



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione della cinetica di ossidazione del char da carbone

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



Report RdS/2012/271

## MODELLAZIONE DELLA CINETICA DI OSSIDAZIONE DEL CHAR DA CARBONE

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

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<i>Introduzione</i> .....	5
<b>Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>6</b>
<i>Analisi della composizione elementare del char residuo</i> .....	6
Sperimentazione di Hambly [3].....	6
Sperimentazione di Russel et al. [4].....	7
<i>Area superficiale del Char</i> .....	8
<i>Meccanismo di Ossidazione del Char</i> .....	11
<i>Formulazione matematica</i> .....	12
<i>Confronto tra la predizione del modello e le informazioni sperimentali</i> .....	14
<b>Conclusioni</b> .....	<b>16</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>17</b>

## Sommario

La combustione di particelle di carbone è un processo complesso e coinvolge diversi meccanismi cinetici: pirolisi, ossidazione dei composti volatili e ossidazione del char residuo. Il presente lavoro si focalizza su terzo meccanismo, quello inerente il processo di ossidazione del solido residuo.

Nel corso di questa relazione si sono indagati diversi aspetti che influenzano la reattività del char, come la composizione elementare e l'area superficiale. Un opportuno modello cinetico di pirolisi è stato utilizzato per la predizione della composizione elementare del char in diverse condizioni non solo di pirolisi ma anche di tipologia di carbone.

E' stato utilizzato un particolare modello di predizione dell'evoluzione dell'area superficiale durante la conversione del char denominato Random Pore Model. Gli input di questo modello sono alcuni parametri morfologici, i quali vengono stimati sulla base di alcune correlazioni empiriche sviluppate all'interno di questa relazione utilizzando dati presenti in letteratura.

Infine è stato sviluppato un modello cinetico di ossidazione del char in grado di descrivere le reazioni di adsorbimento delle specie gassose sui siti attivi, l'interazione delle specie ossigenate superficiali con le specie gassose e le reazioni di desorbimento. Caratteristica di questo modello sono le reazioni di annealing che permettono di descrivere il processo di invecchiamento del char residuo a seguito di trattamenti termici più spinti.

I confronti con i dati sperimentali evidenziano una buona capacità del modello di predire il comportamento sperimentale del char, in diverse condizioni di temperatura, velocità di riscaldamento, di pirolisi e di concentrazione di ossigeno.

## Introduzione

Le previsioni energetiche mondiali mostrano un comune accordo nell'affermare che il carbone ricoprirà un ruolo sempre più determinante nella produzioni di energia, in particolare di energia elettrica [1].

Il processo di combustione del carbone è molto complesso, in quanto coinvolge sia fenomeni chimici (volatilizzazione, reazioni secondarie in fase gas dei prodotti volatili, reazioni eterogenee del residuo solido) sia fenomeni fisici (trasferimento di materia e di calore, irraggiamento). La chiave per migliorare l'efficienza di un impianto ed il controllo delle emissioni di inquinanti è la capacità di una accurata predizione delle prestazioni del processo. In altre parole, il modo per ottenere una attenta progettazione di un impianto è lo sviluppo di modelli chimico-fisici dettagliati, sia alla scala della particella sia alla scala del reattore.

Dal punto di vista puramente cinetico, il processo di ossidazione e gassificazione di una particella di carbone si divide in tre fasi:

1. Pirolisi o volatilizzazione
2. Ossidazione/gassificazione dei prodotti gassosi
3. Ossidazione/gassificazione dei residuo solido (char)

Il primo punto è stato discusso nel corso delle relazioni precedenti ed i confronti con le informazioni sperimentali mettono in evidenza la capacità predittiva e la flessibilità del modello in termini di natura del carbone, temperatura di pirolisi, velocità di riscaldamento e tempo di pirolisi.

Nel corso degli ultimi 30 anni il gruppo ha sviluppato modelli cinetici dettagliati (centinaia di specie e migliaia di reazioni) in grado di caratterizzare la fase di ossidazione e gassificazione delle specie gassose rilasciate durante la pirolisi ottenendo eccellenti risultati.

Il terzo punto, l'ossidazione e gassificazione del residuo solido, è un questione aperta. Generalmente la frazione di char, rispetto al carbone iniziale, varia tra il 30 ed il 70% w (a seconda della natura del carbone), e considerando che il suo potere calorifico è circa 6000-8000 kcal/kg, si intuisce l'importanza energetica che esso possiede. Le reazioni eterogenee del char residuo rappresentano lo step limitante del processo di combustione del carbone. In altre parole, la conoscenza e la comprensione degli aspetti fenomenologici di ossidazione e gassificazione del char possono determinare un miglioramento delle prestazioni e dell'efficienza di un impianto di potenza.

In letteratura sono disponibili molti modelli cinetici di ossidazione del char ma non esiste un consenso generale sull'ordine di grandezza dei parametri cinetici (fattore di frequenza, energia di attivazione, ordine globale di reazione). La ragione di questa variabilità è legata all'incertezza sperimentale, la differenza intrinseca tra i solidi e le dimensioni (spesso) limitate dai vari set di dati sperimentali. Molti modelli cinetici sono modelli globali ad un solo atto reattivo i quali non sono in grado di prendere in considerazione i molteplici fenomeni chimico-fisici coinvolti nelle reazioni eterogenee di ossidazione e gasificazione.

Diversi tentativi sono stati fatti per aumentare la complessità dei modelli cinetici. Sono stati così proposti modelli cinetici a più atti elementari in grado di descrivere la formazione di specie ossigenate superficiali, la selettività a CO<sub>2</sub>/CO e la formazione di specie carboniose con una minor reattività intrinseca minore. In particolare quest'ultimo fenomeno è chiamato processo di annealing.

La reattività del char dipende non solo dalle proprietà morfologiche (porosità, area superficiale) ma anche dalla sua composizione elementare. Proprietà morfologiche e composizione elementare a loro volta dipendono sia dalla natura del carbone (rango) sia dalle condizioni di pirolisi (velocità di riscaldamento, temperatura di pirolisi, tempo).

### *Descrizione delle attività svolte e risultati*

I parametri che intervengono nella ossidazione del char residuo sono molteplici. Si è quindi condotta un'analisi della composizione elementare, dell'area superficiale al fine di sviluppare un modello cinetico a validità generale.

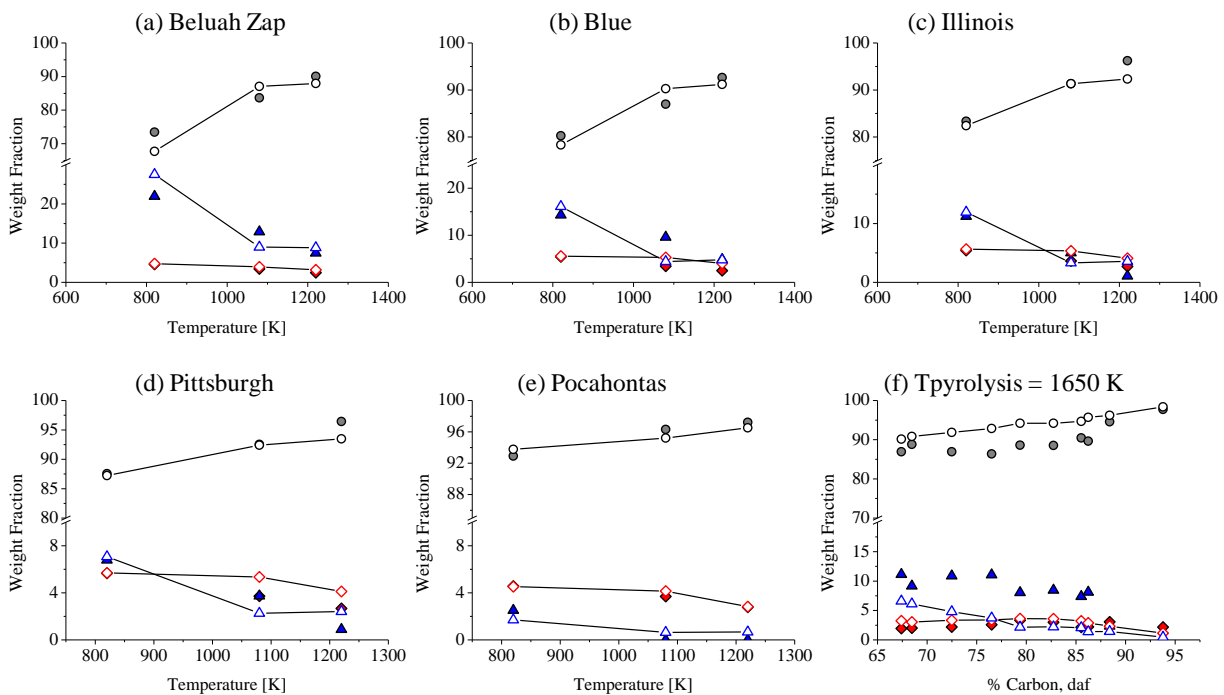
### *Analisi della composizione elementare del char residuo*

Il modello proposto da Sommariva et al. [2] è stato utilizzato per la caratterizzazione della composizione elementare del char residuo. Diversi set di dati sperimentali sono stati usati per l'analisi dei risultati del modello dettagliato. Di seguito vengono proposti alcuni confronti tra la predizione del modello ed i dati sperimentali.

### *Sperimentazione di Hambly [3]*

Cinque differenti carboni di diverso rango, dalla lignite (Beluah Zap) all'antracite (Pocahontas), sono stati pirolizzati in un reattore *drop tube* (10<sup>4</sup> K/s) a tre differenti temperature (da 820 a 1220 K). Inoltre è stata analizzata la composizione elementare del residuo carbonio di 11 carboni di differente rango pirolizzati alla temperatura di 1650 K in un reattore *Flame Flat Burner* (tempi di contatto molto piccoli, 18 ms). La figura 1 mostra i confronti tra i dati sperimentali e la predizione del modello.

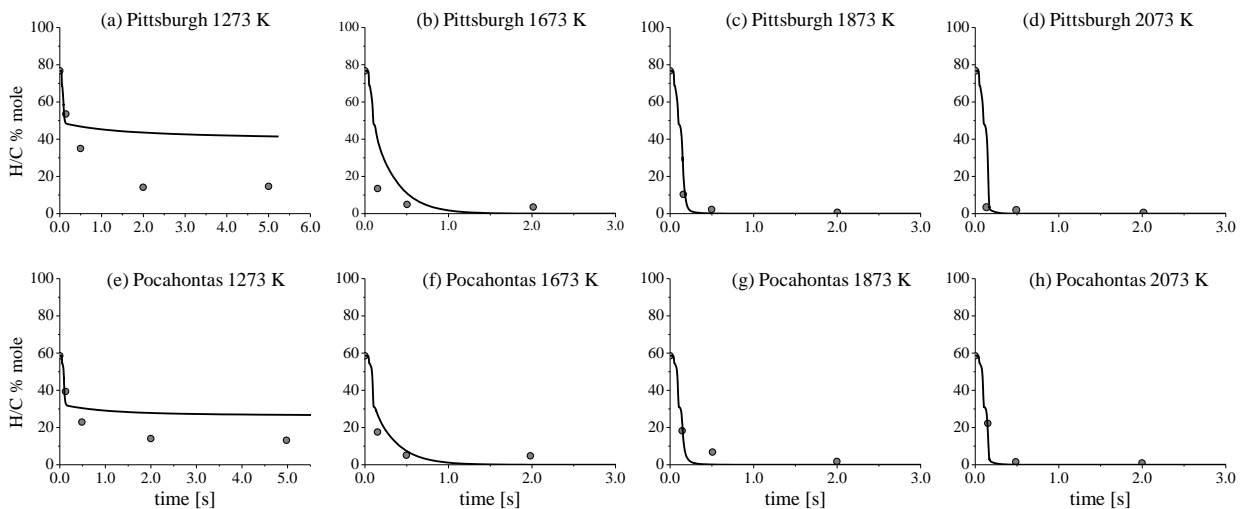
Il modello mostra un buon accordo con i dati sperimentali, non solo in termini di contenuto di carbonio ma anche in termini di ossigeno e di idrogeno. Ad alte temperature (figura 1f) la composizione elementare di 11 char residui è riportata in funzione del contenuto di carbonio del carbone di partenza. L'accordo con i dati sperimentali di idrogeno è molto soddisfacente. Il modello sottostima la frazione di ossigeno nel solido residuo, ma il trend sperimentale è riprodotto abbastanza bene. Di conseguenza il contenuto di carbonio è leggermente sovrastimato, soprattutto nel range dei carboni bituminosi.



**Figura 1:** Confronto tra il dato sperimentale di Hambly et al. [3] e la predizione del modello.

### Sperimentazione di Russel et al. [4]

In questa sperimentazione due differenti carboni bituminosi, Pittsburgh (alto volatile) e Pocahontas (basso volatile) sono stati pirolizzati in un reattore *wire-mesh* (velocità di riscaldamento di  $10^4$  K/s) a differenti temperature finali e a differenti tempi di contatto. La figura 2 mostra i confronti con i dati sperimentali e le predizioni del modello. Il modello sovrastima il rapporto molare percentuale H/C alla temperatura di 1273 K. Questo è particolarmente evidente nel caso del carbone Pittsburgh. In ogni caso, l'accordo generale è più che soddisfacente. Un'analisi di sensitività evidenzia che la reazione controllante è la reazione di annealing.



**Figura 2:** Evoluzione temporale del rapporto H/C in diverse condizioni di temperatura. [4]

### Area superficiale del Char

Durante il processo di ossidazione del char, i pori (micro/meso/macro pori) tendono ad aumentare le loro dimensioni, determinando un cambio di area superficiale disponibile alla reazione di adsorbimento dell'ossigeno sui siti attivi della matrice solida. La caratterizzazione di questa fenomenologia permette di descrivere con una maggior accuratezza il processo di ossidazione. I modelli che descrivono l'evoluzione dell'area superficiale fanno riferimento a due famiglie:

1. *Grain Model*
2. *Pore Model*

I modelli "*Grain Model*" sono in grado di prevedere soltanto una diminuzione dell'area superficiale specifica, mentre è stato osservato che l'area superficiale di un solido poroso reagente tende a crescere a basse conversioni per poi decrescere a conversioni maggiori.

I modelli "*Pore Model*" riescono a descrivere con un miglior precisione questo trend sperimentale. Esistono diversi modelli Pore Model. Il modello che meglio descrive l'evoluzione dell'area superficiale è quello proposto da Bhatia e Perlmutter [5], denominato "Random Pore Model" (RPM). Il modello considera la sovrapposizione dei pori nel corso della loro crescita e non richiede la conoscenza della forma o della distribuzione della struttura porosa.

L'evoluzione dell'area superficiale di un solido reattivo per unità di volume  $S_v$  ( $m^2/m^3$ ) in funzione della conversione è descrivibile come:

$$S_v = S_{v0}(1 - x)\sqrt{1 - \varphi \ln(1 - x)}$$

Dove

- $\varphi$  è un parametro che sintetizza la struttura porosa del char definito come:  $\varphi = \frac{4\pi L_{v0}(1-\varepsilon_0)}{S_{v0}^2}$
- $L_{v0}$  è la lunghezza totale dei pori per unità di volume ( $m/m^3$ ),
- $S_{v0}$  è l'area superficiale totale iniziale per unità di volume ( $m^2/m^3$ )
- $\varepsilon_0$  è la porosità iniziale.
- $x$  è la conversione

Un char microporoso è caratterizzato da alti  $L_{v0}$  e bassi  $\varepsilon_0$ , di conseguenza un char microporoso e denso corrisponderà ad alti valori di  $\varphi$ , e viceversa.  $S_v$  presenta un massimo per  $\varphi$  alti ( $\varphi > 2$ ), mentre ha un andamento decrescente per  $\varphi$  piccoli ( $\varphi < 2$ ). L'andamento a massimo si verifica per effetto di due fenomeni contrastanti: la crescita della superficie di reazione associata alla crescita dei pori e la diminuzione della superficie associata alla coalescenza dei pori stessi. Il secondo effetto prevale sul secondo per valori di  $\varphi$  abbastanza piccoli, quando la microporosità è bassa e i pori coalescono significativamente già ai primi stadi di conversione.

In regime chimico la perdita di massa del materiale poroso è principalmente interna ed è perciò rappresentata meglio dalla variazione della densità della particella piuttosto che dalla variazione delle sue dimensioni. Di conseguenza la perdita di massa verrà associata alla perdita di densità e l'area superficiale massiva risulta

$$S_g = S_{g0} \sqrt{1 - \varphi \ln(1 - x)}$$

dove  $S_g$  è l'area superficiale totale per unità di massa ( $m^2/kg$ ) e  $S_{g0}$  è l'area superficiale totale iniziale per unità di massa ( $m^2/kg$ ).  $S_g$  cresce in modo monotono con la conversione per qualsiasi valore di  $\varphi$  e la crescita di  $S_g$  è tanto maggiore quanto maggiore è  $\varphi$ .

Diversi autori hanno apportato modifiche al Random Pore Model, aumentandone la complessità, ma i risultati ottenuti dal modello semplificato sono in generale soddisfacenti. Esistono anche altri modelli strutturali in grado di predire un massimo nella velocità di conversione, ma a prezzo di una maggiore complicazione.

La figura 3 riporta l'evoluzione del rapporto  $S_v/S_{v0}$  e  $S_g/S_{g0}$  al variare della conversione per differenti valori del parametro  $\varphi$ . Si osserva come il valore il massimo dell'area superficiale avviene per valori di  $\varphi$  grandi.

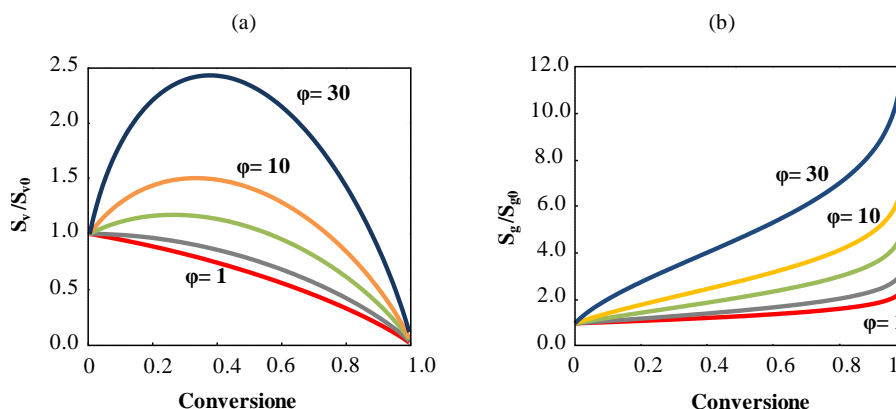


Figure 3: Evoluzione dell'area superficiale volumetrica (a) e massiva (b) in funzione della conversione.

L'area superficiale del char dipende da diversi fattori [6]:

- temperatura di pirolisi
- velocità di riscaldamento
- tempo di pirolisi
- rango del carbone

In letteratura sono presenti diverse informazioni sperimentali riguardanti l'area superficiale di char provenienti da carboni diversi pirolizzati in condizioni di temperatura, pressione, velocità di riscaldamento variabili [7-10].

Sulla base delle informazioni sperimentali raccolte, è stata sviluppata una correlazione empirica in grado di determinare l'area superficiale  $S_{g0}$ :

$$\frac{Sg_0}{Sg_{0,ref}} = 0.283 \times \frac{C}{C_{ref}} + 0.779 \times \frac{H}{H_{ref}} + 0.01295 \times e^{2 \times \frac{O}{O_{ref}}} - 0.0472 \times \frac{T}{T_{ref}} + 0.102 \times \log_{10} \left[ \frac{h}{h_{ref}} \right] - 5.49 \times 10^{-4} \times \frac{P}{P_{ref}}$$

dove le condizioni di riferimento sono:

- |  |   |
|--|---|
| 1. $Sg_{0,ref} = 190 \text{ m}^2/\text{g}$ | 5. $T_{ref} = 787^\circ\text{C}$                      |
| 2. $C_{ref} = 80.0\% \text{ w, daf}$       | 6. $h_{ref} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $H_{ref} = 4.9\% \text{ w, daf}$        | 7. $P_{ref} = 1\text{atm}$                            |
| 4. $O_{ref} = 12.2\% \text{, daf}$         |   |

C, H, O sono rispettivamente i contenuti (%w) di carbonio, idrogeno e ossigeno del carbone, mentre h è la velocità di riscaldamento.

In maniera analoga è stata sviluppata un'equazione empirica per la determinazione del parametro  $\varphi$  basata su alcuni dati sperimentali riportati in letteratura [11-15]:

$$\frac{\varphi}{\varphi_{ref}} = 1.541 \times \frac{C}{C_{ref}} + 1.13 \times \frac{O}{O_{ref}} - 1.06 \times \frac{T}{T_{ref}}$$

dove le condizioni di riferimento sono:

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\varphi_{ref} = 3 \text{ m}^2/\text{g}$ | 3. $O_{ref} = 11.75\% \text{, daf}$       |
| 2. $C_{ref} = 80.6\% \text{ w, daf}$        | 4. $T_{ref} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| 3. $H_{ref} = 4.9\% \text{ w, daf}$         |   |

In figura 4 vengono riportati gli scatter tra le differenti informazioni sperimentali e le correlazioni proposte per la stima dell'area superficiale e del parametro strutturale.

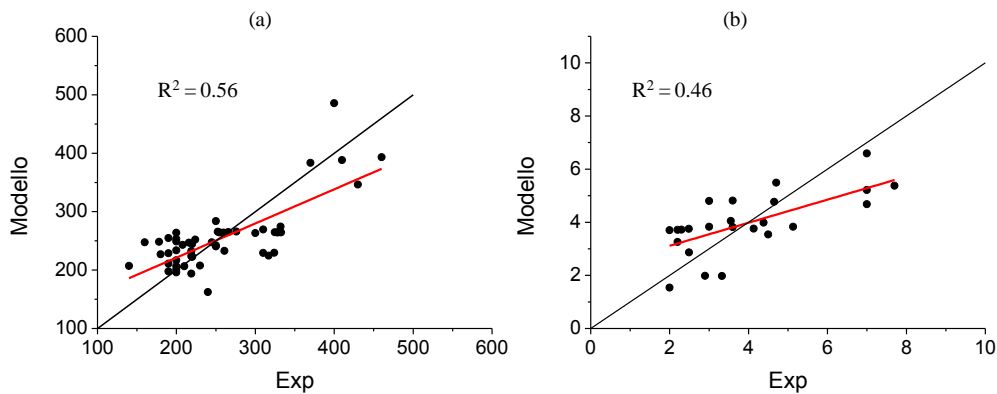


Figure 4: Scatter tra le informazioni del modello ed i dati sperimentali inerenti all'area superficiale (a) ed al parametro strutturale (b).

Il confronto tra i dati sperimentali e la predizione del modello mostra una variabilità abbastanza grande, con una sovrastima in corrispondenza di bassi valori del dato sperimentale ed una sottostima in corrispondenza di alti valori. È importante sottolineare che l'incertezza in queste misure sperimentali è abbastanza alta, soprattutto a causa dell'ampia eterogeneità del carbone di partenza.

### Meccanismo di Ossidazione del Char

Il meccanismo cinetico proposto in questa relazione è costituito da 2 modelli: un modello di annealing ed un modello di ossidazione. Il meccanismo proposto da Sommariva et al. [2] è stato modificato, sia in termini di parametri cinetici sia in termini di macro-specie che caratterizzano il solido residuo. La matrice solida è formata da tre specie solide: una specie idrogenata, denominata CHAR<sub>H</sub> (formula bruta C<sub>2</sub>H), e come suggerito da Senneca et al. [16] e da Oberlin [16] da due specie carboniose, una con una struttura amorfa, chiamata CHAR<sub>C</sub> ed una con una struttura ordinata, denominata CHAR<sub>G</sub>. I meccanismi cinetici ed i parametri cinetici sono riportati in tabella 1.

Tabella 1: Cinetica e parametri cinetici del meccanismo di annealing

	Reazione	Fattore Pre esponenziale [s <sup>-1</sup> ]	Energia di Attivazione[kcal/kmol]
R <sub>1</sub>	CHAR <sub>H</sub> → 2CHAR <sub>C</sub> + 0.5H <sub>2</sub>	4x10 <sup>5</sup>	5x10 <sup>4</sup>
R <sub>2</sub>	CHAR <sub>H</sub> → 2CHAR <sub>C</sub> + 0.5 H <sub>2</sub>	5x10 <sup>12</sup>	9x10 <sup>4</sup>
R <sub>3</sub>	CHAR <sub>C</sub> → CHAR <sub>G</sub>	3x10 <sup>3</sup>	5x10 <sup>4</sup>
R <sub>4</sub>	CHAR <sub>C</sub> → CHAR <sub>G</sub>	1x10 <sup>11</sup>	11x10 <sup>4</sup>

Il meccanismo di ossidazione, riportato in Tabella 2, include 16 reazioni e 12 specie: 3 componenti solidi (CHAR<sub>H</sub>, CHAR<sub>C</sub>, CHAR<sub>G</sub>), 4 specie gassose (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O) e 5 specie adsorbite (C(O), C(O<sub>2</sub>), C(O)<sub>G</sub>, C(O<sub>2</sub>)<sub>G</sub>, C(OH)). Il meccanismo generale di conversione del char è ottenuto come combinazione lineare dei tre sottomodelli cinetici, uno per ciascuna macro-specie solida.

Tabella 2: Meccanismo cinetico e parametri cinetici dell'ossidazione del char.

	Reaction*	A[m,kmol,s]	E [kcal/kmol]
CHAR <sub>C</sub>	R <sub>1</sub> CHAR <sub>C</sub> + O <sub>2</sub> → 2C(O)	1.72x10 <sup>16</sup>	31100
	R <sub>2</sub> 2CHAR <sub>C</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	4.13 x10 <sup>14</sup>	24000
	R <sub>3</sub> CHAR <sub>C</sub> + C(O) + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + C(O)	1.74 x10 <sup>12</sup>	8700
	R <sub>4</sub> 2CHAR <sub>C</sub> + C(O) + O <sub>2</sub> → CO + 2C(O)	4.89 x10 <sup>20</sup>	15400
	R <sub>5</sub> C(O) → CO	7.23 x10 <sup>12</sup>	43900
	R <sub>6</sub> C <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) → CO <sub>2</sub> + CHAR <sub>C</sub>	9.92 x10 <sup>12</sup>	49700
CHAR <sub>H</sub>	R <sub>7</sub> CHAR <sub>H</sub> + O <sub>2</sub> → C(O) + C(OH)	4.75 x10 <sup>12</sup>	42200
	R <sub>8</sub> C(OH) + CHAR <sub>H</sub> + O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2CHAR <sub>C</sub>	5.35 x10 <sup>21</sup>	8850
	R <sub>9</sub> 2C(OH) + CHAR <sub>C</sub> + O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + 2CO + C(O)	1.99 x10 <sup>19</sup>	3050
	R <sub>10</sub> 2C(OH) → C(O) + H <sub>2</sub> O + CHAR <sub>C</sub>	7.89 x10 <sup>7</sup>	5100
CHAR <sub>G</sub>	R <sub>11</sub> 2CHAR <sub>G</sub> + O <sub>2</sub> → 2C(O) <sub>G</sub>	3.20 x10 <sup>15</sup>	31100
	R <sub>12</sub> 2CHAR <sub>G</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>G</sub>	5.50 x10 <sup>13</sup>	24000

R <sub>13</sub>	CHAR <sub>G</sub> + C(O) <sub>G</sub> + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + C(O <sub>2</sub> ) <sub>G</sub>	1.63 x10 <sup>11</sup>	8700
R <sub>14</sub>	2CHAR <sub>G</sub> + C(O) <sub>G</sub> + O <sub>2</sub> → CO + 2C(O <sub>2</sub> ) <sub>G</sub>	3.98 x10 <sup>19</sup>	15400
R <sub>15</sub>	C(O <sub>2</sub> ) <sub>G</sub> → CO	1.01 x10 <sup>12</sup>	43900
R <sub>16</sub>	C <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>G</sub> → CO <sub>2</sub> + CHAR <sub>G</sub>	7.25 x10 <sup>11</sup>	49700

$$* r = A \times e^{-\frac{E}{RT}} \prod [C_i]^{v_i}$$

Il meccanismo cinetico è una estensione e rivisitazione del lavoro di Zhuang et al. [17, 18]. In questo lavoro gli autori propongono un meccanismo a 6 steps, basato su differenti complessi superficiali originati durante l'adsorbimento chimico dell'ossigeno sulla superficie del char: complessi lattonici, complessi anidridici, complessi carbonilici e complessi eterici.

Il modello cinetico prevede i seguenti steps:

1. reazioni di adsorbimento con formazioni di composti ossigenati superficiali
2. reazioni di interazione tra le specie superficiali e l'ossigeno in fase gas
3. reazioni di deadsorbimento.

In accordo con i lavori di Zuang e collaborati [17, 18] le reazioni di adsorbimento prevedono una competizione tra la formazione di composti ossigenati carbonilici ed eterici (precursori della formazione di CO) e la formazione di composti ossigenati lattonici e anidridici (precursori della formazione di CO<sub>2</sub>).

I processi di formazione di CO e CO<sub>2</sub> non sono solo il risultato delle reazioni di deadsorbimento dei composti ossigenati superficiali, ma anche dell'interazione degli stessi con la specie gassose.

Nel caso della specie idrogenata CHAR<sub>H</sub>, le reazioni di adsorbimento dell'ossigeno determinano la formazione di complessi ossidrilici. Nuovamente questi complessi possono interagire con le specie gassose o deadsorbire con formazione di H<sub>2</sub>O e CO/CO<sub>2</sub>.

Le macro-specie solide hanno una diversa reattività, in accordo con la diversa composizione (CHAR<sub>H</sub> vs CHAR<sub>C</sub>/CHAR<sub>G</sub>) e la diversa struttura (CHAR<sub>C</sub> vs CHAR<sub>G</sub>). In termini di ordine di grandezza la reattività risulta: CHAR<sub>H</sub> : CHAR<sub>C</sub> : CHAR<sub>G</sub> = 50:5:1.

Il meccanismo cinetico considera la stessa energia di attivazione per i due sotto-modelli CHAR<sub>C</sub> e CHAR<sub>G</sub>, ma con differenti fattori pre-esponenziali in accordo con la differenza struttura morfologica (la struttura della macro-specie CHAR<sub>C</sub> è più disordinata e quindi più reattiva rispetto alla struttura della macro-specie CHAR<sub>G</sub>).

### Formulazione matematica

In questa sezione viene analizzata la formulazione matematica del processo di ossidazione.

La velocità di reazione per unità di area superficiale del char della reazione i è data da:

$$r_i = k_i \prod_{j=1}^s [X_j]^{v_{j,i}}$$

Dove la generica concentrazione X assume le seguenti espressioni:

- $[X_j] = \frac{P}{RT} y_j$  se la specie j è in fase gas
- $[X_j] = \frac{[\xi]}{\eta_j} \vartheta_j$  se la specie j è adsorbita superficialmente.
- $[\xi]$  è la concentrazione superficiale del totale dei siti attivi;
- $\vartheta_j$  è la frazione di siti attivi occupati dalla specie j;
- $\eta_j$  è il numero di siti occupati da una molecola di specie j adsorbita

La velocità di produzione o consumo della specie j è data da:

$$R_j = \sum_{i=1}^{NR} v_{j,i} r_i$$

La variazione della concentrazione delle specie superficiali è dovuta non solo alla loro formazione o rimozione, ma anche alla variazione della area superficiale sulla quale esse sono distribuite.

$$\frac{dN_j}{dt} = S_G R_j$$

Sostituendo  $N_j = [X_j] S_G$ :

$$S_G \frac{d[X_j]}{dt} + [X_j] \frac{dS_G}{dt} = S_G R_j$$

Sostituendo  $[X_j] = \frac{[\xi]}{\eta_j} \vartheta_j$  e  $S_g = S_{g0} \times S$

$$\frac{d\vartheta_j}{dt} + \frac{\vartheta_j}{S} \frac{dS}{dt} = \frac{\eta_j}{[\xi]} R_j$$

dove S è l'area superficiale normalizzata.

Per i siti liberi valgono invece le seguenti relazioni:

$$\vartheta_f = 1 - \sum_{j=1}^N \vartheta_j$$

$$\frac{d\vartheta_f}{dt} = - \sum_{j=1}^N \frac{d\vartheta_j}{dt}$$

Il bilancio sui siti attivi necessita della conoscenza dell'evoluzione temporale dell'area superficiale normalizzata. Il Random Pore Model permette di determinare la variazione di area superficiale al variare della conversione:

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{\varphi(1-x_c)}{2S} - \frac{S}{1-x_c} \right) \frac{dx_c}{dt}$$

La velocità di conversione è ottenuta da un bilancio sulle macro-specie (NSOL) e sulle specie adsorbite (NADS).

$$\frac{dx}{dt} = S \times S_{g0} \left[ \sum_{j=1}^{NSOL} PM_j R_j + \sum_{i=1}^{NADS} PM_i R_i \right]$$

Riepilogando, il sistema di equazioni differenziali alle derivate ordinarie risulta:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_i = k_i \prod_{j=1}^s [X_j]^{v_{j,i}} \\ R_j = \sum_{i=1}^{NR} v_{j,i} r_i \\ \frac{d\vartheta_j}{dt} + \frac{\vartheta_j}{S} \frac{dS}{dt} = \frac{\eta_j}{[\xi]} R_j \\ \vartheta_f = 1 - \sum_{j=1}^N \vartheta_j \\ \frac{dS}{dt} = \left( \frac{\varphi(1-x_c)}{2S} - \frac{S}{1-x_c} \right) \frac{dx_c}{dt} \\ \frac{dx}{dt} = S \times S_{g0} \left[ \sum_{j=1}^{NSOL} PM_j R_j + \sum_{i=1}^{NADS} PM_i R_i \right] \\ \text{Condizioni Iniziali} \\ \vartheta_j = 0 \\ S = 1 \\ x = 1 \end{array} \right.$$

Un fonte di incertezza è legata al numero di siti liberi superficiali totali. Haynes et al. [19] riportano un'area superficiale per mole di siti attivi di  $6.0 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$  corrispondenti ad una densità di  $1.0 \times 10^{19} \text{ #siti/m}^2$ . Campbell e Mitchell [20] riportano una densità di siti liberi pari a  $6.5 \times 10^{19} \text{ #siti/m}^2$ . Darmstadt e Roy [21] riportano che un piano ideale di grafite ha una densità di siti basici è di  $3.785 \times 10^{19} \text{ #siti/m}^2$ . In accordo con il lavoro di Feng e Bhatia [22] abbiamo utilizzato una densità di siti attivi pari a  $1.2 \times 10^{19} \text{ #siti/m}^2$  che rappresenta la densità di una struttura grafica con una distanza C-C di  $1.42 \text{ \AA}$ .

### Confronto tra la predizione del modello e le informazioni sperimentali

I parametri cinetici sono stati determinati utilizzando alcuni set di dati sperimentali riportati in letteratura. La Tabella 3 riassume le condizioni operative principali.

Tabella 3: Sommario delle condizioni operative di pirolisi e di ossidazione

Autore	%C daf	T <sub>pirolisi</sub> [K]	h [K/min]	Reattore	T <sub>ossidazione</sub> [K]	h [K/min]	% O <sub>2</sub>
PoliMi	84.0	1273	20	TGA	723-823	0	10-21-40
Borgonovo and Calvi [23]	82-87	1673	*10 <sup>4</sup>	Punto di Curie	873-973	2-15	9-14-21

Zolin et al. [11]	74-82	1173	10	TGA	823	0	20
Zolin et al. [24]	76	1173-1673 1473-1613	45 *10 <sup>4</sup>	TGA Drop Tube	900-1150 873-1073	10 10	10 10
Varhegy et al. [12]	66-82	1273	10	TGA	1073	10	100

In figura 5 sono mostrati alcuni confronti tra il dato sperimentale e la predizione del modello per differenti char ed in condizioni operative differenti (temperatura di ossidazione, concentrazione di ossigeno, etc).

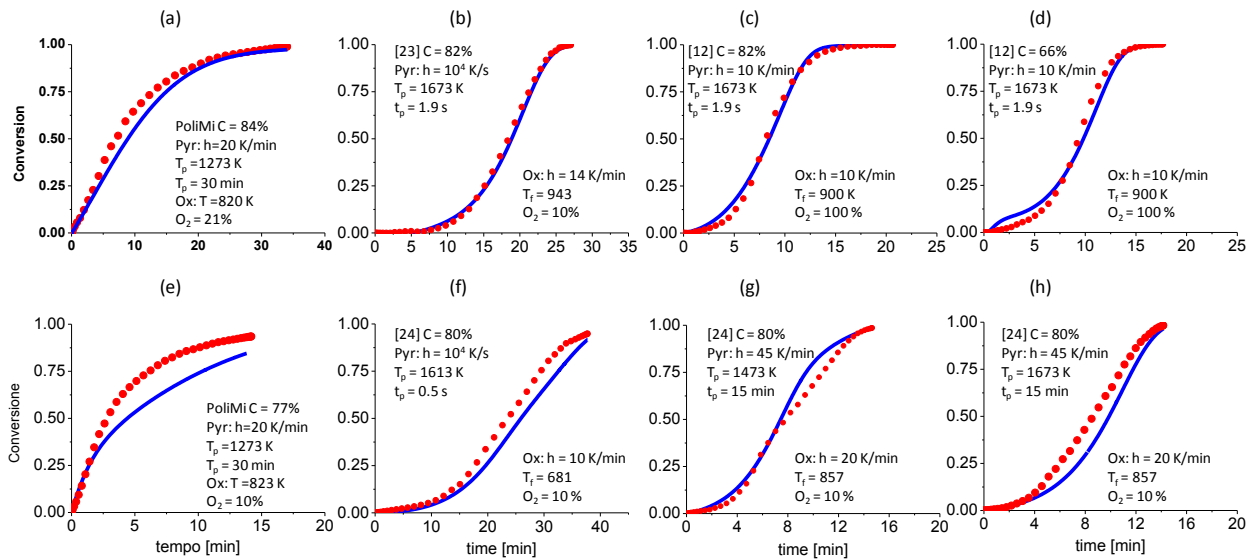


Figura 5: Confronto tra il dato sperimentale e la predizione del modello.

L'accordo generale è soddisfacente, evidenziando la capacità del modello di cogliere l'influenza delle condizioni operative e la natura del carbone di partenza sulla reattività del char.

Il modello è stato poi convalidato utilizzando non solo dati riguardanti la conversione del char, ma anche la selettività a CO e CO<sub>2</sub>, nonché la perdita di reattività dovuta ai trattamenti termici durante la fase di pirolisi. In figure 6 vengono mostrati i confronti in termini di rapporto CO/CO<sub>2</sub> ed in termini di perdita di reattività.

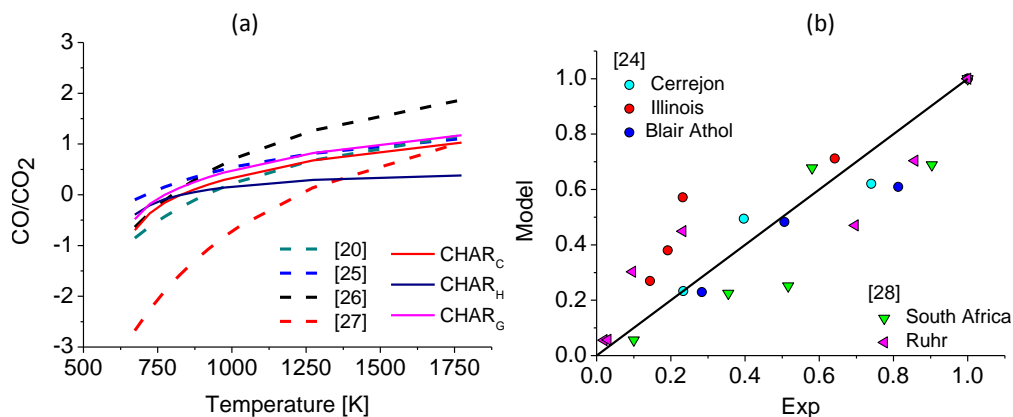


Figure 6: (a) Rapporto CO/CO<sub>2</sub> [20, 25-27] e (b) perdita di reattività [28, 29].

In letteratura esistono diverse correlazioni in grado di descrivere l'andamento del rapporto CO/CO<sub>2</sub> determinate sulla base di informazioni sperimentali. Quello che si osserva dalla figura 6a è la capacità del modello di rappresentare correttamente l'evoluzione del rapporto CO/CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura. In particolare il modello mostra un ottimo accordo con i modelli di Tognotti et al. [30] e di Campbell and Mitchell [20]. Solo la macro-specie CHAR<sub>H</sub> sottostima questi rapporti ma per temperature superiori a 1400 K.

Figure 6b mostra la diminuzione della reattività determinata dall'incremento del trattamento termico, inteso sia come incremento di temperatura sia in termini di tempo di residenza.

La perdita di reattività di uno specifico char è definita come il rapporto tra la variabile R<sub>0.5</sub> di una generica condizioni di analisi e lo stesso parametro calcolato nella condizione di pirolisi più blanda; R<sub>0.5</sub> è definita dal seguente rapporto  $R_{0.5} = 0.5/t_{0.5}$  dove t<sub>0.5</sub> è il tempo necessario per raggiungere una conversione del 50%.

Il confronto tra i dati sperimentali e la predizione del modello mostrano una discreta variabilità, con un indice di correlazione pari a 0.66. E' giusto sottolineare che l'eterogeneità del char determina una forte incertezza sperimentale e di conseguenza l'accordo con i dati sperimentali si può ritenere ragionevole.

## Conclusioni

In questo lavoro è stato sviluppato un modello cinetico di ossidazione del char. La base di partenza di questo modello è la composizione in termini di macro-specie solide determinate utilizzando un modello cinetico di pirolisi multi-step. Sulla base delle condizioni operative e della natura del carbone di partenza, il modello di pirolisi caratterizza la composizione elementare del char residuo.

Il processo di ossidazione non dipende solo dalla composizione elementare del char, ma anche dalle proprietà morfologiche quali area superficiale e porosità. Queste proprietà subiscono dei cambiamenti durante il processo di ossidazione che influenzano la reattività del char e di conseguenza è necessaria una loro modellazione. E' stato utilizzato un opportuno modello, denominato Random Pore Model, in grado di descrivere l'incremento di area superficiale durante la conversione del char. Sono state sviluppate due correlazioni empiriche per la stima dei parametri di input di questo modello: l'area superficiale del char ed il parametro strutturale. Questi due parametri non sono solo funzione delle condizioni operative ma anche dalla natura del carbone di partenza.

Il modello cinetico mostra un buon accordo con i dati sperimentali, sia per quanto riguarda la conversione sia per quanto riguarda la selettività a CO e CO<sub>2</sub>. Inoltre il modello è in grado di descrivere la perdita di reattività a fronte di un incremento della severità del processo di pirolisi.

## Riferimenti bibliografici

- [1] [www.eia.doe.go](http://www.eia.doe.go), in.
- [2] S. Sommariva, T. Maffei, G. Migliavacca, T. Faravelli, E. Ranzi, A predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization, *Fuel*, 89 (2010) 318-328.
- [3] E.M. Hambly, The Chemical Structure of Coal Tar and Char During Devolatilization, in, Brigham Young University, Provo, UT, 1998.
- [4] N.V. Russell, J.R. Gibbins, C.K. Man, J. Williamson, Coal char thermal deactivation under pulverized fuel combustion conditions, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 883-888.
- [5] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, *AIChE Journal*, 26 (1980) 379.
- [6] T.K. Gale, T.H. Fletcher, C.H. Bartholomew, Effects of Pyrolysis Conditions on Internal Surface-Areas and Densities of Coal Chars Prepared at High Heating Rates in Reactive and Nonreactive Atmospheres, *Energy & Fuels*, 9 (1995) 513-524.
- [7] D.J. Harris, M.D. Kelly, D.G. Roberts, Reactivity characterization of Australian coal for use in advanced technologies, in, Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development, 2002.
- [8] S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, S. Hara, CO<sub>2</sub> gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier, *Fuel*, 85 (2006) 163-169.
- [9] K. Hashimoto, K. Miura, T. Ueda, CORRELATION OF GASIFICATION RATES OF VARIOUS COALS MEASURED BY A RAPID HEATING METHOD IN A STEAM ATMOSPHERE AT RELATIVELY LOW-TEMPERATURES, *Fuel*, 65 (1986) 1516-1523.
- [10] T. Adschiri, T. Shiraha, T. Kojima, T. Furusawa, PREDICTION OF CO<sub>2</sub> GASIFICATION RATE OF CHAR IN FLUIDIZED-BED GASIFIER, *Fuel*, 65 (1986) 1688-1693.
- [11] A. Zolin, A. Jensen, L.S. Pedersen, K. Dam-Johansen, P. Torslev, A comparison of coal char reactivity determined from thermogravimetric and laminar flow reactor experiments, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 268-276.
- [12] G. Varhegyi, P. Szabo, E. Jakab, F. Till, J.R. Richard, Mathematical modeling of char reactivity in Ar-O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 1208-1214.
- [13] J. Feroso, B. Arias, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (2008) 779-786.
- [14] K. Le Manquais, C. Snape, I. McRobbie, J. Barker, V. Pellegrini, Comparison of the Combustion Reactivity of TGA and Drop Tube Furnace Chars from a Bituminous Coal, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 4269-4277.
- [15] L.X. Zhang, J.J. Huang, Y.T. Fang, Y. Wang, Gasification reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with steam and CO<sub>2</sub>, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1201-1210.
- [16] O. Senneca, P. Salatino, A semi-detailed kinetic model of char combustion with consideration of thermal annealing, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 (2011) 1763-1770.
- [17] Q.L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, DYNAMICS OF SURFACE OXYGEN COMPLEXES DURING CARBON GASIFICATION WITH OXYGEN, *Energy & Fuels*, 9 (1995) 630-634.
- [18] Q.L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, Desorption behavior of surface oxygen complexes on carbon in an inert gas and in O<sub>2</sub>-gasification atmosphere, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 169-172.
- [19] B.S. Haynes, A turnover model for carbon reactivity I. Development, *Combustion and Flame*, 126 (2001) 1421-1432.
- [20] P.A. Campbell, R.E. Mitchell, The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon-oxygen reaction, *Combustion and Flame*, 154 (2008) 47-66.
- [21] H. Darmstadt, C. Roy, Surface Spectroscopic Study of Basic Sites on Carbon Blacks, *Carbon*, 41 (2003) 2653 - 2689.
- [22] B. Feng, S.K. Bhatia, On the validity of thermogravimetric determination of carbon gasification kinetics, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 2907-2920.
- [23] E. Borgonovo, F. Calvi, The combustion in fluid bed reactor: coal devolatilization and combustion, in: Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, "G. Natta", Politecnico di Milano, Milano, 2000.

- [24] A. Zolin, A.D. Jensen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Experimental study of char thermal deactivation, *Fuel*, 81 (2002) 1065-1075.
- [25] L. Tognotti, J.P. Longwell, A.F. Sarofim, The products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance, 23th- Symposium (International) on Combustion-The Combustion Institute, Pittsburgh., (1990) 1207.
- [26] J.R. Arthur, *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 164.
- [27] K.A. Skokova, in, State College, PA,, 1997.
- [28] O. Senneca, P. Salatino, Loss of gasification reactivity toward O-2 and CO2 upon heat treatment of carbons, *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 (2002) 485-493.
- [29] A. Zolin, A. Jensen, K. Dam-Johansen, Kinetic analysis of char thermal deactivation, *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (2000) 2181-2188.
- [30] L. Tognotti, J.P. Longwell, A.F. Sarofim, The products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance, Symposium (International) on Combustion., 23 (1991) 1207-1213.