$R_{g4} \text{ (kmol/m}^3_{\text{beds}}) = \varepsilon \cdot r_{g4}$$

$$5.1 \quad r_{wg} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{wg} \cdot \left([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{K_{wg,eq}} \right)$$

$$k_{wg} = 2.78 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1513/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole}) \quad [\text{Di Blasi, 2004; Teislev, 2006,}]$$

$$K_{wg,eq} = 0.0265 \cdot \exp(3966/T_g)$$

$$5.2 \quad r_{wg} \text{ (kmol/m}^3\text{s)} = k_{wg} \cdot \left([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{K_{wg,eq}} \right)$$

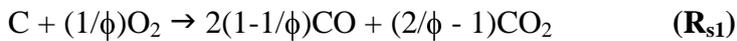
$$k_{wg} = 2.778 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1511/T_g) \quad \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmole}) \quad [\text{Petersen e Werther, 2005}]$$

$$K_{wg,eq} = 0.022 \cdot \exp(4179/T_g)$$

$$R_{wg} \text{ (kmol/m}^3_{\text{beds}}) = \varepsilon \cdot r_{wg}$$

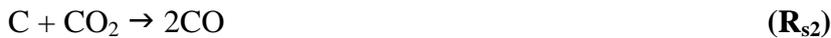
Reazioni di conversione del char

Si considerano nel modello le seguenti reazioni eterogenee:



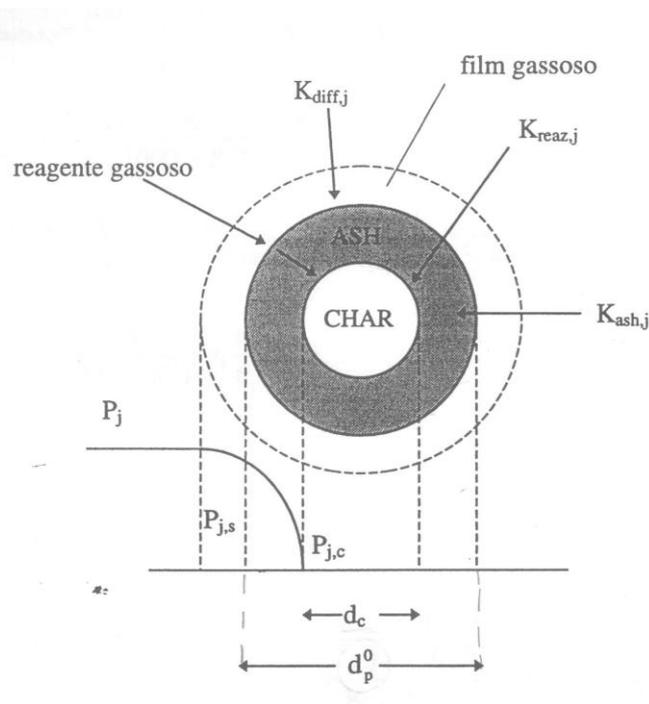
ϕ dipende dalla temperatura di combustione e può essere valutata dalle seguenti espressioni:

$$\phi = \left(\frac{2k_{cc} + 2}{2 + k_{cc}} \right) \quad \text{con} \quad k_{cc} = 2500 \cdot \exp\left(-\frac{6420}{T_s}\right) \quad [\text{Yang et al., 2006 ; Mandl et al., 2009}]$$



Le reazioni eterogenee tra il char e i gas (O_2 , H_2O , H_2 e CO_2) possono essere descritte mediante due differenti modelli di reazione: Shell Progressive (SP) model e Ash Segregation (AS) model.

MODELLO SP



In questo caso si assume che durante le reazioni eterogenee lo strato di cenere rimanga sulla particella e, pertanto, il diametro esterno della particella rimane costante a d_{p0} mentre il diametro del cuore di char, d_c , si riduce all'avanzare delle reazioni. Sono state utilizzate le espressioni cinetiche proposte da Hobbs *et al.* (1992) per le 4 reazioni eterogenee considerate e l'ipotesi di esprimere $K_{ash,j} = K_{diff,j} \cdot \epsilon_{ash}^{2.5}$ proposta da vari autori [Wen, 1972; Wen e Chaung, 1979; Hobbs *et al.*, 1992; Monazam e Shadle, 1998].

Pertanto le espressioni delle reazioni $R_{s,j}$ risulteranno in forma generale:

$$r_{s,j}(\text{kg}_C/(\text{s} \cdot \text{m}^2)) = \frac{P_j}{\frac{1}{K_{\text{diff},j}} + \frac{1}{K_{\text{ash},j}} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right) + \frac{1}{K_{\text{reaz},j} \xi^2}} \quad \text{con } j = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2$$

dove P_j è l'effettiva pressione parziale del componente j e $\xi = \frac{d_c}{d_{p,0}}$

$$R_{s,j}(\text{kg}_C/(\text{s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3)) = r_{s,j} \cdot \pi d_{p,0}^2 \cdot N_p$$

$$N_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{\pi d_{p,0}^3} \quad \text{numero di particelle solide per unità di volume di letto in } \text{m}^{-3}$$

da cui:

$$R_{s,j} = \frac{P_j}{\frac{1}{K_{\text{diff},j}} + \frac{1}{K_{\text{ash},j}} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right) + \frac{1}{K_{\text{reaz},j} \xi^2}} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$K_{\text{ash},j} = K_{\text{diff},j} \cdot \varepsilon_{\text{ash}}^{2.5} \quad [\text{Wen, 1972; Wen e Chaung, 1979; Monazam e Shadle, 1998}]$$

dove ε_{ash} grado di vuoto dello strato di cenere, Wang e Wen (1972) suggeriscono valori compresi tra 0.4 - 0.6. Nel modello è stato adottato un valore di 0.5.

Se con ρ^*_{char} si rappresenta la densità del char nella particella solida di diametro d_c in $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{solido}}$, si ha che la massa di una singola particella solida può essere espressa come segue:

$$m_{\text{char}}(\text{kg}) = \rho^*_{\text{char}} \cdot \frac{\pi}{6} d_c^3$$

$$\text{con } \rho^*_{\text{char}} = \rho_p^0 \left(\frac{100-U^0}{100} \right) \left(\frac{100-A-MV}{100} \right) \quad \text{kg}_{\text{char}}/\text{m}^3$$

ρ_p^0 densità del carbone tal quale (con umidità).

Nel volume di controllo della cella la quantità totale di char risulta pertanto:

$$\rho_{\text{char}}(\text{kg}/\text{m}^3_{\text{bed}}) = m_{\text{char}} \cdot N_p = \rho^*_{\text{char}} \cdot \frac{\pi}{6} d_c^3 \frac{6(1-\varepsilon)}{\pi d_{p,0}^3} = \rho^*_{\text{char}} (1-\varepsilon) \frac{d_c^3}{d_{p,0}^3}$$

da cui segue:

$$d_c = d_{p,0} \cdot \left(\frac{\rho_{char}}{\rho_{char}^* (1-\varepsilon)} \right)^{1/3}$$

$$\xi = \frac{d_c}{d_{p,0}} = \left(\frac{\rho_{char}}{\rho_{char}^* (1-\varepsilon)} \right)^{1/3}$$

Al variare nel tempo della densità di char nel letto, valutata dall'equazione di continuità del char (vedi equazioni costitutive del modello), verrà riaggiornato d_c e ξ mediante le equazioni sopra.

Le pressioni parziali dei vari componenti gassosi, P_j (atm), vengono espresse in funzione delle loro concentrazioni in fase gas, ρ_j ($\text{kg/m}^3_{\text{gas}}$), utilizzando la legge dei gas perfetti.

Pertanto le espressioni delle reazioni $R_{s,j}$ risulteranno

Reazione CHAR-O₂

Nel modello si considera $\phi = 2$ e pertanto il prodotto della reazione R_{s1} è solo CO:



$$r_{s1} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2))} = \frac{\rho_{O_2}}{\frac{1}{k_{\text{diff},O_2}} + \frac{1}{k_{\text{ash},O_2} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)} + \frac{1}{k_{\text{reaz},O_2} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{2M_C}{M_{O_2}}$$

$$k_{\text{diff},O_2} \text{ (m/s)} = D_{O_2} (2.0 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}_{O_2}^{1/3}) / d_{p,0}$$

$$\text{con } \text{Re} = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot \varepsilon \cdot d_{p,0}}{\mu_g} \quad \text{e} \quad \text{Sc}_{O_2} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{O_2}}$$

$$k_{\text{ash},O_2} \text{ (m/s)} = 2 \cdot D_{O_2} \cdot \varepsilon_{\text{ash}}^{2.5} / d_{p,0}$$

$$k_{\text{reaz},O_2} \text{ (m/s)} = 2.3 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{11100}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s1} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^3_{\text{bed}}))} = r_{s1} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

Reazione CHAR-CO₂

$$r_{s2} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2))} = \frac{\rho_{CO_2}}{\frac{1}{k_{\text{diff},CO_2}} + \frac{1}{k_{\text{ash},CO_2} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)} + \frac{1}{k_{\text{reaz},CO_2} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{M_C}{M_{CO_2}}$$

$$k_{\text{diff,CO}_2} \text{ (m/s)} = D_{\text{CO}_2} (2.0 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}_{\text{CO}_2}^{1/3}) / d_{p,0}$$

$$\text{Sc}_{\text{CO}_2} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{\text{CO}_2}}$$

$$k_{\text{ash,CO}_2} \text{ (m/s)} = 2 \cdot D_{\text{CO}_2} \cdot \varepsilon_{\text{ash}}^{2.5} / d_{p,0}$$

$$k_{\text{reaz,CO}_2} \text{ (m/s)} = 589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s2} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3))} = r_{s2} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

Reazione CHAR-H₂

$$r_{s3} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}^2))} = \frac{\rho_{\text{H}_2}}{\frac{1}{k_{\text{diff,H}_2}} + \frac{1}{k_{\text{ash,H}_2}} \left(\frac{1}{\xi} - 1\right) + \frac{1}{k_{\text{reaz,H}_2} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{M_C}{2 \cdot M_{\text{H}_2}}$$

$$k_{\text{diff,H}_2} \text{ (m/s)} = D_{\text{H}_2} (2.0 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}_{\text{H}_2}^{1/3}) / d_{p,0}$$

$$\text{Sc}_{\text{H}_2} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{\text{H}_2}}$$

$$k_{\text{ash,H}_2} \text{ (m/s)} = 2 \cdot D_{\text{H}_2} \cdot \varepsilon_{\text{ash}}^{2.5} / d_{p,0}$$

$$k_{\text{reaz,H}_2} \text{ (m/s)} = 10^{-3} \cdot k_{\text{reaz,CO}_2} = 0.589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s3} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3))} = r_{s3} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

Reazione CHAR-H₂O

$$r_{s4} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}^2))} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{1}{k_{\text{diff,H}_2\text{O}}} + \frac{1}{k_{\text{ash,H}_2\text{O}}} \left(\frac{1}{\xi} - 1\right) + \frac{1}{k_{\text{reaz,H}_2\text{O}} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{M_C}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$k_{\text{diff,H}_2\text{O}} \text{ (m/s)} = D_{\text{H}_2\text{O}} (2.0 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}) / d_{p,0}$$

$$\text{Sc}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$k_{\text{ash,H}_2\text{O}} \text{ (m/s)} = 2 \cdot D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varepsilon_{\text{ash}}^{2.5} / d_{p,0}$$

$$k_{\text{reaz,H}_2\text{O}} \text{ (m/s)} = k_{\text{reaz,CO}_2} = 589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s4} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3))} = r_{s4} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

Per il calcolo della viscosità della miscela gassosa è stata adottata la seguente correlazione (Teislev, 2006):

$$\mu_g \text{ (N} \cdot \text{s/m}^2) = 4.41 \cdot 10^{-7} \cdot T^{2/3}$$

con T in K.

Per calcolo della diffusività del generico componente j, D_j (m^2/s), nella miscela gassosa si può usare la seguente correlazione (Bird, 1998):

$$D_j = \frac{(1-x_j)}{\sum \frac{x_m}{D_{jm}}} \quad \text{con } m \neq j$$

$$D_{jm} = \left(\frac{1}{\rho_{c,j}} \cdot p_{c,m} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{\rho_{c,j}} \cdot T_{c,m} \right)^{0.4167} \cdot \left(\frac{1}{M_j} + 1/M_m \right)^{0.5} \cdot A \cdot \left[\frac{T}{\sqrt{T_{c,j} \cdot T_{c,m}}} \right]^B$$

dove x (kmol/kmol), D_{jm} (m^2/s), p_c (atm), T_c (K) rappresentano la frazione molare della specie gassosa nella miscela, interd diffusività per la coppia di gas j e m, la pressione critica, la temperatura critica per i due gas j e m, rispettivamente.

A e B risultano essere:

	coppia di gas non polari	H ₂ O con gas non polare
A =	$2.745 \cdot 10^{-8}$	$3.640 \cdot 10^{-8}$
B =	1.823	2.334

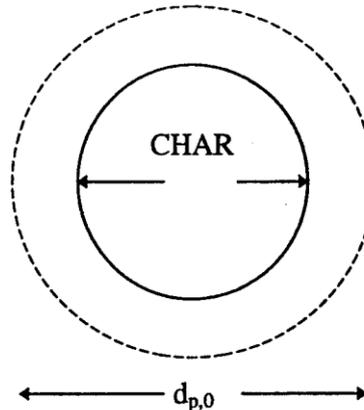
Tuttavia i risultati che si sono ottenuti non differiscono molto dai valori medi proposti da Kayal et al. (1997) per sistemi di gassificazione. Pertanto per evitare complesse correlazioni all'interno del modello si sono adottati i seguenti valori:

$$D_{\text{O}_2} \text{ (m}^2/\text{s)} = 7.22 \cdot 10^{-4}$$

$$D_{\text{CO}_2} \text{ (m}^2/\text{s)} = 6.16 \cdot 10^{-4}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (m}^2/\text{s)} = 9.63 \cdot 10^{-4}$$

$$D_{\text{H}_2} \text{ (m}^2/\text{s)} = 28.89 \cdot 10^{-4}$$

MODELLO AS


In questo caso durante le reazioni solido/gas di combustione e gassificazione delle particelle di carbone essiccato e devolatilizzato il diametro della particella $d_p (= d_c)$ si riduce e può essere calcolato dall'osservazione che la quantità di cenere in una singola particella rimane costante.

In termini di frazioni in massa ($\text{kg}/\text{kg}_{\text{solido}}$): $X_{\text{coal}} + X_U + X_A + X_C = 1$ e grado di vuoto del letto ε , si hanno le seguenti relazioni: $\rho_{\text{coal}} = X_{\text{coal}} \cdot \rho_s$; $\rho_U = X_U \cdot \rho_s$; $\rho_A = X_A \cdot \rho_s$; $\rho_C = X_C \cdot \rho_s$ con ρ_s densità del solido nel letto ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{bed volume}}$), cioè $\rho_s = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon)$ dove:

$$\rho_p \text{ densità della particella solida (kg/m}^3\text{): } \frac{1}{\rho_p} = \frac{X_{\text{coal}}}{\rho_{\text{coal}}^0} + \frac{X_U}{\rho_U^0} + \frac{X_A}{\rho_A^0} + \frac{X_C}{\rho_C^0}$$

ρ_i^0 densità specifiche delle singole specie (kg/m^3); si possono assumere per carbone secco privo di cenere $\rho_{\text{coal}}^0 = 1600 \text{ kg}/\text{m}^3$; $\rho_U^0 = 1000$; $\rho_A^0 = 2000$; ρ_C^0 (carbonio poroso) = 120.

Sulla base della composizione del carbone è pertanto possibile valutare ρ_p .

Combinando le equazioni sopra si ha:

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\rho_{\text{coal}}^0}{\rho_{\text{coal}}} + \frac{\rho_U^0}{\rho_U} + \frac{\rho_A^0}{\rho_A} + \frac{\rho_C^0}{\rho_C}$$

tale equazione algebrica per ε costante viene utilizzata per il calcolo di ρ_A nel modello AS.

$$X_A^0 \cdot \rho_p^0 \cdot \frac{\pi d_{p,0}^3}{6} = X_A \cdot \rho_p \cdot \frac{\pi d_p^3}{6} = X_A \cdot \frac{\rho_s}{(1 - \varepsilon)} \cdot \frac{\pi d_p^3}{6}$$

Per il calcolo del diametro della particella si ha:

$$X_A = \frac{\rho_A}{\rho_s}$$

da cui segue:

$$d_c = d_p = d_{p,0} \left(\frac{X_A^0 \cdot \rho_p^0 (1 - \varepsilon)}{\rho_A} \right)^{1/3}$$

$$X_A^0 = \frac{A_0}{100} \quad \text{frazione della cenere nel carbone tal quale (kg/kg)}$$

$$\rho_p^0 \quad \text{densità della particella di carbone tal quale (kg/m}^3_{\text{solido}})$$

In questo caso l'espressione della velocità superficiale deriva dall'espressione vista per il modello SP ponendo $\xi = 1$ e ponendo nelle equazioni per il calcolo delle $K_{diff,j}$ il diametro della particella di char, d_c .

Reazione CHAR-O₂

Anche in questo caso si considera $\phi = 2$ e pertanto il prodotto della reazione R_{s1} è solo CO:



$$r_{s1} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2)) = \frac{\rho_{O_2}(2M_C / M_{O_2})}{\frac{1}{k_{diff,O_2}} + \frac{1}{k_{reaz,O_2}}}$$

$$k_{diff,O_2} \text{ (m/s)} = D_{O_2}(2.0 + 1.1Re^{0.6} Sc_{O_2}^{1/3})/d_c$$

$$\text{con } Re = \frac{\rho_g \cdot \varepsilon \cdot u_g \cdot d_c}{\mu_g} \quad \text{e} \quad Sc_{O_2} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{O_2}}$$

$$k_{reaz,O_2} \text{ (m/s)} = 2.3 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{11100}{T_s}\right) \quad \text{(Hobbs et al., 1992)}$$

$$R_{s1} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}_{bed}^3)) = r_{s1} \cdot \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_c}$$

Reazione CHAR-CO₂

$$r_{s2} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2)) = \frac{\rho_{CO_2}(M_C / M_{CO_2})}{\frac{1}{k_{diff,CO_2}} + \frac{1}{k_{reaz,CO_2}}}$$

$$k_{diff,CO_2} \text{ (m/s)} = D_{CO_2}(2.0 + 1.1Re^{0.6} Sc_{CO_2}^{1/3})/d_c$$

$$Sc_{CO_2} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{CO_2}}$$

$$k_{\text{reaz,CO}_2} \text{ (m/s)} = 589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s2} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3))} = r_{s2} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_c}$$

Reazione CHAR-H₂

$$r_{s3} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}^2))} = \frac{\rho_{\text{H}_2,\text{g}} \left(\frac{M_C}{2 \cdot M_{\text{H}_2}} \right)}{\frac{1}{k_{\text{diff,H}_2}} + \frac{1}{k_{\text{reaz,H}_2}}}$$

$$k_{\text{diff,H}_2} \text{ (m/s)} = D_{\text{H}_2} (2,0 + 1,1 \text{Re}^{0,6} \text{Sc}_{\text{H}_2}^{1/3}) / d_c$$

$$\text{Sc}_{\text{H}_2} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{\text{H}_2}} \quad D_{\text{H}_2} \text{ (m}^2 \text{/s)} = 1,523 \cdot 10^{-9} \cdot T^{1,67}$$

$$k_{\text{reaz,H}_2} \text{ (m/s)} = 10^{-3} \cdot k_{\text{reaz,CO}_2} = 0,589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s4} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3))} = r_{s4} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_c}$$

Reazione CHAR-H₂O

$$r_{s4} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}^2))} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O,g}} (M_C / M_{\text{H}_2\text{O}})}{\frac{1}{k_{\text{diff,H}_2\text{O}}} + \frac{1}{k_{\text{reaz,H}_2\text{O}}}}$$

$$k_{\text{diff,H}_2\text{O}} \text{ (m/s)} = D_{\text{H}_2\text{O}} (2,0 + 1,1 \text{Re}^{0,6} \text{Sc}_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}) / d_c$$

$$\text{Sc}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$k_{\text{reaz,H}_2\text{O}} \text{ (m/s)} = k_{\text{reaz,CO}_2} = 589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$R_{s4} \text{ (kgC/(s} \cdot \text{m}_{\text{bed}}^3))} = r_{s4} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_c}$$

3. EQUAZIONI COSTITUTIVE DEL MODELLO

Come riportato precedentemente i componenti considerati nel modello sono i seguenti:

Fase gas (9 componenti principali)

O ₂ ossigeno	M _{O2} = 31.998 kg/kmol
N ₂ azoto	M _{N2} = 28.014 kg/kmol
H ₂ O vapor acqueo	M _{H2O} = 18.015 kg/kmol
CO ₂ anidride carbonica	M _{CO2} = 44.009 kg/kmol
H ₂ idrogeno	M _{H2} = 2.016 kg/kmol
CO monossido di carbonio	M _{CO} = 28.010 kg/kmol
CH ₄ metano	M _{CH4} = 16.043 kg/kmol
H ₂ S idrogeno solforato	M _{H2S} = 34.076 kg/kmol
TAR (C _m H _n)	M _{TAR} = m·12.011 + n·1.0079 kg/kmol

La fase gas è caratterizzata in termini di:

- densità parziali ρ_j (kg/m³ gas) con $j = O_2, N_2, \dots, TAR$
- velocità del gas u_g (m/s) e temperatura del gas T_g (K)

Si assume che i composti in fase gas abbiano un comportamento di gas ideale, pertanto si fa uso dell'equazione di stato di gas ideale:

$$P_j \text{ (atm)} = \frac{\rho_j}{M_j} RT_g \text{ con } R = 0.0821 \text{ (atm}\cdot\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{K}))$$

Fase solida (4 componenti)

Coal	carbone privo di ceneri e umidità	M _{coal} = 100 – A kg/kmol
U	umidità	M _{H2O} = 18 kg/kmol
A	ceneri	
C	char	M _{char} = 12 kg/kmol

La fase solida è caratterizzata in termini di:

- densità parziali ρ_i (kg/m³ bed volume) con $i = Coal, U, A, C$
- velocità del solido u_s (m/s) e temperatura del solido T_s (K).

Pertanto il sistema presenta 17 variabili di uscita: 13 concentrazioni (4 + 9), 2 temperature (T_s e T_g) e 2 velocità (u_s e u_g). Per risolvere il sistema è necessario scrivere i bilanci di materia su ciascun componente, i bilanci di energia per ogni singola fase e le equazioni di continuità che permettono di valutare le velocità per ciascuna fase.

Di seguito si riportano le equazioni costitutive del modello nonché le ipotesi modellistiche.

Bilanci di materia dei componenti in fase solida ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{bed volume}} \cdot \text{s}$)

Per ciascun componente in fase solida (Coal, U, A, C) è stato scritto un bilancio di materia avente la seguente espressione:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_s \rho_i)}{\partial z} + \sum_{k=1}^{nr,i} R_{k,i} \quad (i = 1-4: \text{Coal, U, A, C}) \quad (\text{Eq. 1 - 4})$$

dove:

ρ_i densità del componente i in fase solida ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{bed volume}}$)
 $R_{k,i}$ velocità della reazione eterogenea k che coinvolge il componente i ($\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^3_{\text{bed volume}})$)

Bilanci di materia dei componenti in fase gas ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{bed volume}} \cdot \text{s}$)

Per ciascun componente in fase gas (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO , CH_4 , H_2S , TAR) il bilancio di materia è riportato come segue:

$$\frac{\partial \epsilon \rho_j}{\partial t} = \frac{\partial(\epsilon u_g \rho_j)}{\partial z} + \sum_{k=1}^{nr,j} R_{k,j} \quad (j = 1-9: \text{specie gassose considerate nel modello}) \quad (\text{Eq. 5 - 13})$$

dove:

ρ_j densità del componente j in fase gas ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{gas}}$)
 $R_{k,j}$ velocità della reazione eterogenea k che coinvolge il componente gassoso j ($\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^3_{\text{bed volume}})$)

Bilancio termico in fase solida e in fase gas ($\text{W}/\text{m}^3_{\text{bed volume}}$)

$$\sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial \rho_i c_{p,i} (T_s - 298.15)}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial u_s \rho_i c_{p,i} (T_s - 298.15)}{\partial z} - Q_{sg} - Q_{sw} + \sum_{k=1}^{nrs} (-\Delta H_k) \cdot R_k \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\sum_{j=1}^{ng} \frac{\partial \epsilon \rho_j c_{p,j} (T_g - 298.15)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial \epsilon u_g \rho_j c_{p,j} (T_g - 298.15)}{\partial z} + Q_{sg} - Q_{gw} + \sum_{l=1}^{nrg} (-\Delta H_l) \cdot R_l \quad (\text{Eq. 15})$$

dove:

$$Q_{sg} = \zeta \cdot h_{sg} \cdot A_{sg} \cdot (T_s - T_g)$$

$$Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{D} (T_s - T_w)$$

$$Q_{gw} = \frac{4h_{gw}}{D} (T_g - T_w) \quad A_{sg} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_{p,0}}$$

Il fattore ζ è un fattore di correzione che tiene conto della reattività del letto e può variare da 0.02-1.0 [Lowry, 1963]. Hobbs et al. (1992) adottano un valore di 0.1 mentre un valore di 0.05 è utilizzato nel presente modello come suggerito da Radulovic (1995) che lo ha determinato sulla base di dati sperimentali su gassificatori commerciali alimentati a carbone.

I coefficienti di trasferimento di calore solido/parete e gas/parete, usati sopra, includono i contributi della conduzione, convezione e irraggiamento. Le equazioni usate sono quelle proposte da Hobbs et al. (1992) e Radulovic (1995):

$$h_{sg} = 2.06 \cdot \rho_g \cdot u_g \cdot c_{p,g} \cdot Re^{-0.575} \cdot Pr^{-2/3}$$

$$Re = \frac{\rho_g \cdot \varepsilon \cdot u_g \cdot d_{p,0}}{\mu_g}$$

$$Pr = \frac{c_{p,g} \cdot \mu_g}{\lambda_g}$$

$$h_{sw} = \frac{k_{rs}}{k_{rg} + k_{rs}} \cdot h_w$$

coefficiente di trasferimento di calore solido/parete

$$h_{gw} = \frac{k_{rg}}{k_{rg} + k_{rs}} \cdot h_w$$

coefficiente di trasferimento di calore gas/parete

$$h_w = \frac{2.44 \cdot k_r^0}{D^{4/3}} + \frac{0.033 \cdot k_g \cdot Pr \cdot Re}{d_{p,0}}$$

coefficiente di trasferimento di calore letto/parete

$$k_r^0 = k_g \cdot \varepsilon \left(1 + \frac{d_{p,0} \cdot h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{k_g \cdot (1 - \varepsilon)}{\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{h_{rs} \cdot d_{p,0}}{k_g} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}}$$

conduttività radiale effettiva statica

$$k_{rg} = k_g \left\{ \varepsilon \left(1 + \frac{d_{p,0} \cdot h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{0.14 Pr Re}{1 + 46 \left(\frac{d_{p,0}}{D} \right)^2} \right\}$$

conduttività radiale effettiva gas

$$k_{rs} = \frac{k_g \cdot (1 - \varepsilon)}{\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{h_{rs} \cdot d_{p,0}}{k_g} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}}$$

conduttività radiale effettiva solido

$$k_s = \left(\frac{\rho_s}{4511 \cdot (1 - \varepsilon)} \right)^{3.5} \sqrt{T_s}$$

conducibilità solido

$$k_g = 0.00048 \cdot T^{0.717}$$

conducibilità gas (Teislev, 2006; Mandl et al., 2009)

$$\kappa = \frac{k_s}{k_g}$$

rapporto delle conducibilità

$$h_{rv} = \frac{2.27 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^3}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \left(\frac{1-\varepsilon'}{\varepsilon'} \right)}$$

coefficiente radiazione vuoto/vuoto

$$h_{rs} = 2.27 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 \left(\frac{\varepsilon'}{2-\varepsilon'} \right)$$

coefficiente radiazione solido

$$\varepsilon' = 0.85$$

emissività [Perry e Green, 1997],

$$\varphi = \frac{0.3525 \left(\frac{\kappa-1}{\kappa} \right)^2}{\ln \left[\frac{-0.5431(\kappa-1) \pm \sqrt{0.4569(\kappa-1)^2}}{\kappa} \right]} - \frac{2}{3\kappa}$$

parametro di impacchettamento

I tipici valori per il coefficiente di trasferimento globale letto/parete, h_w , vanno da 15-35 W/(m²·K) (Hobbs *et al.*, 1992). Come mostrato sopra h_w può essere diviso in due contributi h_{sw} e h_{gw} . Hobbs *et al.* (1992) mostrano che oltre il 95% delle perdite alla parete sono attribuibili al gas ed il resto al solido. Pertanto nel modello per semplificare il calcolo di h_w si è utilizzato un valore $h_w = 25$ W/(m²·K), $h_{sw} = 1.25$ W/(m²·K) e $h_{gw} = 23.75$ W/(m²·K).

Per il calcolo dei c_p (J/(kg·K)) dei vari componenti (sia in fase solida che in fase gassosa) si utilizzano le espressioni polinomiali in funzione di T(K) riportate su “Thermochemical Properties of inorganic substances” (Knacke *et al.*, 1991).

Per il char si farà riferimento al carbonio grafítico:

$$c_{p,char} \text{ (J/kg·K)} = 9.083 + 3.245 \cdot T_s - 12166666.67 \cdot T_s^{-2} - 0.00144875 \cdot T_s^2$$

Per l’acqua in fase liquida si utilizzerà il valore costante $c_{p,U}$ (J/kg·K) = 4186.

Per il TAR si può utilizzare o l’espressione del c_p proposta da Bjørn Teislev – DTU 2006 o un valore di $c_{p,TAR}$ (J/(kg·K)) = 3220 proposto da Mandl *et al.* (2009) per TAR da gassificazione da biomassa.

Per il carbone senza umidità e cenere utilizziamo una correlazione tra quelle proposte in letteratura per il coal daf (dry ash free):

$$c_{p,coal_daf} \text{ (J/(kg·K))} = 95.685 + 2.155 \cdot T_s \quad T_s < 748.15 \text{ K (Strezov et al., 2004).}$$

Per la materia inorganica cp_A (J/(kg·K)) = $134.3418 + 3.219357 \cdot T - 1.39 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ (Tomeczek e Palugniok, 1996).

$$\text{Da cui } cp_s = \sum_{i=1}^4 \frac{\rho_{s,i}}{\rho_s} \cdot cp_{s,i}$$

Equazione delle densità dei componenti in fase gas (ipotesi di gas ideale):

$$\sum_{j=1}^9 \frac{\rho_{g,j}}{M_{g,j}} = \frac{P}{R \cdot T_g} \quad \text{Eq.(16)}$$

Tale equazione completerà il set di equazioni del modello sia SP che AS.

Equazione per il calcolo di u_s (m/s)

Dato che il diametro esterno della particella rimane costante ($d_p = d_{p,0}$) così come il grado di vuoto ε , risulterà:

$$u_s = u_s^{\text{in}} \quad \text{Eq. (17)}$$

Equazione per il calcolo di d_c (m)

$$d_c = d_{p,0} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{char}}}{\rho_{\text{char}}^* (1 - \varepsilon)} \right)^{1/3}$$

EQUAZIONI COSTITUTIVE DEL MODELLO AS

In questo caso al posto dell'Eq.(17) si utilizzerà la seguente equazione:

Equazione delle densità nel letto dei componenti in fase solida

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\rho_{\text{coal}}}{\rho_{\text{coal}}^0} + \frac{\rho_U}{\rho_U^0} + \frac{\rho_A}{\rho_A^0} + \frac{\rho_C}{\rho_C^0} \quad \text{Eq. (17')}$$

Tale equazione algebrica verrà utilizzata per il calcolo di ρ_A .

Inoltre la superficie di contatto gas/solido per unità di volume di letto sarà:

$$A_{\text{sg}} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_c}$$

Equazione per il calcolo di d_c (m)

$$d_c = d_{p,0} \left(\frac{X_A^0 \cdot \rho_p^0 (1 - \varepsilon)}{\rho_A} \right)^{1/3}$$

La scelta del modello da utilizzare per le reazioni del char (SP o AS) si basa sull'evidenza sperimentale, Hobbs et al. (1992) consigliano di utilizzare il modello SP in assenza di tali informazioni. Hobbs et al. (1992) osservano che il modello SP, applicato al processo di gassificazione su letto fisso di varie tipologie di carbone, porta a profili di temperatura in fase solida, lungo il reattore, più vicini a quelli sperimentali con temperature massime più basse rispetto al modello AS. Inoltre osservazioni sperimentali condotte da Park e Edgar (1987) sulla combustione di particelle di carbone di dimensione tipiche dei letti fissi mostrano la presenza di uno strato di cenere a supporto del modello SP.

Per le ragioni riportate sopra, la scelta è caduta sul modello SP. Inoltre, attraverso prove preliminari sono state scelte le cinetiche delle varie reazioni sia omogenee che eterogenee.

Di seguito si riporta nel dettaglio il sistema delle equazioni costitutive il modello che è stato implementato su MATLAB con l'espressioni delle cinetiche utilizzate.

Bilanci di materia dei componenti in fase solida (kg/(m³_{bed}·s))

(i = 1-4: coal, umidità, ceneri, char)

$$\text{Coal: } \frac{\partial \rho_{s,1}}{\partial t} = \frac{u_s^{\text{in}} \rho_{s,1}^{\text{in}} - u_s \rho_{s,1}}{\Delta z} - R_{\text{dev}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Umidità: } \frac{\partial \rho_{s,2}}{\partial t} = \frac{u_s^{\text{in}} \rho_{s,2}^{\text{in}} - u_s \rho_{s,2}}{\Delta z} - R_{\text{dry}} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\text{Ceneri: } \frac{\partial \rho_{s,3}}{\partial t} = \frac{u_s^{\text{in}} \rho_{s,3}^{\text{in}} - u_s \rho_{s,3}}{\Delta z} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Char: } \frac{\partial \rho_{s,4}}{\partial t} = \frac{u_s^{\text{in}} \rho_{s,4}^{\text{in}} - u_s \rho_{s,4}}{\Delta z} + \alpha_2 \cdot \frac{M_C}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} - R_{s1} - R_{s2} - R_{s3} - R_{s4} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$R_{\text{dev}} = \rho_{s,1} \cdot 49000 \cdot \exp\left(-\frac{13701}{T_s}\right)$$

$$R_{\text{dry}} = \rho_{s,2} \cdot 3.11 \exp\left(-\frac{2.77 \cdot 10^4}{8.31 \cdot T_s}\right)$$

$$R_{s1} = r_{s1} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$r_{s1} \text{ (kgC/(s·m}^2\text{))} = \frac{\rho_{g,1}}{\frac{1}{k_{\text{diff,O2}}} + \frac{1}{k_{\text{ash,O2}} \left(\frac{1}{\xi} - 1\right)} + \frac{1}{k_{\text{reaz,O2}} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{2M_C}{M_{O2}}$$

$$R_{s2} = r_{s2} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$r_{s2} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2)) = \frac{\rho_{g,4}}{\frac{1}{k_{\text{diff,CO}_2}} + \frac{1}{k_{\text{ash,CO}_2} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)} + \frac{1}{k_{\text{reaz,CO}_2} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{M_C}{M_{\text{CO}_2}}$$

$$R_{s3} = r_{s3} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$r_{s3} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2)) = \frac{\rho_{g,5}}{\frac{1}{k_{\text{diff,H}_2}} + \frac{1}{k_{\text{ash,H}_2} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)} + \frac{1}{k_{\text{reaz,H}_2} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{M_C}{2 \cdot M_{\text{H}_2}}$$

$$R_{s4} = r_{s4} \cdot \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$r_{s4} \text{ (kgC/(s}\cdot\text{m}^2)) = \frac{\rho_{g,3}}{\frac{1}{k_{\text{diff,H}_2\text{O}}} + \frac{1}{k_{\text{ash,H}_2\text{O}} \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)} + \frac{1}{k_{\text{reaz,H}_2\text{O}} \cdot \xi^2}} \cdot \frac{M_C}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$k_{\text{diff},j} \text{ (m/s)} = D_j (2.0 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}_j^{1/3}) / d_{p,0}$$

$$\text{Re} = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot \varepsilon \cdot d_{p,0}}{\mu_g}$$

$$\text{Sc}_j = \frac{\mu_g}{\rho_g D_j}$$

$$k_{\text{ash},j} \text{ (m/s)} = 2 \cdot D_j \cdot \varepsilon_{\text{ash}}^{2.5} / d_{p,0}$$

$$D_{\text{O}_2} \text{ (m}^2/\text{s)} = 7.22 \cdot 10^{-4}$$

$$D_{\text{CO}_2} \text{ (m}^2/\text{s)} = 6.16 \cdot 10^{-4}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (m}^2/\text{s)} = 9.63 \cdot 10^{-4}$$

$$D_{\text{H}_2} \text{ (m}^2/\text{s)} = 28.89 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{\text{reaz,O}_2} \text{ (m/s)} = 2.3 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{11100}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$k_{\text{reaz,CO}_2} \text{ (m/s)} = 589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$k_{\text{reaz,H}_2} \text{ (m/s)} = 0.589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

$$k_{\text{reaz,H}_2\text{O}} \text{ (m/s)} = 589 \cdot T_s \cdot \exp\left(-\frac{26800}{T_s}\right) \quad (\text{Hobbs et al., 1992})$$

Equazione per il calcolo di u_s (m/s)

$$u_s = u_s^{\text{in}} \quad \text{Eq. (5)}$$

Equazione di riaggiornamento del diametro d_c

$$d_c = \left(\frac{\rho_{s,4}}{\rho_{\text{char}} \cdot (-\varepsilon)} \right)^{1/3} \cdot d_{p,0} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\xi = \frac{d_c}{d_{p,0}}$$

Bilanci di materia dei componenti in fase gas (kg/m³_{bed}·s)

(j = 1-9: O₂, N₂, H₂O, CO₂, H₂, CO, CH₄, H₂S, TAR)

O₂:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,1}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,1}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,1}}{\Delta z} + S_{g,1}$$

$$S_{g,1} = - \left(2 \cdot R_{g1} + 1/2 \cdot R_{g2} + 2 \cdot R_{g3} + (m/2 + n/4) \cdot R_{g4} \right) \cdot M_{\text{O}_2} - 1/2 \cdot R_{s1} \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{M_C} \quad \text{Eq. (7)}$$

N₂:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,2}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,2}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,2}}{\Delta z} + S_{g,2}$$

$$S_{g,2} = g \cdot \frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{coal}}} R_{\text{dev}}$$

H₂O:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,3}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,3}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,3}}{\Delta z} + S_{g,3}$$

$$S_{g,3} = R_{\text{dry}} + d \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} + \left(\varepsilon_{g2} + 2 \cdot R_{g3} + 0,5 \cdot n \cdot R_{g4} - R_{\text{wg}} \right) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} - R_{s4} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_C} \quad \text{Eq. (8)}$$

CO₂:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,4}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,4}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,4}}{\Delta z} + S_{g,4}$$

$$S_{g,4} = e \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} + \left(\varepsilon_{g1} + R_{g3} + m \cdot R_{g4} + R_{\text{wg}} \right) \cdot M_{\text{CO}_2} - R_{s2} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_C} \quad \text{Eq. (9)}$$

H₂:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,5}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,5}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,5}}{\Delta z} + S_{g,5}$$

$$S_{g,5} = a \cdot \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} + \left(R_{g2} + R_{wg} \right) M_{\text{H}_2} + (-2 \cdot R_{s3} + R_{s4}) \cdot \frac{M_{\text{H}_2}}{M_C} \quad \text{Eq.(10)}$$

CO:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,6}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,6}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,6}}{\Delta z} + S_{g,6}$$

$$S_{g,6} = c \cdot \frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} - \left(R_{g1} + R_{wg} \right) M_{\text{CO}} + (R_{s1} + 2R_{s2} + R_{s4}) \cdot \frac{M_{\text{CO}}}{M_C} \quad \text{Eq.(11)}$$

CH₄:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,7}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,7}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,7}}{\Delta z} + b \cdot \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} - R_{g3} \cdot M_{\text{CH}_4} + R_{s3} \cdot \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_C} \quad \text{Eq.(12)}$$

H₂S:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,8}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,8}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,8}}{\Delta z} + S_{g,8}$$

$$S_{g,8} = f \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} \quad \text{Eq.(13)}$$

TAR (C_mH_n):

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,9}}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_{g,9}^{\text{in}} - u_g \rho_{g,9}}{\Delta z} + S_{g,9}$$

$$S_{g,9} = \frac{M_{\text{TAR}}}{M_{\text{coal}}} \cdot R_{\text{dev}} - R_{g4} \cdot M_{\text{TAR}} \quad \text{Eq.(14)}$$

A fronte di test condotti sul simulatore sono state adottate le seguenti espressioni delle velocità di reazione:

$$R_{g1} \text{ (kmol/m}^3_{\text{bed}}\text{s)} = \varepsilon \cdot r_{g1}$$

$$r_{g1} \text{ (kmol/(m}^3 \cdot \text{s))} = k_{g1} \cdot \left(\frac{\rho_{g,6}}{M_{\text{CO}}} \right) \left(\frac{\rho_{g,3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,5} \left(\frac{\rho_{g,1}}{M_{\text{O}_2}} \right)^{0,5} \quad [\text{Yang et al., 2006}]$$

$$\text{con } k_{g1} = 1.3 \cdot 10^{14} \exp(-62700/T_g)$$

$$R_{g2} \text{ (kmol/m}^3_{\text{bedS}}) = \varepsilon \cdot r_{g2}$$

$$r_{g2} \text{ (kmol/(m}^3 \cdot \text{s))} = k_{g2} \cdot \left(\frac{\rho_{g,5}}{M_{H2}} \right) \left(\frac{\rho_{g,1}}{M_{O2}} \right) \quad [\text{Mandl et al., 2009}]$$

$$k_{g2} = 8.83 \cdot 10^{11} \exp(-12005/T_g)$$

$$R_{g3} \text{ (kmol/m}^3_{\text{bedS}}) = \varepsilon \cdot r_{g3}$$

$$r_{g3} \text{ (kmol/(m}^3 \cdot \text{s))} = k_{g3} \cdot \left(\frac{\rho_{g,7}}{M_{CH4}} \right) \left(\frac{\rho_{g,1}}{M_{O2}} \right) \quad [\text{Mandl et al., 2009}]$$

$$\text{con } k_{g3} = 2.552 \cdot 10^{17} \exp(-11196/T_g)$$

$$R_{g4} \text{ (kmol/m}^3_{\text{bedS}}) = \varepsilon \cdot r_{g4}$$

$$r_{g4} \text{ (kmol/(m}^3 \cdot \text{s))} = k_{g4} \cdot \left(\frac{\rho_{g,9}}{M_{TAR}} \right)^{0,5} \left(\frac{\rho_{g,1}}{M_{O2}} \right) \quad [\text{Yang et al., 2006}]$$

$$\text{con } k_{g4} = 1891.04 \cdot T_g \cdot \exp(-12200/T_g)$$

$$R_{wg} \text{ (kmol/m}^3_{\text{bedS}}) = \varepsilon \cdot r_{wg}$$

$$r_{wg} \text{ (kmol/(m}^3 \cdot \text{s))} = k_{wg} \cdot \left\{ \left(\frac{\rho_{g,6}}{M_{CO}} \right) \left(\frac{\rho_{g,3}}{M_{H2O}} \right) - \left[\left(\frac{\rho_{g,4}}{M_{CO2}} \right) \left(\frac{\rho_{g,5}}{M_{H2}} \right) \frac{1}{K_{wgeq}} \right] \right\}$$

$$\text{con } k_{wg} = 2.78 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1516/T_g) \quad [\text{Yang et al., 2006}]$$

$$K_{wg,eq} = 0.0265 \cdot \exp(3966/T_g)$$

Equazione delle densità dei componenti in fase gas (ipotesi di gas ideale):

$$\sum_{j=1}^9 \frac{\rho_{g,j}}{M_{g,j}} = \frac{P}{R \cdot T_g} \quad \text{Eq.(15)}$$

Tale equazione viene utilizzata per il calcolo della densità dell'azoto.

Bilancio termico in fase solida e in fase gas ($W/m^3_{\text{bed volume}}$)

$$\rho_s c_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{u_s^{\text{in}} \rho_s^{\text{in}} c_p^{\text{in}} (T_s^{\text{in}} - 298.15) - u_s \rho_s c_p (T_s - 298.15)}{\Delta z} Q_{sg} - Q_{sw} + (-\Delta H_{\text{dry}}) \cdot R_{\text{dry}} +$$

$$+ (-\Delta H_{R_{s1}}) \cdot R_{s1} + (-\Delta H_{R_{s2}}) \cdot R_{s2} + (-\Delta H_{R_{s3}}) \cdot R_{s3} + (-\Delta H_{R_{s4}}) \cdot R_{s4}$$

Eq. (16)

$$\varepsilon \rho_g c p_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_g^{\text{in}} c p_g^{\text{in}} (T_g^{\text{in}} - 298.15) - u_g \rho_g c p_g (T_g - 298.15)}{\Delta z} + Q_{\text{s}g} - Q_{\text{g}w} + (-\Delta H_{\text{w}g}) \cdot R_{\text{w}g} + (-\Delta H_{\text{R}g1}) \cdot R_{g1} + (-\Delta H_{\text{R}g2}) \cdot R_{g2} + (-\Delta H_{\text{R}g3}) \cdot R_{g3} + (-\Delta H_{\text{R}g4}) \cdot R_{g4}$$

Eq. (17)

dove:

$$Q_{\text{s}g} = \zeta \cdot h_{\text{s}g} \cdot A_{\text{s}g} \cdot (T_s - T_g)$$

$$A_{\text{s}g} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$\zeta = 0.05$$

$$h_{\text{s}g} = 2.06 \cdot \rho_g \cdot u_g \cdot c p_g \cdot \text{Re}^{-0.575} \cdot \text{Pr}^{-2/3}$$

(Hobbs et al., 1992)

$$\text{Re} = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot \varepsilon \cdot d_{p,0}}{\mu_g}$$

$$\text{Pr} = \frac{c p_g \cdot \mu_g}{k_g}$$

$$A_{\text{s}g} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{p,0}}$$

$$\mu_g (\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2) = 4.41 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^{2/3}$$

$$k_g (\text{W} / \text{m} \cdot \text{K}) = 0,00048 \cdot T_g^{0.717}$$

$$c p_s = \sum_{i=1}^4 \frac{\rho_{s,i}}{\rho_s} \cdot c p_{s,i}$$

$$c p_g = \sum_{j=1}^9 \frac{\rho_{g,j}}{\rho_g} \cdot c p_{g,j}$$

dove:

$$c p_{s,1} (\text{J} / \text{kgK}) = 95.685 + 2.155 \cdot T_s$$

$$c p_{s,2} (\text{J} / \text{kgK}) = 4186$$

$$c p_{s,3} (\text{J} / \text{kgK}) = 650$$

$$c p_{s,4} (\text{J} / \text{kgK}) = 9.083 + 3.245 \cdot T_s - 12166666.67 \cdot T_s^{-2} - 0.0014 \cdot T_s^2$$

$$c p_{g,1} (\text{J} / \text{kgK}) = 911.0625 + 0.2024 \cdot T_g - 5750000 \cdot T_g^{-2} - 0.000031 \cdot T_g^2$$

$$c p_{g,2} (\text{J} / \text{kgK}) = 1086.357 + 0.0908 \cdot T_g - 8500000 \cdot T_g^{-2}$$

$$c p_{g,3} (\text{J} / \text{kgK}) = 1909.777778 + 0.4356 \cdot T_g - 23500000 \cdot T_g^{-2}$$

$$c p_{g,4} (\text{J} / \text{kgK}) = 1162 + 0,0992 \cdot T_g - 33386363,64 \cdot T_g^{-2}$$

$$c p_{g,5} (\text{J} / \text{kgK}) = 13441 + 1.793 \cdot T_g + 52500000 \cdot T_g^{-2}$$

$$c p_{g,6} (\text{J} / \text{kgK}) = 1105.785714 + 0.087107142 \cdot T_g - 10000000 \cdot T_g^{-2}$$

$$c_{p,g,7} \text{ (J/kgK)} = 745.8125 + 4.8529375 \cdot T_g + 8875000 \cdot T_g^{-2} - 0.001150875 \cdot T_g^2$$

$$c_{p,g,8} \text{ (J/kgK)} = 1026.794118 + 0.314294117 \cdot T_g - 13176470.59 \cdot T_g^{-2}$$

$$c_{p,g,9} \text{ (J/(kgK))} = 3220$$

T_s, T_g sono in K.

$$Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{D} (T_s - T_w)$$

$$Q_{gw} = \frac{4h_{gw}}{D} (T_g - T_w)$$

$$h_{sg} = 2.06 \cdot \rho_g \cdot u_g \cdot c_{p,g} \cdot Re^{-0.575} \cdot Pr^{-2/3}$$

$$Re = \frac{\rho_g \cdot \varepsilon \cdot u_g \cdot d_{p,0}}{\mu_g} \quad Pr = \frac{c_{p,g} \cdot \mu_g}{k_g}$$

$$h_w = 25 \quad W/(m^2 \cdot K)$$

$$h_{sw} = 0.15 \cdot h_w$$

$$h_{gw} = 0.85 \cdot h_w$$

NOMENCLATURA

A_{sg}	superficie di scambio termico solido-gas, $m^2 m^{-3}_{bed}$
c_p	calore specifico, $J kg^{-1} K^{-1}$
D	diametro del reattore, m
D_j	diffusività della specie gassosa j-esima, $m^2 s^{-1}$
d_c	diametro del cuore non reagito, m
d_{p0}	diametro della particella, m
h_{sg}	coefficiente di scambio termico solido-gas, $W m^{-2}$
$k_{ash,j}$	costante di diffusione della specie j-esima attraverso lo strato di cenere, $m s^{-1}$
$k_{diff,j}$	costante di diffusione della specie j-esima attraverso il film gassoso, $m s^{-1}$
k_{gk}	costante cinetica della reazione k in fase gas
k_{reaz}	costante cinetica della reazione eterogenea, $m s^{-1}$
k_{wg}	costante cinetica della reazione water gas shift, $m^3 s^{-1} kmol^{-1}$
$k_{wg,eq}$	costante di equilibrio della reazione water gas shift
M	massa molecolare, $kg kmol^{-1}$
P	pressione totale, atm
Pr	numero di Prandtl
Q_{sg}	calore scambiato solido-gas, $W m^{-3}_{bed}$
Q_{sw}	calore scambiato solido-parete, $W m^{-3}_{bed}$
R_{dry}	velocità di essiccamento, $kg s^{-1} m^{-3}_{bed}$
R_{dev}	velocità di devolatilizzazione, $kg s^{-1} m^{-3}_{bed}$
R_{gk}	velocità della reazione k in fase gas, $kmol s^{-1} m^{-3}_{bed}$
r_{gk}	velocità della reazione k in fase gas, $kmol s^{-1} m^{-3}$
R_{sm}	velocità della reazione eterogenea m, $kg s^{-1} m^{-3}_{bed}$

Rapporto Tecnico

r_{sm}	velocità della reazione eterogenea $m, kg\ s^{-1}\ m^{-3}$
Re	numero di Reynolds
S	termine sorgente, $kg\ s^{-1}\ m^{-3}_{bed}$
Sc	numero di Schmidt
T	temperatura, K
t	tempo, s
u	velocità effettiva, $m\ s^{-1}$
$\alpha_2, a, , c, m, n, d, e, f, g$	coefficienti stechiometrici della reazione di de volatilizzazione.

Lettere greche

ΔH	calore di reazione, $J\ kg^{-1}$ o $J\ kmol^{-1}$
Δz	altezza della cella, m
ε	grado di vuoto del letto
ε_{ash}	porosità dello strato di cenere
ζ	fattore di correzione per coefficiente di scambio termico solido-gas
λ	conducibilità termica, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
μ	viscosità, $N\ m^{-2}\ s^{-1}$
ξ	rapporto d_c/d_{p0}
$\rho_{s,i}$	densità del componente i-esimo in fase solida, $kg\ m^{-3}_{bed}$
$\rho_{g,j}$	densità del componente j-esimo in fase gas, $kg\ m^{-3}_{gas}$

Pedici

g	fase gas
s	fase solida
m	indice reazione eterogenea
k	indice reazione omogenea
w	parete

Apici

in	ingresso
----	----------

4. IMPLEMENTAZIONE SU MATLAB

Per simulare il comportamento dinamico del gassificatore updraft, il modello sviluppato è stato implementato su Matlab[®], un software commerciale (come richiesto da contratto) sviluppato dalla compagnia statunitense MathWorks, utilizzando come piattaforma di simulazione SIMULINK[®]. Ciascuna cella rappresenta un sottosistema di SIMULINK che viene opportunamente accoppiato agli altri sottosistemi (celle). Il modello è costituito da N celle ciascuna di volume $A \cdot \Delta z$. Matlab fornisce un insieme di metodi per risolvere numericamente sistemi di funzioni differenziali a passo fisso o variabile quali: ode45 (esplicito), ode23 (esplicito), ode 113 (implicito), ode15s (implicito), ode23s (implicito) ode23t (implicito), ode23tb (implicito). I risultati in termini di velocità ed accuratezza dipendono del tipo di modelli e di condizioni. Di default viene proposto ode45, ma nel nostro caso tale risolutore è risultato molto lento, questo ha indicato la presenza di un problema cosiddetto *stiff*. I problemi *stiff* si incontrano quando si vuole simulare un fenomeno caratterizzato da un transitorio molto veloce, dopo il quale il sistema si stabilizza su una soluzione che varia più lentamente nel tempo. Esempi tipici di problemi *stiff* si hanno nella simulazione dei circuiti elettrici e nei processi dove avvengono reazioni chimiche come nel nostro caso. Ode15s, ode23s sono utilizzati proprio per i problemi *stiff*. Ode23s è un metodo di integrazione numerica implicito per problemi *stiff* basato sulla formula di Rosenbrock modificata. Essendo un metodo ad un passo è risultato per il nostro modello più efficiente di ode15s. Sulla base della velocità di simulazione, stabilità e accuratezza è stato scelto come risolutore del sistema di equazioni differenziali del modello il metodo ode23s con una tolleranza relativa di 10^{-3} .

A partire da uno stato iniziale (concentrazioni e temperature in entrambe le fasi) e forniti i dati di ingresso per ciascuna cella, il sistema risolve ciclicamente i bilanci materiali e a seguire i bilanci termici.

Il sistema si compone dei seguenti file:

- *costanti.m*
- *cstr.m*
- *dati_iniziali.m*
- *elabora_input.m*
- *elabora_input_f.m*
- *Grafici.fig*
- *Grafici.m*
- *Input.fig*
- *Input.m*
- *istante_iniziale.m*
- *Menu.fig*
- *Menu.m*

- *ouput.m*
- *simulazione.mdl*
- *start.m*

Il file ***start.m*** pulisce il prompt e il workspace di Matlab e richiama nell'ordine il file *dati_iniziali.m* che crea la struttura dati_utente contenente i dati di ingresso di default (composizione e temperatura del carbone in ingresso, etc.), *istante_iniziale.m* contenente i dati iniziali (concentrazioni e temperature) per ciascuna cella. Tramite un'apposita funzione viene passata la struttura dati_utente al workspace dell'interfaccia grafica. Dopodiché si richiama il menu principale di quest'ultima.

Il file ***costanti.m*** contiene le principali costanti del modello quali le densità specifiche dei componenti solidi, i pesi molecolari dei vari componenti del sistema e i calori di reazione delle reazioni considerate nel modello.

Nel file ***elabora_input.m*** si caricano i dati di ingresso inseriti dall'utente tramite interfaccia grafica e si mandano in ingresso alla funzione ***elabora_input_f.m*** in cui avvengono le rielaborazioni dei dati di ingresso (composizioni, temperature e velocità di ingresso al sistema) al fine di valutare i valori delle variabili di ingresso al modello che vengono salvate sul file workspace.mat e su workspace principale di Matlab.

Il file ***simulazione.mdl*** mostra lo schema del sistema contenente le N celle utilizzate. In esso si vedono chiaramente i sistemi e i sottosistemi che compongono le singole celle. Appena aperto, il file si presenta come riportato di seguito in Fig. 4. Al momento si hanno 10 sottosistemi, che rappresentano 10 celle del gassificatore. La prima cella prende i dati di ingresso relativi alla fase solida (velocità, temperatura e composizione) e i dati in uscita della fase solida entrano nella cella successiva. Mentre l'ultima cella prende i dati di ingresso della fase gas (in questo caso aria) e i suoi dati di output relativi alla fase gas entrano nella seconda cella.

Al fine di visualizzare l'andamento nel tempo delle variabili di uscita da ciascuna cella durante la simulazione è stato applicato a queste uno *scope*, che consente di visualizzare il grafico della variabile a cui è applicato. Alle variabili valutate tramite equazioni algebriche che devono essere passate da una cella all'altra è stato applicato il blocco *memory*, che serve per evitare loop algebrici inevitabili in questo caso data la configurazione in controcorrente.

Se si fa doppio click su un sottosistema, si va a vedere il dettaglio di ogni singola cella (vedi Fig.5). Ogni cella è strutturata nello stesso modo: gli ingressi (ovvero le concentrazioni, temperature e velocità) entrano nel blocco multiplexer, che ne forma un unico vettore e lo manda in ingresso al blocco *Matlab function*, dove viene elaborato dalla funzione ***cstr*** che contiene le equazioni

costitutive del modello. In questo caso si evidenzia anche il blocco *Matlab function* dove entra il vettore delle composizioni dei componenti in fase gas in kg/m^3 che viene trasformato dalla funzione *elab_rog* nel vettore delle composizioni espresse in percentuali volumetriche per una più veloce valutazione della performance del gassificatore.

Da qui le variabili escono dal sistema, vengono visualizzate con uno scope e retroattivamente rimandate in ingresso al multiplexer. In ingresso al sistema ci sono sia i dati di ingresso sia i dati degli stati del sistema, che vengono aggiornati ad ogni iterazione.

In uscita dalla funzione centrale, alcune variabili vengono filtrate da un blocco integrale, in quanto nel modello esse sono scritte sotto forma di equazioni differenziali. Le variabili che non vengono integrate sono appunto quelle valutate mediante equazioni algebriche.

Grafici.fig, *Grafici.m*, *Input.fig*, *Input.m*, *Menu.fig*, *Menu.m* sono i file di implementazione dell'interfaccia grafica del sistema. Nei *file.fig* è contenuta la struttura dell'interfaccia relativa. Nei *file.m* sono invece contenute le funzioni associate ai componenti dell'interfaccia.

Rapporto Tecnico

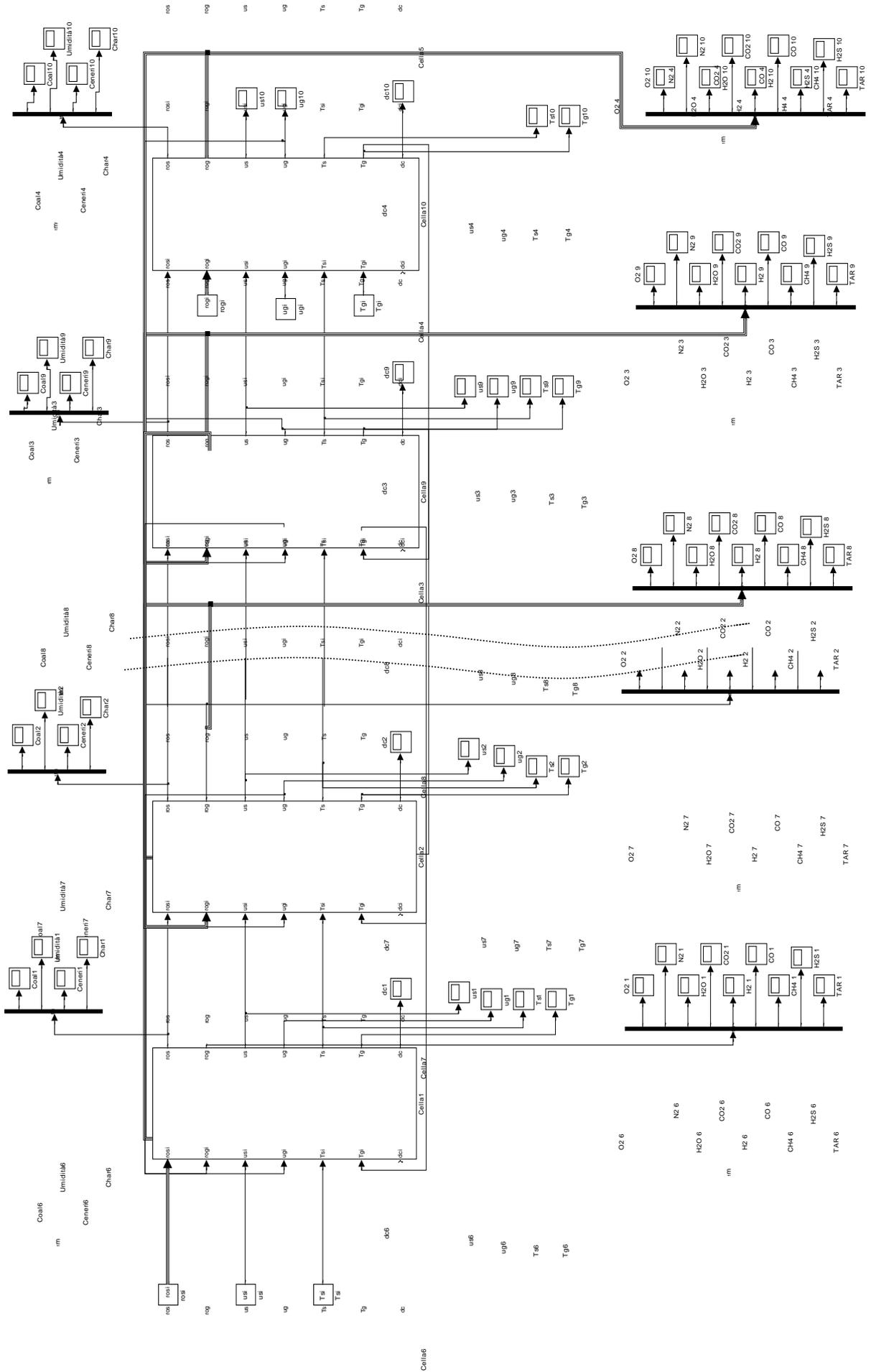


Fig. 4. Schema del gassificatore con dieci celle su SIMULINK

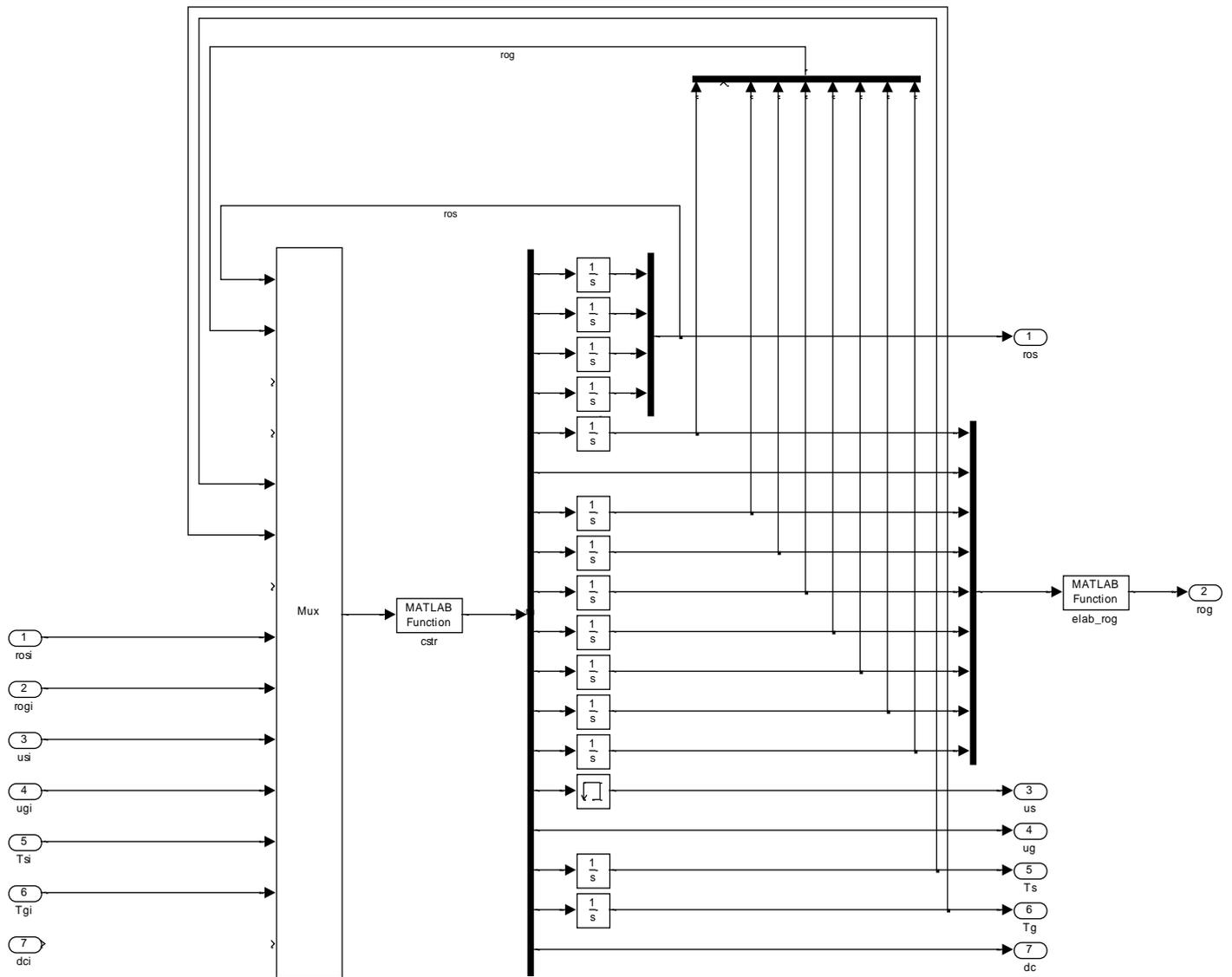
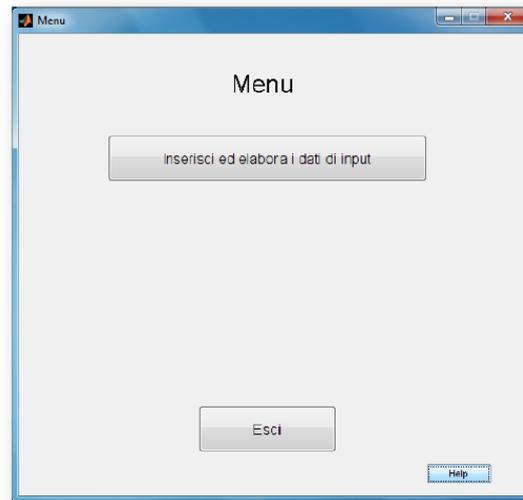


Fig.5 Schema della singola cella su SIMULINK

4.1 INTERFACCIA UTENTE

Una volta avviato Matlab, innanzitutto occorre portarsi nella cartella in cui si trovano i file del sistema. Il sistema viene avviato digitando nella *Command Window* il comando 'start'. A questo punto si apre la seguente interfaccia grafica.



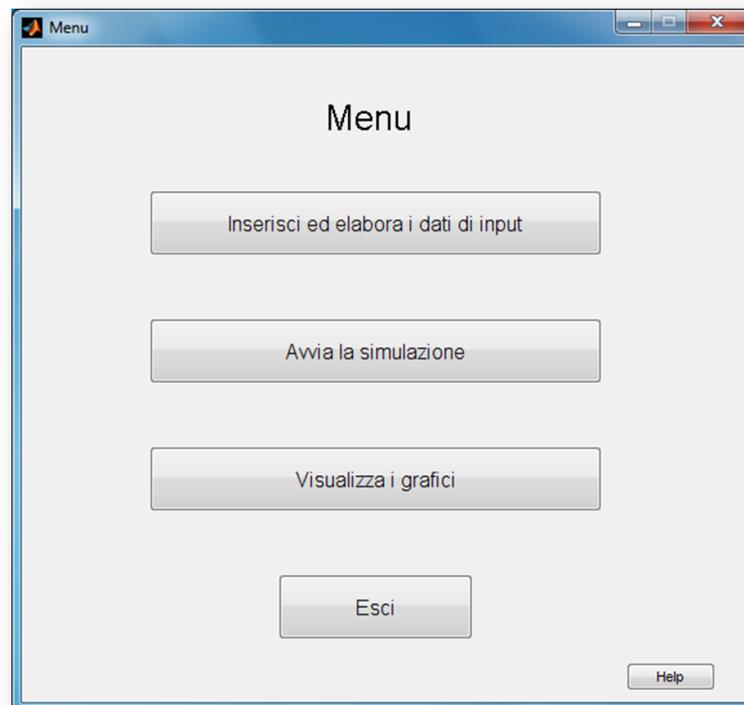
L'utente può, cliccando sul bottone 'Inserisci ed elabora i dati di input', modificare a suo piacimento i valori dei parametri operativi del sistema altrimenti verranno utilizzati i valori di default, visualizzati nelle rispettive aree di testo.

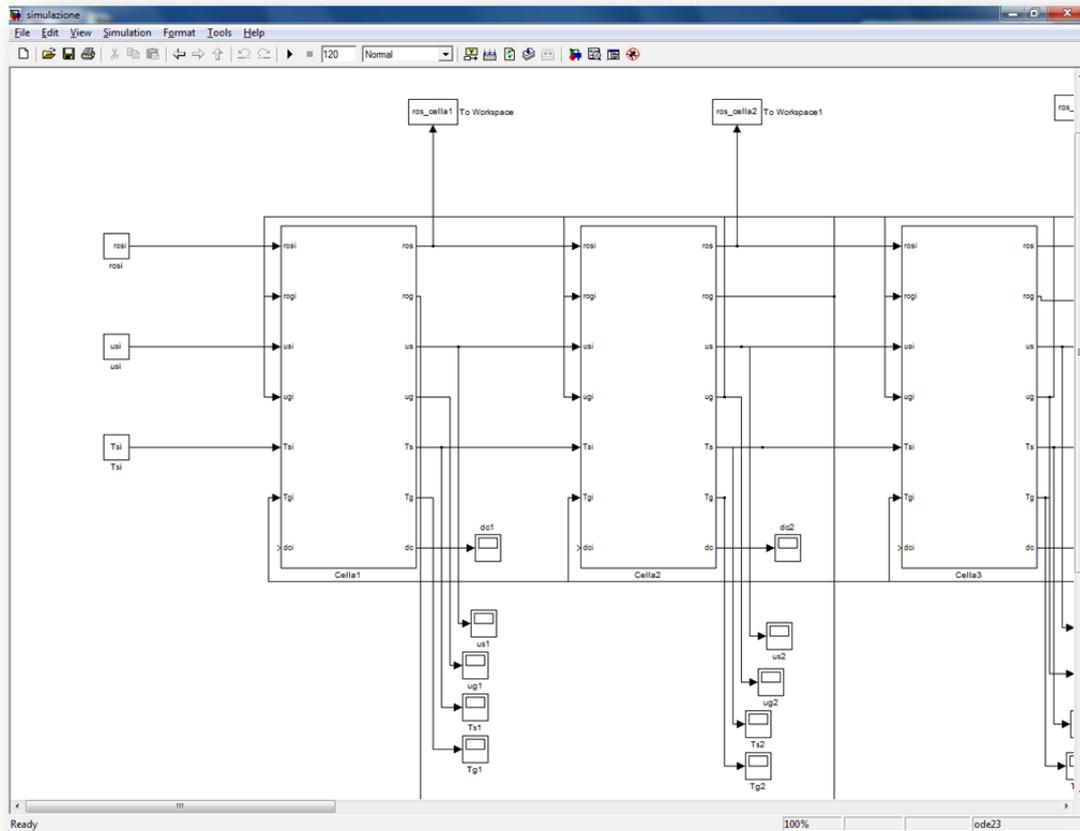


Input del sistema			
UO (% tq)	10	P (atm)	1
MVD (% tq)	27.5	epsilon	0.5
AD (% tq)	4.3	ER	0.3
C (% daf)	82.3	Wcoal (kg/s)	0.284
H (% daf)	5.2	Tcoalin (°C)	25
N (% daf)	1.4	O2aria (% vol)	20.95
S (% daf)	0.5	H2Oaria (% vol)	0.32
Dreattore (m)	1.98	CO2aria (% vol)	0.032
		H2aria (% vol)	0
		COaria (% vol)	0
		CH4aria (% vol)	0
		H2Saria (% vol)	0
		TARaria (% vol)	0
		Tariain (°C)	25
		epsash	0.5
		dp0 (m)	0.0254

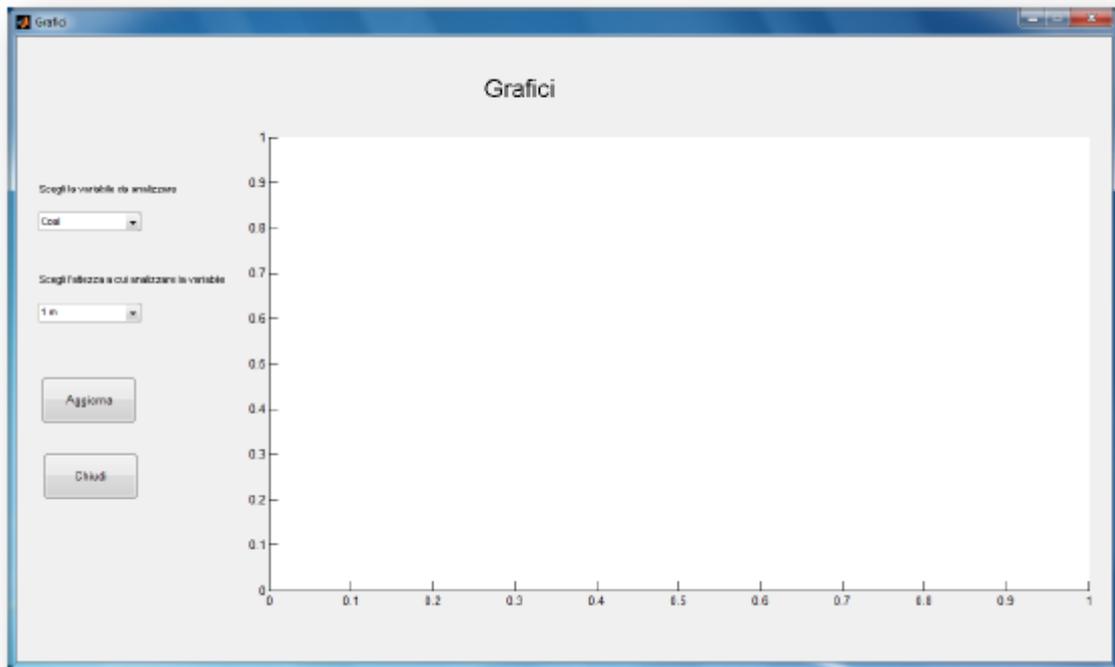
A questo punto, cliccando su ‘Elabora’, viene richiamata la funzione `elabora_input` (file `elabora_input.m`), che carica i dati input immessi dall’utente, li elabora richiamando la funzione `elabora_input_f.m` e infine salva gli output della rielaborazione in un file rinominato `workspace.mat`.

Il sistema è pronto per avviare la simulazione. Cliccando dal menu principale sul bottone ‘Avvia la simulazione’ si apre il modello Simulink del sistema. Sulla barra dei comandi di Simulink si digita il tempo di simulazione, che potrà essere anche cambiato runtime, e su configuration parameters si seleziona il tipo di risolutore. Per far partire la simulazione si clicca sul pulsante ‘Start simulation’. Per visualizzare le varie variabile nel tempo è necessario mettere in pausa la simulazione.

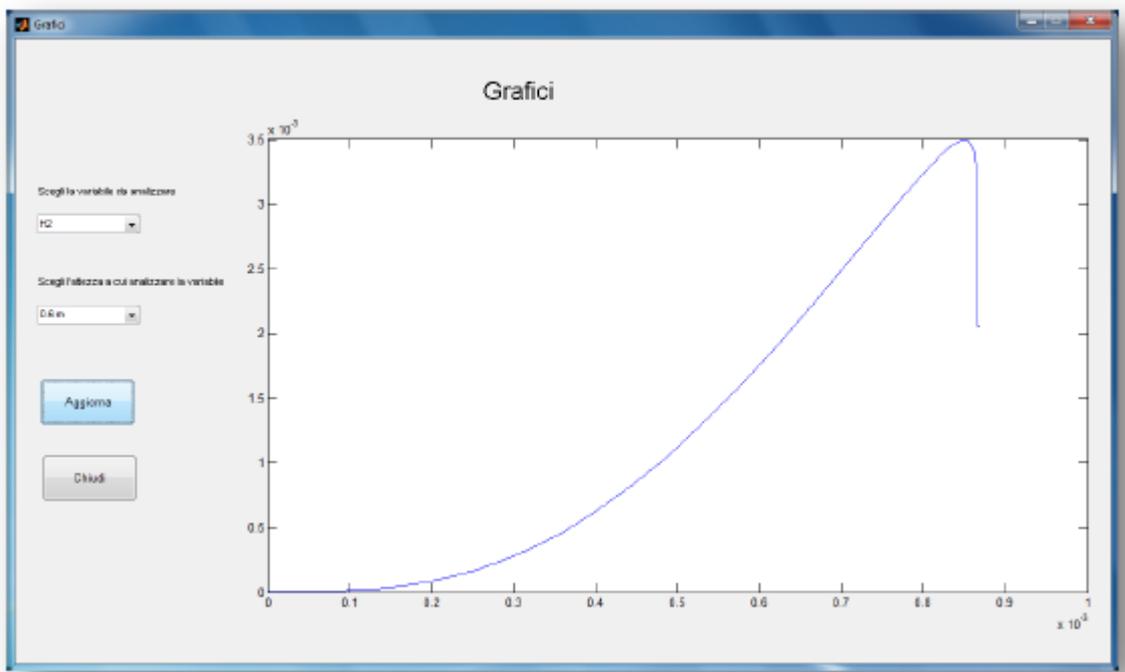




Terminata la simulazione è possibile visualizzare i grafici delle concentrazioni, delle temperature e delle velocità in funzione del tempo alle varie altezze del letto tramite interfaccia grafica. Dal menu principale si deve cliccare su ‘Visualizza i grafici’ e digitare sulla *Command Window* di Matlab *output*. Si apre un’interfaccia che permette di visualizzare nel tempo il grafico delle varie variabili alle varie altezze del reattore.

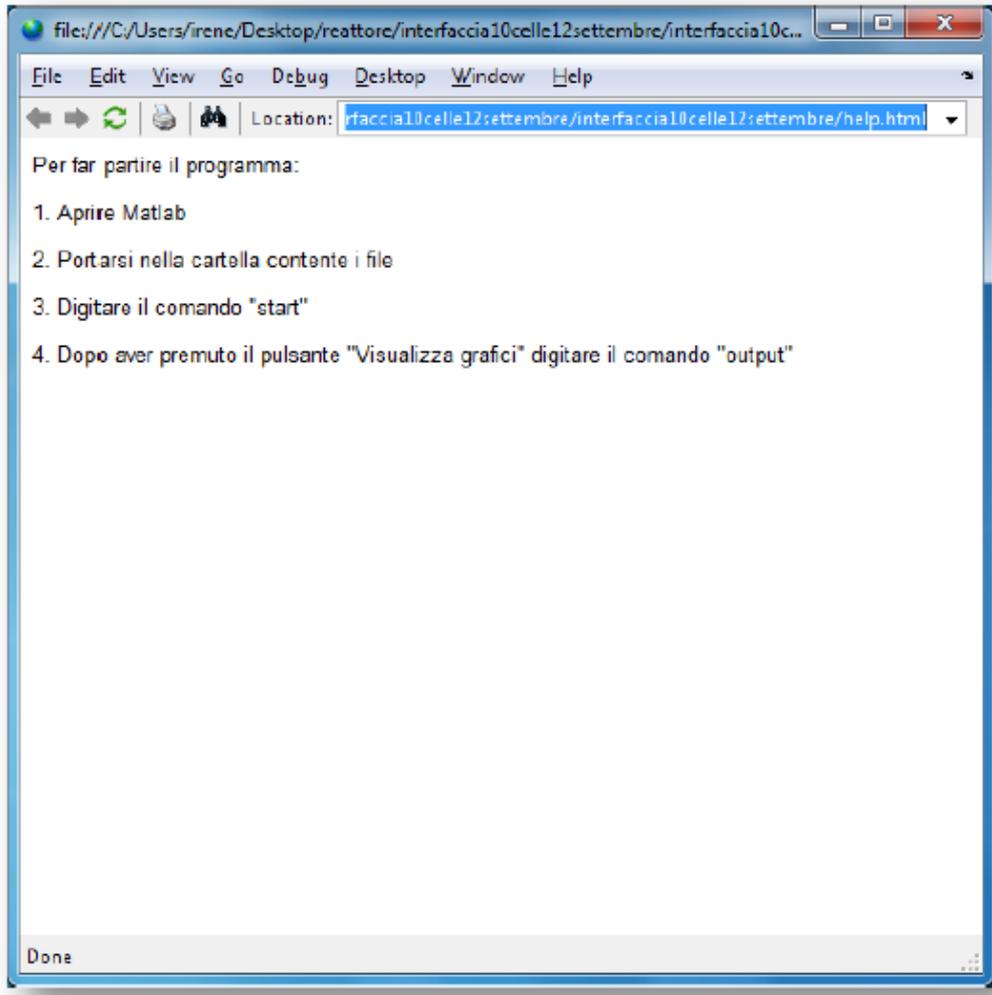


Dopo aver effettuato la scelta tramite i menu a tendina, cliccare sul pulsante ‘Aggiorna’ per aggiornare il grafico.



Con il pulsante ‘Chiudi’ si esce dal programma.

Tramite il pulsante ‘Help’ nel menu principale è possibile visualizzare la pagina di aiuto del simulatore.



Tramite il pulsante ‘Esci’ si chiude il sistema.

5. TEST EFFETTUATI SUL SIMULATORE

Prima di avviare la simulazione, attraverso la funzione *elabora_input_f.m*, vengono elaborati i dati di input e gli output di tale elaborazione vengono poi salvati su workspace e rappresentano i dati di ingresso richiesti dal modello.

In Appendice si riportano le equazioni contenute in *elabora_input_f.m* che permettono di valutare le variabili di ingresso al modello a partire dai dati di input, inseriti dall'utente tramite interfaccia grafica, relativi al carbone (composizione, portata, temperatura e dimensione media particella) e all'aria (composizione volumetrica, fattore di equivalenza e temperatura) alimentati al gassificatore e alla geometria del reattore.

Sul workspace compaiono anche i vettori dei dati iniziali ($t = 0$) delle concentrazioni e delle temperature per ciascuna cella che possono essere modificati dall'utente a seconda dello stato iniziale da cui si vuol far partire la simulazione.

Per testare la "robustezza" e l'affidabilità del modello sviluppato e le cinetiche adottate per i vari fenomeni sono state inizialmente eseguite simulazioni su 3 celle (altezza letto = 0.3 m).

Di seguito vengono presentati alcuni dei risultati ottenuti utilizzando i seguenti dati di input:

	Prova 1	Prova 2
Lunghezza reattore, m	0.3	0.3
Diametro reattore, m	1.98	1.98
Portata carbone, kg/s	0.284	0
Portata char (+ ceneri), kg/s	0	0.177
Rapporto di equivalenza, ER	0.3	0.3
Temperatura ingresso solido, K	800	800
Temperatura aria in ingresso, K	298.15	298.15
grado di vuoto, ε	0.5	0.5
diametro delle particelle solide, m	0.0254	0.0254

Rapporto Tecnico

Nella Prova 1 è stato alimentato carbone con la seguente composizione:

DATI CARBONE tq	% peso
Umidità	10.0
Materia volatile	27.5
Ceneri	4.3
Carbonio fisso (x diff)	58.2

ANALISI ELEMENTARE daf	% peso
C	82.3
H	5.2
N	1.4
S	0.5
O (x diff)	10.6

Mentre nella Prova 2 è stato alimentato il solido (char e ceneri) che si ottiene dall'essiccamento e devolatilizzazione completa del carbone della Prova 1. La Prova 2 ha permesso di testare più accuratamente, in assenza dei fenomeni di essiccamento e pirolisi, le cinetiche delle reazioni eterogenee char/gas e la cinetica della reazione water-gas shift.

La composizione dell'aria alimentata in entrambe le prove è stata la seguente:

DATI ARIA	% vol
O ₂	20.95
CO ₂	0.032
H ₂ O	0.32
N ₂ (x diff)	78.698

I profili di temperature adottati all'istante iniziali ($t = 0$) nelle due Prove sono riportati di seguito:

	cella 1	cella2	cella 3
altezza, m	0.1	0.2	0.3
Ts ⁰ , K	800	1200	400
Tg ⁰ , K	298.15	298.15	298.15

Le composizioni della fase solida e della fase gassosa allo stato iniziale nelle tre celle sono state poste uguali a quelle in alimentazione.

E' stato utilizzato un tempo di simulazione di 8600 s. Il tempo computazione è risultato in media di 15 min.

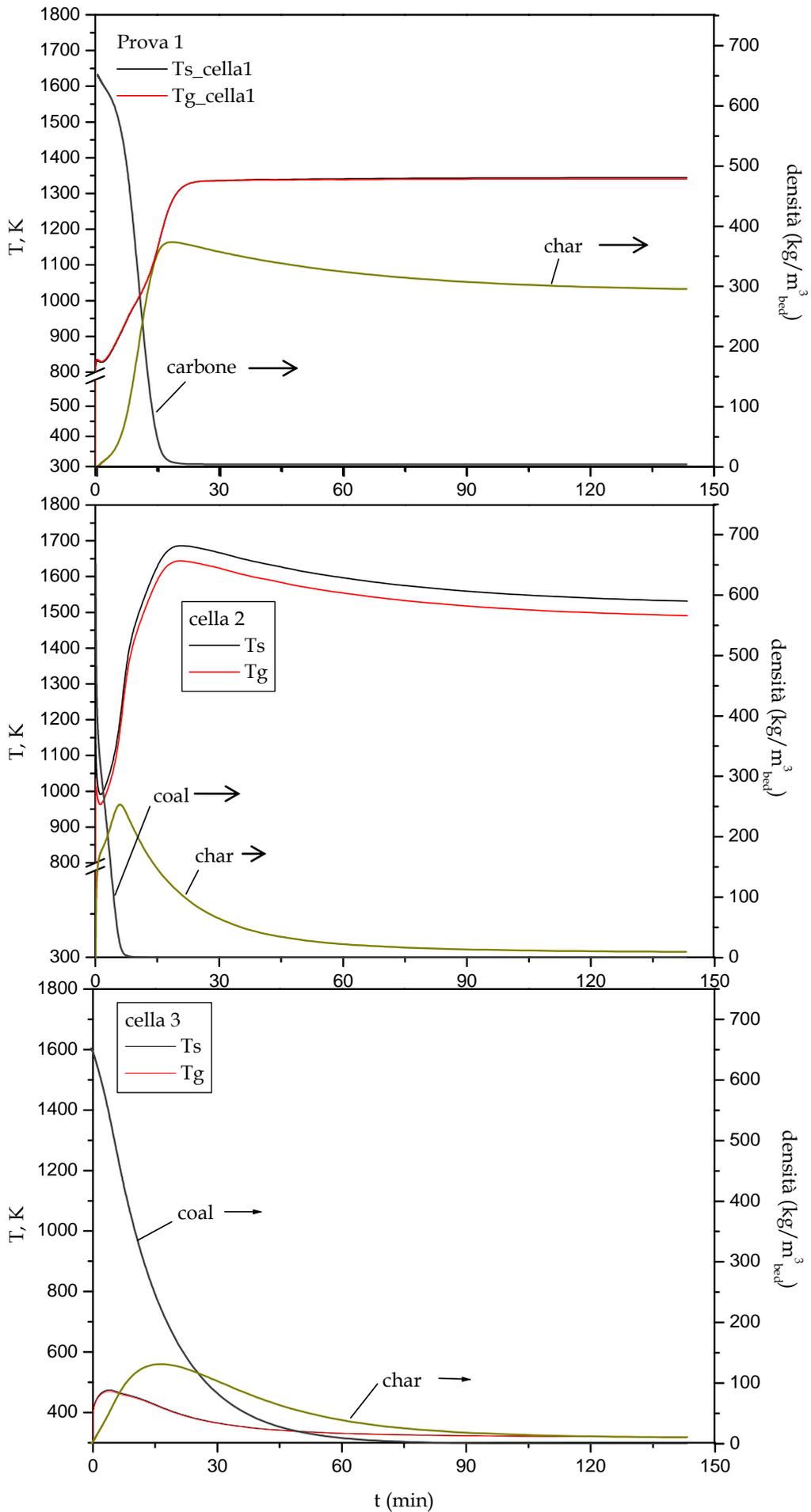
Si riportano di seguito gli andamenti dei parametri più significativi quali le temperature della fase gas e della fase solida e le concentrazioni del carbone e char in funzione del tempo in uscita dalle 3 celle. Riguardo alla composizione delle specie gassose, si riportano di seguito i profili della densità dei componenti gassosi in uscita dal letto e la composizione finale in percentuali volumetriche. Le concentrazioni delle specie in fase solida sono espresse in $\text{kg/m}^3_{\text{bed}}$ mentre quelle dei composti gassosi sono espresse in $\text{kg/m}^3_{\text{gas}}$.

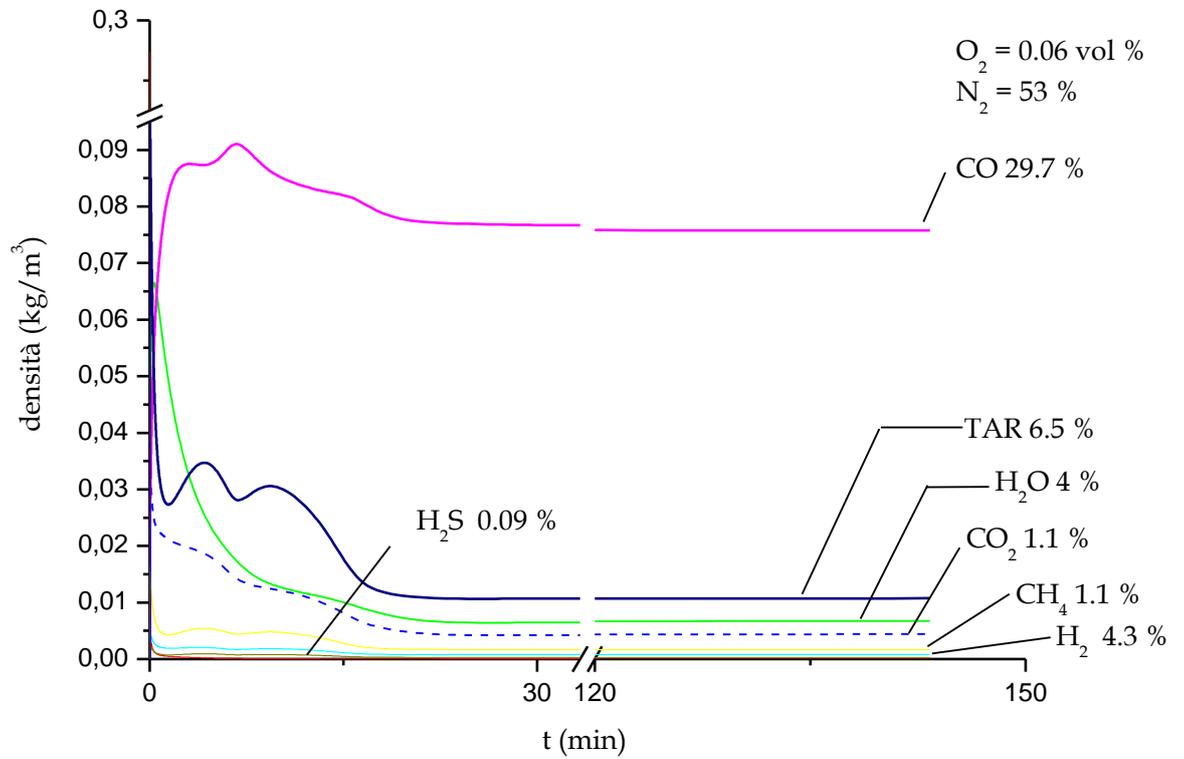
Gli andamenti ottenuti nella Prova 1 sono coerenti ai fenomeni principali che avvengono nel processo di gassificazione: il consumo del carbone è connesso alla formazione di char, l'abbassamento iniziale della temperatura della fase solida è coerente con l'essiccamento (fenomeno fortemente endotermico), il consumo di char attraverso le reazioni di combustione/gassificazione porta a raggiungere le temperature tipiche di combustione e a ottenere un syngas di qualità in linea con quella tipica dei processi di gassificazione.

Nel caso in cui si alimenta solo char (Prova 2) i fenomeni di essiccamento e pirolisi sono assenti e questo porta ad ottenere un syngas di qualità più elevata con assenza di Tar, H_2S (prodotti della pirolisi del carbone) basso contenuto di umidità e alto contenuto di monossido di carbonio, CO. In questo caso è assente l'abbassamento della temperatura in fase solida data l'assenza dell'essiccamento.

Rapporto Tecnico

Prova 1

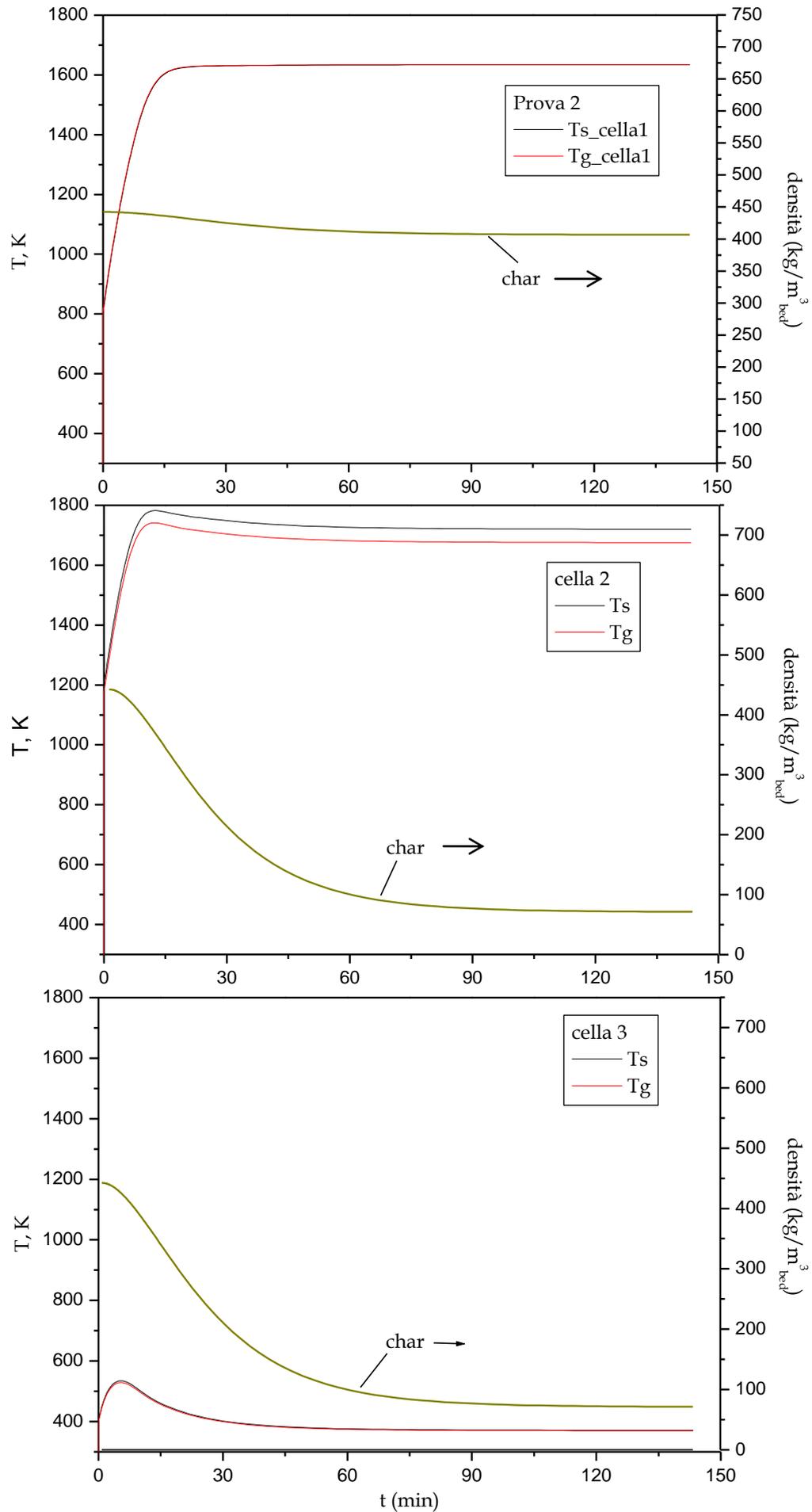


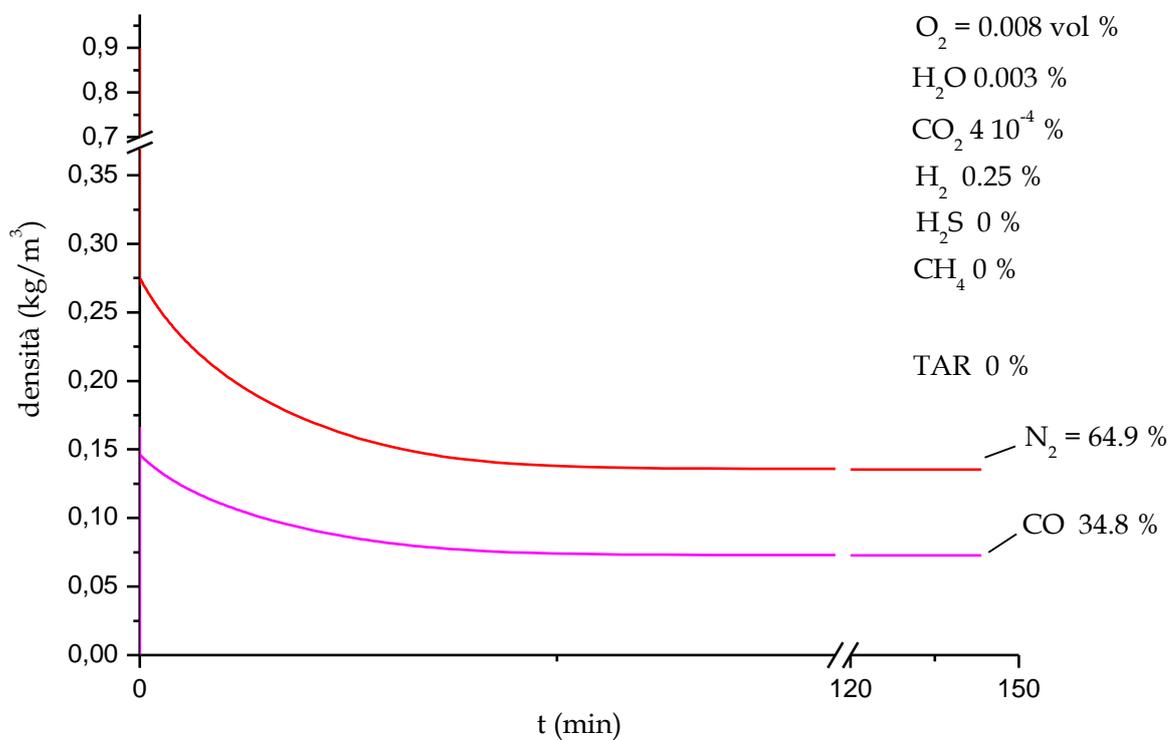


Prova 1 – Profilo delle densità delle componenti gassose nel tempo in uscita dal letto e composizione allo stazionario.

Rapporto Tecnico

Prova 2





Prova 2 – Profilo delle densità delle componenti gassose nel tempo in uscita dal letto e composizione allo stazionario.

A fronte dei risultati ottenuti è stato aumentato il numero di celle a 8 (altezza letto = 0.8 m) e di seguito si riportano i risultati ottenuti utilizzando gli stessi dati di input della Prova 1.

Il tempo di simulazione è stato di 10800 s e il tempo computazionale è stato mediamente 7 ore.

In Fig. 6 si riportano i profili di temperatura e di concentrazioni ($\text{kg/m}^3_{\text{bed}}$) delle specie solide lungo il reattore ottenuti allo stazionario. In Fig. 7 sono riportati i profili di concentrazione (vol %) delle specie gassose lungo il reattore.

I profili di temperatura del solido e del gas evidenziano una zona in alto del reattore in cui avvengono le reazioni di pirolisi e essiccamento testimoniate da un consumo totale del carbone e dell'umidità, rispettivamente, e a seguire la zona del reattore in cui avvengono le reazioni di combustione (temperature attorno a 1700°C) e di gassificazione.

Il profilo di concentrazione del char lungo il reattore mostra una prima zona di pirolisi nella parte alta del letto dove si ha la formazione del char a spese del consumo totale di carbone, successivamente la concentrazione rimane pressoché costante per poi ridursi a seguito delle reazioni di combustione/gassificazione.

Dai profili delle concentrazioni delle specie gassose (Fig.7) si può osservare, partendo dal basso del reattore, una crescita di CO per effetto delle reazioni di gassificazione del char. Successivamente si osserva una contenuta riduzione del CO per effetto della presenza della reazione water gas shift che lo converte in CO₂ e che riduce l'effetto del rilascio di CO a seguito della pirolisi del carbone. La concentrazione dell'H₂O in fase gas lungo il reattore mostra, partendo dal basso del reattore, valori molto bassi per effetto delle reazioni di gassificazione (char/H₂O) e successivamente cresce nella parte alta del reattore a seguito dell'essiccamento (per un tratto di circa 0,2 m).

La composizione, riportata in basso della Fig. 7, del gas ottenuto rientra nei valori tipici di syngas ottenuti da carbone con reattori a letto fisso updraft (contenuti rilevanti di Tar)

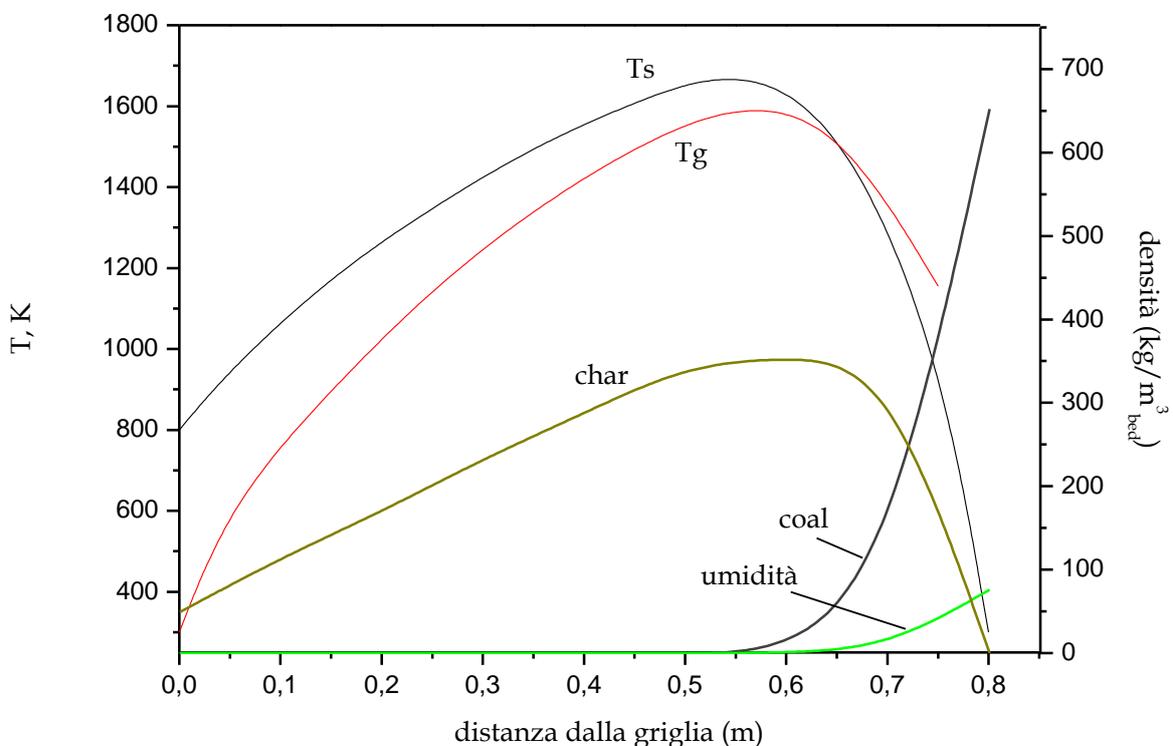
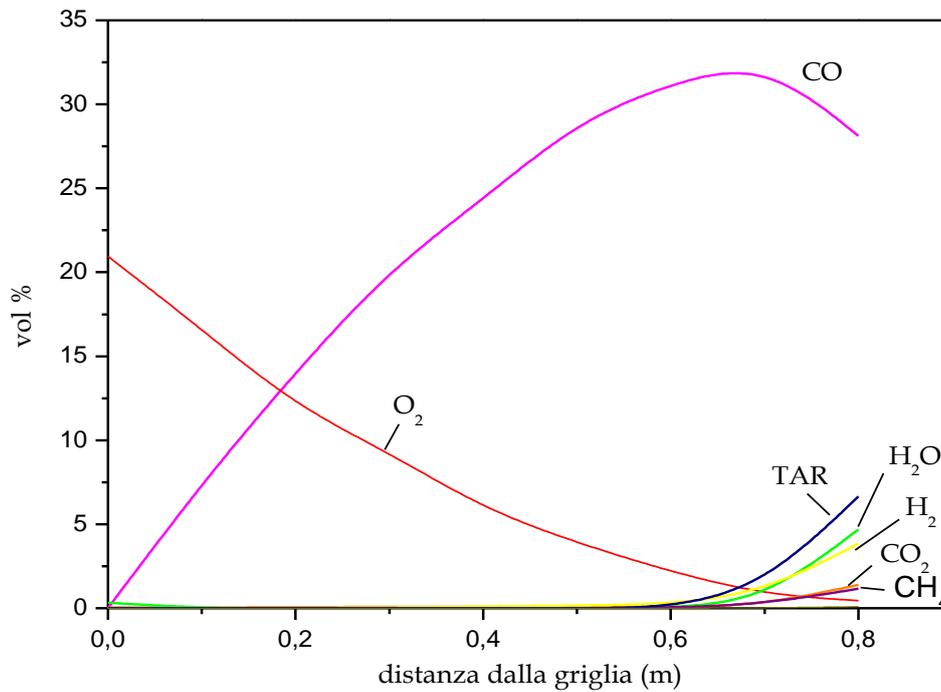


Fig. 6. Profilo della temperatura in fase solida e in fase gas, della concentrazione del carbone, dell'umidità in fase solida e del char lungo il reattore.



Composizione del syngas (vol %)

O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	H ₂ S	TAR
0,45	53,56	4,69	1,38	3,84	28,12	1,17	0,11	6,66

Fig. 7. Profili delle specie gassose lungo il reattore e composizione del syngas ottenuto.

6. CONCLUSIONI

Un modello matematico monodimensionale teso a simulare il comportamento dinamico di un gassificatore a letto fisso controcorrente (updraft) alimentato a carbone e aria è stato sviluppato e implementato su MATLAB[®] utilizzando SIMULINK[®] come piattaforma di simulazione.

Il modello si basa su un sistema di equazioni differenziali e algebriche risolte mediante il risolutore a passo variabile ode23s, particolarmente adatto per problemi *stiff*. I principali processi che sono stati modellati hanno incluso: evaporazione dell'acqua, devolatilizzazione del carbone in char e volatili, gassificazione eterogenea (con vapor acqueo, CO₂ e H₂) e combustione del char, combustione dei volatili, reazione water-gas shift a velocità finita. I parametri cinetici e chimico-fisici utilizzati nel modello sono stati presi dalla letteratura scientifica.

Per le reazioni eterogenee del char è stato adottato il modello SP (shell progressive). L'equazione del bilancio della quantità di moto non è stata considerata, pertanto il modello è applicabile per reattori isobari. Le particelle di carbone alimentate si considerano della stessa dimensione e di forma sferica e la porosità del letto si considera costante. Il modello prevede non solo lo scambio di calore tra la fase solida e la fase gas ma anche trasferimento di calore gas/parete e solido/parete. Il modello sviluppato è in grado di calcolare i profili di velocità della fase solida e gassosa, i profili di temperatura della fase solida e gassosa oltre che i profili di concentrazione delle specie presenti in fase gas e in fase solida lungo il reattore.

Ai fini della simulazione, il reattore è stato discretizzato in celle in serie a volume costante di altezza pari a Δz (parametro modificabile dall'utente), ciascuna cella è considerata come un CSTR e pertanto risulta caratterizzata dalle concentrazioni e temperature in uscita. Nella piattaforma SIMULINK[®] ogni cella rappresenta un sottosistema in cui viene risolto il sistema di equazioni costitutive del modello: bilanci materiali per ciascun componente in fase gas e in fase solida e le equazioni di bilancio termico in fase gas e in fase solida.

E' stata inoltre sviluppata un'interfaccia grafica che consente un facile inserimento da parte dell'utente dei parametri operativi (portata e composizione carbone alimentato, dati geometrici del reattore, rapporto di equivalenza, pressione operativa, grado di vuoto, etc.) con cui si vuol testare il modello nonché la visualizzazione della variabile desiderata alle varie altezze del letto in funzione del tempo.

Data la struttura modulare del codice sviluppato risulta agevole aumentare il numero delle celle al fine di incrementare l'accuratezza dei profili delle concentrazioni e delle temperature lungo il reattore anche se a spese di un consistente aumento dei tempi computazionali.

Le simulazioni condotte hanno portato a scegliere l'espressioni cinetiche più idonee in termini di risultati e stabilità del modello. I profili termici e di concentrazione delle specie presenti in fase gas e in fase solida lungo il reattore ottenuti sono qualitativamente e quantitativamente coerenti con i principali fenomeni che avvengono nel processo di gassificazione di carbone in reattori a letto fisso controcorrente. Tuttavia, un'approfondita analisi di sensitività parametrica risulta necessaria per verificare le ipotesi semplificative adottate e per valutare l'effettiva capacità predittiva del modello sviluppato.

Concludendo, il codice di calcolo con l'interfaccia grafica di inserimento dei dati di input e di visualizzazione dei dati di output e le potenzialità dell'ambiente SIMULINK consentono di avere uno strumento flessibile e di facile impiego in grado di predire con adeguata accuratezza le prestazioni di un gassificatore a letto fisso updraft alimentato a carbone.

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Anthony, D. B., Howard, J. B. 1976. *AICHE Journal*, 22, 625.
- Bird, R.B., 1965. *Transport phenomena*, Wiley.
- Bryden, K.M., Ragland, K.M., 1996. Numerical modeling of deep, fixed bed combustor. *Energy and Fuels*, 10, 269-275.
- Di Blasi, C., 2004. Modeling Wood Gasification in a Countercurrent fixed-bed reactor. *Environmental and Energy Engineering.*, 50 (9), 2306-2319.
- Dobner, S., 1976, Modelling of entrained bed gasification: the issues. EPRI.
- Govind, R., Shah, J., 1984. Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifier, *AICHE Journal*, 31 (1), 79-92.
- Hobbs, M.J., Radulovic, P.T., Smoot, L.D., 1992. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AICHE Journal*, 38 (5), 681-702.
- Kayal et al. 1997. Mathematical modeling of steady state updraft gasification of jute stick state of definite sizes packed randomly – An analytical approach. *Bioresource Technology*, 60, 131-141.
- Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K. 1991. *Thermo-chemical Properties of inorganic Substances*. 2nd Ed. Springer-Verlag. Berlin.
- Loison, R. e Chauvin, R., 1964. *Pyrolyse Rapide du Charbon*. *Chimie et Industrie*, 91, 269.
- Lowry, H. H. 1963. *Chemistry of Coal Utilization*. Wiley. New York.
- Mandl, C., Obernberger, I., Biedermann, F., 2009. Updraft fixed-bed gasification of softwood pellets: mathematical modelling and comparison with experimental data. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition, ETA-Renewable Energies*.
- Monazam, E.R., Shadle, L.J., 1998. Predictive tool to aid design and operations of pressurized fixed bed coal gasifiers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 120-130.
- Orsini, A.. Sviluppo di modelli e simulazioni numeriche del processo di gassificazione che utilizza miscele di ossigeno e CO₂. Report RSE/2009/147.
- Park, K.Y., e Edgar, T. F. 1987. Modeling of early cavity growth for underground coal gasification. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 26, 237.
- Patisson, F., Lebas, E., Hanrot, F., Denis, A. and Houzelot J-L. 2000. Coal pyrolysis in a rotary kiln: Part I. Model of the pyrolysis of a single grain. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31, 381-390.
- Perry, R.H., Green, D.W. 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th Ed. McGraw-Hill.

- Petersen, I., Werther, J., 2005. Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 717-736.
- Radulovic, P.T., Ghani, M.U., Smoot, L.D., 1995. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel*, 74 (4) 582-592.
- Smoot, L.D., Smith, P.J., 1979. *Pulverized-coal combustion and gasification*. Plenum Press, 224.
- Strezov, V., Lucas, J.A., Evans, T.J., Strezov, L., 2004. Effect of heating rate on the thermal properties and devolatilisation of coal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78, 385-397.
- Teislev, B., 2006, Simulation of the biomass updraft gasifier. MEK-ET-2006-02.
- Wang, S.C., Wen, C.Y., 1972. Experimental evaluation of non-isothermal solid-gas reaction model. *AIChE Journal*, 18 (9), 1231.
- Wei, J., 1979. A stoichiometric analysis of coal gasification. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, 554.
- Wen, C.Y., 1972. Optimization of coal gasification processes. R&D Report 66, Office of Coal Research, U.S. Government.
- Wen, C.Y., Chaung, T.Z., 1979. Entrained coal gasification modeling. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, 684-695.
- Yang, W., Ponzio, A., Lucas, C., Blasiak, W., 2006. Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air. *Fuel Processing Technology*, 87, 235-245.

APPENDICE – RIELABORAZIONI DATI INPUT
DATI DI INPUT FORNITI DALL'UTENTE

W_{coal}	portata di carbone ingresso reattore (kg/s)
U_0	% peso umidità su carbone tq
MV_0	% peso materia volatile su carbone tq
A_0	% peso ceneri su carbone tq
C, H, N, S	% peso di C, H, N, S su base daf
$T_{\text{coal}}^{\text{in}}$	temperatura del carbone ingresso reattore (°C)
ER	rapporto di equivalenza (-)
$O_{2,\text{aria}}$; H_2O_{aria} ; $CO_{2,\text{aria}}$; $H_{2,\text{aria}}$; CO_{aria} ; $CH_{4,\text{aria}}$; H_2S_{aria} ; TAR_{aria}	% in volume dei componenti nell'aria in ingresso reattore
$T_{\text{aria}}^{\text{in}}$	temperatura dell'aria ingresso reattore (°C)
$d_{p,0}$	diametro medio della particella di carbone alimentato (m)
D_{reattore}	diametro reattore (m)
P	pressione reattore (atm)
ϵ	grado di vuoto del letto (-)

COSTANTI

Densità specifiche specie solide (kg/m^3_{solido})

rozero1 = 1600

rozero2 = 1000

rozero3 = 2000

rozero4 = 120

Pesi molecolari (kg/kmol)

$M_{O_2} = 31.998$

$M_{N_2} = 28.014$

$M_{H_2O} = 18.015$

$M_{CO_2} = 44.009$

$M_{H_2} = 2.016$

$M_{CO} = 28.010$

$M_{CH_4} = 16.043$

$M_{H_2S} = 34.076$

$M_C = 12.011$

RIELABORAZIONE DATI INPUT

$$CF_0 = 100 - U_0 - MV_0 - A_0$$

$$MV = \frac{100 \cdot MV_0}{100 - U_0}$$

$$CF = \frac{100 \cdot CF_0}{100 - U_0}$$

$$A = \frac{100 \cdot A_0}{100 - U_0}$$

$$MV_{daf} = \frac{100 \cdot MV_0}{100 - U_0 - A_0} \left(-0.066 \cdot \ln P \right)$$

$$O = 100 - C - H - N - S$$

$$\alpha_1 = \frac{100 - A}{1200} C$$

$$\beta_1 = \frac{100 - A}{100} H$$

$$\gamma_1 = \frac{100 - A}{1600} O$$

$$\delta_1 = \frac{100 - A}{1400} N$$

$$\varepsilon_1 = \frac{100 - A}{3200} S$$

$$A_{reattore} = \frac{\pi}{4} D_{reattore}^2$$

$$X_{s,1}^0 = (MV_0 + CF_0) / 100$$

$$X_{s,2}^0 = U_0 / 100$$

$$X_{s,3}^0 = A_0 / 100$$

$$X_{s,4}^0 = 0$$

$$\rho_p^{in} = \frac{1}{\frac{X_{s,1}^0}{rozeros1} + \frac{X_{s,2}^0}{rozeros2} + \frac{X_{s,3}^0}{rozeros3} + \frac{X_{s,4}^0}{rozeros4}}$$

$$rochar = \rho_p^{in} \left(\frac{100 - U^0}{100} \right) \left(\frac{100 - A - MV}{100} \right)$$

$$rositot = \rho_p^{in} \cdot (1 - \varepsilon)$$

$$u_s^{\text{in}} = \frac{W_{\text{coal}}}{A_{\text{reattore}} \cdot \text{rositot}}$$

$$\text{rosi}(1) = \text{rositot} \cdot X_{s,1}^0$$

$$\text{rosi}(2) = \text{rositot} \cdot X_{s,2}^0$$

$$\text{rosi}(3) = \text{rositot} \cdot X_{s,3}^0$$

$$\text{rosi}(4) = \text{rositot} \cdot X_{s,4}^0$$

$$W_{\text{coal,daf}} = W_{\text{coal}} \cdot X_{s,1}^0$$

$$W_C = W_{\text{coal,daf}} \cdot C/100$$

$$W_H = W_{\text{coal,daf}} \cdot H/100$$

$$W_S = W_{\text{coal,daf}} \cdot S/100$$

$$W_O = W_{\text{coal,daf}} \cdot O/100$$

$$N_{2, \text{aria}} = 100 - O_{2, \text{aria}} - H_{2O, \text{aria}} - CO_{2, \text{aria}} - H_{2, \text{aria}} - CO_{\text{aria}} - CH_{4, \text{aria}} - H_{2S, \text{aria}} - TAR_{\text{aria}}$$

$$M_{\text{aria}} = \frac{1}{100} \left(O_{2, \text{aria}} \cdot M_{O_2} + N_{2, \text{aria}} \cdot M_{N_2} + H_{2O, \text{aria}} \cdot M_{H_2O} + CO_{2, \text{aria}} \cdot M_{CO_2} + H_{2, \text{aria}} \cdot M_{H_2} + \right. \\ \left. + CO_{\text{aria}} \cdot M_{CO} + CH_{4, \text{aria}} \cdot M_{CH_4} + H_{2S, \text{aria}} \cdot M_{H_2S} + TAR \cdot M_{TAR} \right)$$

$$T_{si} = T_{\text{coal}}^{\text{in}} + 273.15 \quad T_{gi} = T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15$$

$$\text{rogitot} = \frac{P \cdot M_{\text{aria}}}{0.0821 \cdot T_{gi}}$$

$$F_{O_2, \text{aria}} = ER \cdot \left(\frac{W_C}{12} + \frac{W_H}{4} + \frac{W_S}{32} - \frac{W_O}{32} \right)$$

$$W_{\text{aria}} = \frac{F_{O_2, \text{aria}}}{O_{2, \text{aria}}} \cdot 100 \cdot M_{\text{aria}}$$

$$u_{gi} = \frac{W_{\text{aria}}}{A_{\text{reattore}} \cdot \varepsilon \cdot \text{rogitot}}$$

$$Y_{O_2, \text{aria}} = O_{2, \text{aria}}/100$$

$$Y_{N_2, \text{aria}} = N_{2, \text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O,aria}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{CO}_2,\text{aria}} = \text{CO}_{2\text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{H}_2,\text{aria}} = \text{H}_{2\text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{CO,aria}} = \text{CO}_{\text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{CH}_4,\text{aria}} = \text{CH}_{4\text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{H}_2\text{S,aria}} = \text{H}_2\text{S}_{\text{aria}}/100$$

$$Y_{\text{TAR,aria}} = \text{TAR}_{\text{aria}}/100$$

$$\text{rogi}(1) = P \cdot Y_{\text{O}_2,\text{aria}} \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(2) = P \cdot Y_{\text{N}_2,\text{aria}} \cdot \frac{M_{\text{N}_2}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(3) = P \cdot Y_{\text{H}_2\text{O,aria}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(4) = P \cdot Y_{\text{CO}_2,\text{aria}} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(5) = P \cdot Y_{\text{H}_2,\text{aria}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(6) = P \cdot Y_{\text{CO,aria}} \cdot \frac{M_{\text{CO}}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(7) = P \cdot Y_{\text{CH}_4,\text{aria}} \cdot \frac{M_{\text{CH}_4}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(8) = P \cdot Y_{\text{H}_2\text{S,aria}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$\text{rogi}(9) = P \cdot Y_{\text{TAR,aria}} \cdot \frac{M_{\text{TAR}}}{0.0821 \cdot (T_{\text{aria}}^{\text{in}} + 273.15)}$$

$$M_{\text{coal}} = 100 - A$$

$$\eta_{\text{char}} = \left(0.0238 \cdot MV_{\text{daf}}^2 - 2.1959 \cdot MV_{\text{daf}} + 105.89 \right) / 100$$

$$\eta_{H_2} = \left(0.0007 \cdot MV_{daf}^2 + 0.0258 \cdot MV_{daf} + 0.9117 \right) / 100$$

$$\eta_{CH_4} = \left(0.0002 \cdot MV_{daf}^3 - 0.0203 \cdot MV_{daf}^2 + 0.6539 \cdot MV_{daf} - 3.5836 \right) / 100$$

$$\eta_{CO} = \left(0.0096 \cdot MV_{daf}^2 - 0.3701 \cdot MV_{daf} + 4.9825 \right) / 100$$

$$\eta_{H_2O} = \left(0.0023 \cdot MV_{daf}^2 - 0.0017 \cdot MV_{daf} + 1.7445 \right) / 100$$

$$\alpha_2 = \eta_{char} \cdot M_{coal} / M_C$$

$$a = \eta_{H_2} \cdot M_{coal} / M_{H_2}$$

$$b = \eta_{CH_4} \cdot M_{coal} / M_{CH_4}$$

$$c = \eta_{CO} \cdot M_{coal} / M_{CO}$$

$$d = \eta_{H_2O} \cdot M_{coal} / M_{H_2O}$$

$$e = \left(1 - c - d \right) / 2$$

$$f = \varepsilon_1$$

$$g = 1 / 2 \cdot \delta_1$$

$$m = \alpha_1 - \alpha_2 - b - c - \left(1 - c - d \right) / 2$$

$$n = \beta_1 - 2a - 4b - 2d - 2f$$

$$M_{TAR} = m \cdot 12.011 + n \cdot 1.0079 \quad \text{kg/kmol}$$

Rapporto Tecnico

DATI INPUT MODELLO

FASE SOLIDA		FASE GAS (ARIA)		epsilon	0,5
velocità ingresso u_s^{in} (m/s)		velocità ingresso u_g^{in} (m/s)			
0,000121282		0,434821			
COMPOSIZIONE SOLIDO	kg/m ³ _{cella}	COMPOSIZIONE GAS (kg/m ³)			
652,082937	ρ_{coal}	0,273877298	ρ_{O2}		
76,08902416	$\rho_{umidità}$	0,900209841	ρ_{N2}		
32,71828039	ρ_{ceneri}	0,002353122	ρ_{H2O}		
0	ρ_{char}	0,000575208	ρ_{CO2}		
760,8902416	ρ_s	0	ρ_{H2}		
		0	ρ_{CO}		
		0	ρ_{CH4}	r*char	885,6762412
		0	ρ_{H2S}		
		0	ρ_{TAR}		
	TOTALE	1,177015469	ρ_g		
Verifica					
PORTATA IN CARBONE		PORTATA INGRESSO ARIA			
0,284		0,787521818			