

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di modelli e simulazioni numeriche del processo di gassificazione che utilizza miscele di ossigeno e CO₂

Alessandro Orsini





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di modelli e simulazioni numeriche del processo di
gassificazione che utilizza miscele di ossigeno e CO₂

Alessandro Orsini

SVILUPPO DI MODELLI E SIMULAZIONI NUMERICHE DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE CHE UTILIZZA MISCELE DI OSSIGENO E CO₂

Alessandro Orsini (SOTACARBO)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO per l'attività di ricerca dal titolo "Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂"

*nell'ambito del tema di ricerca 5.2.5.2.
"Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone"
dell'accordo di programma MSE-ENEA*

Rapporto tecnico Attività 5.2.5.2.- B1

Sviluppo di modelli e simulazioni numeriche del processo di gassificazione che utilizza miscele di ossigeno e CO₂

Eseguito da:	Alessandro Orsini	
Verifica	Alessandra Madeddu	
Supervisione	Carlo Amorino	

Sommario

Premessa	3
1. Introduzione	5
2. Processo di gassificazione: generalità	6
3. Approccio modellistico e fasi della gassificazione	9
3.1 Fase di essiccamento	12
3.2 Fase di pirolisi	13
3.3 Fase di combustione e gassificazione	16
4. Impostazione modello e principali assunzioni	18
5. Equazioni alla base del modello	22
6. Determinazione dei parametri cinetici e fluidodinamici	28
7. Metodo numerico di calcolo e file di input	33
8. Test effettuati con il modello. Alimentazione con carbone	35
9. Test effettuati con il modello. Alimentazione con biomassa	46
10. Test effettuati con il modello. Alimentazione con carbone e immissione di CO ₂	50
11. Confronto tra alimentazione con aria e CO ₂	55
12. Test sul modello con dimensioni del reattore prossime al gassificatore da laboratorio	60
12. Riferimenti bibliografici	69

Premessa

Il presente rapporto è stato sviluppato a fronte dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. stipulato il 23 marzo 2008, Prot. N. ENEA/2008/19034/TER, e del relativo allegato tecnico per l'attività di ricerca dal titolo *"Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂"*. In particolare il lavoro riguarda l'attività B1: *"Sviluppo di modelli e simulazioni numeriche del processo di gassificazione che utilizza miscele di ossigeno e CO₂"* relativo 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 quello di sviluppare un modello di simulazione di processi di gassificazione in letto fisso up-draft che consenta un'analisi delle prestazioni del reattore nelle condizioni di gassificazione con miscele di ossigeno e CO₂ come agenti gassificanti. Tale modello verrà utilizzato per la programmazione e l'affinamento delle sperimentazioni previste nell'ambito della successiva attività B2 sulla Piattaforma Pilota Sotacarbo e verrà a sua volta messo a punto con i risultati delle stesse per poter essere utilizzato ai fini di uno scale-up del processo.

Preliminarmente sono state eseguite delle simulazioni su un modello da noi sviluppato in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica (DICM) dell'Università di Cagliari per un gassificatore del tipo updraft che può funzionare con un'alimentazione di carbone e/o biomassa e che descrive con sufficiente precisione il processo di gassificazione del reattore presente nella piattaforma pilota del Centro Ricerche Sotacarbo.

Nel presente rapporto è riportata una descrizione del modello ed in particolare sono state evidenziate le ipotesi semplificative adottate e le sue potenzialità. Sono poi mostrati alcuni risultati ottenuti col modello utilizzando in un caso alimentazione con solo carbone e nell'altro solo biomassa utilizzando come agente gassificante in un caso aria (con vapore), e nell'altro

una miscela costituita da CO₂ e ossigeno. Sono così stati presentati i risultati ottenuti dalle simulazioni eseguite ed è stato effettuato un loro confronto.

Le informazioni ottenute da tali simulazioni serviranno così per l'impostazione delle prove sperimentali che saranno oggetto dell'attività B2 del presente progetto.

Il presente rapporto tecnico è stato perciò articolato come segue:

- breve introduzione sui processi di gassificazione con carbone e biomasse;
- approccio modellistico adottato e descrizione delle singole fasi di gassificazione (essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione);
- assunzioni adottate nel modello ed equazioni utilizzate;
- parametri cinetici e fluidodinamici considerati;
- metodo di calcolo utilizzato;
- risultati ottenuti col modello con il gassificatore alimentato con aria (miscela gassificante) e carbone o biomassa (combustibile);
- risultati ottenuti col modello con il gassificatore alimentato con una miscela costituita da CO₂ e ossigeno e carbone come combustibile;
- confronto dei risultati ottenuti.

1. Introduzione

Oggetto del presente rapporto è lo sviluppo di un modello matematico di un gassificatore a letto fisso a flussi controcorrente (updraft) alimentato con biomassa e/o carbone.

Tale modello matematico descrive il fenomeno complessivo della gassificazione dal punto di vista chimico-fisico prendendo in considerazione:

- i processi evolutivi di conversione del solido che portano alla formazione di gas e char;
- le reazioni chimiche omogenee in fase gas;
- le reazioni eterogenee gas-solido.

Buona parte dei modelli reperibili in letteratura sono in grado di predire il funzionamento di tale apparecchiatura studiando il fenomeno dal punto di vista dell'equilibrio. Il presente studio si è proposto, invece, di modellare l'apparecchiatura tenendo conto delle cinetiche di reazione.

Da un punto di vista fluidodinamico, il modello è in grado di calcolare i profili di velocità della fase solida e gassosa, i profili di temperatura della fase solida e della fase gassosa, oltre che i profili di concentrazione delle specie che partecipano alle reazioni.

La descrizione del modello è preceduta in tale relazione da una sintesi di alcune informazioni relative all'attuale stato di conoscenza sulle diverse fasi che si verificano durante il processo di gassificazione e al modo in cui queste conoscenze sono state prese in considerazione durante la scrittura del modello.

2. Processo di gassificazione: generalità

Il processo di gassificazione permette la trasformazione di combustibili eterogenei e difficili da trattare come biomasse e carbone in un gas che può essere utilizzato, a seconda delle caratteristiche, in impianti per la produzione di energia, in turbine a gas o trasformato secondo opportuni trattamenti, al fine di ottenere combustibili liquidi come il metanolo.

L'utilizzo del processo di gassificazione per la produzione di combustibili appare vantaggioso dal momento che i rendimenti globali di conversione energetica sono stimati intorno al 75-80%.

Il processo nel complesso è composto da tre fasi principali:

- una di pirolisi (endotermica);
- una di gassificazione propriamente detta, ossia la conversione in gas della parte solida precedentemente ottenuta dalla pirolisi (a cui partecipano reazioni endotermiche ed esotermiche);
- una di combustione (fortemente esotermica).

Si indica col termine di pirolisi la decomposizione per via termica di un combustibile in assenza di un agente ossidante (tranne quello eventualmente già presente nel combustibile), con la finalità di decomporre la materia prima in una frazione solida (char) e una volatile composta da sostanze condensabili (tar) e da gas.

Il rapporto tra la biomassa e l'agente ossidante alimentato al sistema di gassificazione è un parametro molto importante per determinare la resa energetica del processo. Occorre infatti ottimizzare il valore del rapporto aria/combustibile al fine di garantire una corretta combustione e allo stesso tempo sfruttare in modo adeguato l'energia posseduta in origine nel combustibile in modo da ritrovarla nei prodotti della gassificazione. Perciò è necessario alimentare al reattore solo la quantità di agente ossidante sufficiente a garantire che si sviluppi il calore necessario per sostenere le reazioni di pirolisi e quelle di gassificazione.

Nonostante l'aria sia l'agente gassificante più utilizzato sono noti anche processi di gassificazione che sono condotti mediante l'uso di ossigeno, vapore d'acqua o idrogeno.

Le caratteristiche del gas prodotto dipendono comunque dal tipo di agente utilizzato. In particolare, nel caso di gassificazione di biomasse si ha:

- l'uso di aria o aria/vapore produce un gas a basso potere calorifico dell'ordine di 4-6 MJ/Nm³ che può essere utilizzato come combustibile per motori;
- sostituendo l'aria con ossigeno si ottiene invece una miscela con potere calorifico medio dell'ordine di 12-18 MJ/Nm³ che viene solitamente convertita per ottenere altri prodotti come metano o metanolo;
- utilizzando idrogeno si ottiene una miscela con alto potere calorifico dell'ordine di 40 MJ/Nm³ che ha gli stessi utilizzi di quello a potere calorifico medio.

La gassificazione con aria presenta il classico problema della diluizione del gas prodotto ad opera dell'azoto che quindi contribuisce all'abbassamento del potere calorifico. Questo aspetto può comunque non essere determinante nella scelta dell'ossidante. Nella pratica industriale il fattore economico diventa infatti il parametro prevalente e pertanto è frequente che gli impianti che utilizzano ossigeno, vapore o addirittura idrogeno non siano utilizzati perché non risultano economicamente convenienti.

A seconda delle condizioni di esercizio adottate è possibile spostare il risultato della reazione verso le frazioni più leggere o pesanti. In particolare risultano rilevanti le condizioni alla quale viene condotta la pirolisi. Con alte velocità di riscaldamento, basse temperature e bassi tempi di residenza si sposta la conversione verso i prodotti condensabili (TAR). Questo, poiché si vuole massimizzare la produzione di gas, rende necessaria la promozione di reazioni di cracking all'interno del reattore nel caso si volesse massimizzare la produzione di gas. Per questa ragione, la pirolisi veloce viene di solito promossa in processi dedicati alla produzione di Bio Oil e non finalizzati alla

produzione di gas. Il processo di pirolisi lenta, caratterizzato da velocità di riscaldamento minori e tempi di permanenza nel reattore più elevati, sposta invece la conversione a favore di char e prodotti gassosi.

Pertanto i parametri più importanti da tenere sotto controllo nel caso della gassificazione sono:

- la temperatura
- il rapporto aria/biomassa o aria/carbone
- le condizioni alle quali avviene la pirolisi

Come si vedrà più avanti la distribuzione tra i diversi prodotti dipende fortemente dal tipo di reattore nel quale si fa avvenire la reazione.

3. Approccio modellistico e fasi della gassificazione

In questo lavoro ci si è proposti di modellare un gassificatore a letto fisso per trattare biomassa e/o carbone. Il modello qui presentato ed utilizzato è stato precedentemente impiegato in altri lavori Sotacarbo. La tipologia di gassificatore scelta è quella updraft, ovvero in controcorrente, con la biomassa e/o il carbone che entrano dall'alto e l'agente gassificante (aria umida) che viene insufflato dal basso.

Di seguito seguendo il percorso dell'aria, viene descritto ciò che avviene all'interno dell'apparecchiatura.

L'aria viene alimentata dal fondo del reattore e attraversa una griglia che, oltre ad avere la funzione di distribuire equamente il flusso in tutta la sezione, serve a sostenere il peso del letto.

Al di sopra della griglia, il gas entra in contatto con il solido che, essendo entrato dall'alto, ha già terminato la fase di pirolisi ed è quindi costituito essenzialmente da char con il quale il gas reagisce fino a combustione completa.

Il letto in corrispondenza del fondo del reattore presenta una temperatura superiore ai 1000°C. La cenere formata durante la reazione passa attraverso la grata e si raccoglie nel fondo.

Il gas ad elevata temperatura, ormai privo di ossigeno, sale verso l'alto scambiando calore e continuando a reagire con il char. Esso passa quindi nella zona di riduzione in cui partecipa alle reazioni di gassificazione del char. Come si può notare dal profilo termico mostrato in fig. 1, tipico per un gassificatore in controcorrente, la temperatura vigente in questa parte del reattore è ancora molto elevata ed è per questo che la maggior parte delle reazioni di riduzione avvengono in questa zona. In corrispondenza della zona di riduzione talvolta viene alimentata una portata di vapore che in alcuni casi serve da moderatrice della temperatura. Un'alternativa è costituita all'utilizzo di aria umidificata per la combustione.

Man mano che i gas caldi salgono verso l'alto, reagiscono consumando calore a causa delle reazioni endotermiche (di gassificazione e di

devolatilizzazione) così che la loro temperatura scende progressivamente e all'uscita da questa zona i gas si trovano a circa 600°C.

Nella parte ancora più alta del reattore incontrano la biomassa e/o il carbone e forniscono il calore necessario a far avvenire il fenomeno della pirolisi.

Per gassificatori alimentati con biomassa, il processo in contro-corrente costituisce un limite per tale tipologia di reattore: la biomassa e il gas prodotto vanno infatti in controcorrente e, producendo la biomassa un elevato quantitativo di TAR, questo si ritrova nel syngas.

Come si vedrà più avanti la maggior parte dei prodotti volatili della pirolisi vengono trascinati dalla corrente di gas. Solo una piccola parte, condensando, continua il suo percorso lungo il reattore. In questo modo il TAR non raggiunge la sezione di riduzione e fa parte del gas in uscita.

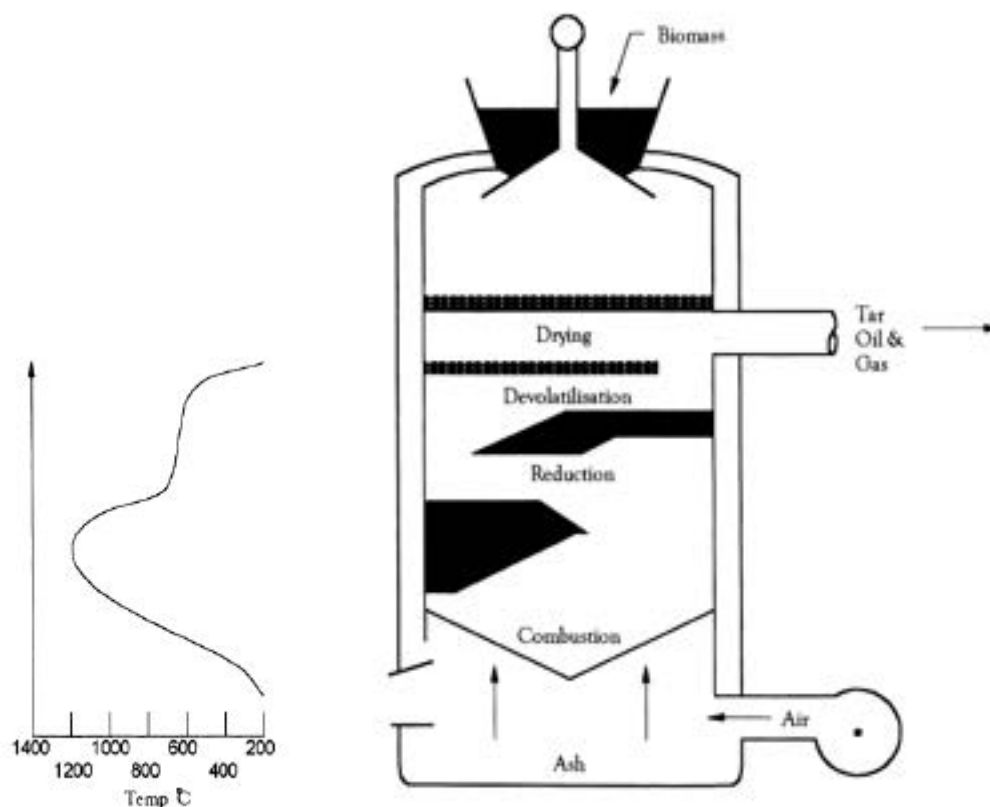


Fig. 1 – Profilo termico e schema per un gassificatore updraft

Prima di abbandonare il reattore, il calore residuo contenuto nei gas viene scambiato con il combustibile in ingresso e avviene l'evaporazione dell'acqua contenuta in esso.

In definitiva il gassificatore può essere considerato come un semplice reattore di forma cilindrica in cui la biomassa e/o il carbone, alimentati dall'alto, durante il loro tragitto lungo il reattore subiscono la pirolisi per dare char, TAR e gas. Questi prodotti a loro volta reagiscono producendo altre sostanze fluide che risalgono verso l'alto, mentre il char procede verso il basso.

Il reattore può schematicamente essere suddiviso nelle seguenti zone a partire dal fondo:

Zona 1: alimentazione agente gassificante ovvero aria umida, combustione del char, raccolta delle ceneri, temperature prossime a 1000 °C;

Zona 2: ambiente riducente, reazioni di gassificazione del char, temperature prossime a 600 °C;

Zona 3: devolatilizzazione e pirolisi del combustibile;

Zona 4: essiccamento del combustibile: temperatura del gas pari a 200-300°C.

Molte delle reazioni coinvolte nel processo di gassificazione sono endotermiche. Il calore necessario perché esse possano avvenire è garantito dalla combustione del char che avviene nella parte bassa del reattore nella quale si verifica l'ingresso della corrente di ossidante (aria e/o vapore). La partecipazione dei gas appena formati alle reazioni di combustione è limitata poiché prevale il trascinamento da parte della corrente che sale verso l'alto.

In questo lavoro il fenomeno della gassificazione viene modellato in regime temporale e tenendo conto della dinamica dei vari fenomeni coinvolti e delle diverse cinetiche di reazione.

Di seguito sono riportate alcune informazioni relative all'attuale stato di conoscenza sulle diverse fasi che si verificano durante il processo di gassificazione e prese in considerazione durante la scrittura del modello.

In particolare verranno descritte le seguenti tre fasi:

- i. Essiccamento
- ii. Pirolisi
- iii. Combustione e gassificazione

3.1 Fase di essiccamento

L'umidità influenza in maniera significativa le reazioni di combustione e modifica la ripartizione tra i diversi prodotti. Per questo motivo è necessario conoscere in maniera approfondita il primo processo che i combustibili incontrano all'ingresso nell'apparecchiatura: l'essiccamento.

L'acqua è contenuta all'interno della biomassa in due differenti modi, come acqua legata e come acqua interstiziale. Nel carbone è invece presente solo come acqua interstiziale.

Mentre della prima si tiene conto solitamente attraverso le cinetiche di pirolisi, della seconda si tiene conto attraverso il processo di essiccamento. La letteratura sull'argomento riporta quattro diversi metodi per descrivere l'influenza del fenomeno sul processo globale di pirolisi e gassificazione della singola particella. Questi metodi verranno di seguito brevemente descritti.

Nella prima metodologia si suppone che l'essiccamento sia un fenomeno estremamente veloce e nel bilancio termico si tiene conto del calore sottratto alla biomassa per la vaporizzazione attraverso una quantità costante.

Nella seconda metodologia il fenomeno viene descritto come fosse una reazione chimica attraverso una cinetica del primo ordine rispetto all'umidità contenuta nella particella. La costante cinetica è legata alla temperatura da una relazione che segue il modello di Arrhenius.

Nel terzo caso si utilizza una relazione di tipo algebrico per descrivere l'andamento della temperatura del combustibile in funzione dell'umidità contenuta.

Il quarto metodo, che è detto anche modello di diffusione, deriva da ricerche che riguardano l'essiccamento del legno a temperature inferiori ai

200 °C. Il moto dell'acqua interstiziale e del gas attraverso la particella viene descritto attraverso una forma modificata della legge di Darcy ed il movimento dell'acqua legata attraverso un processo di diffusione.

Tutti i metodi descritti presentano dei vantaggi e degli svantaggi. Il primo, ad esempio, è molto semplice da utilizzare ma non è capace di descrivere in maniera soddisfacente l'andamento dei profili nella zona di essiccamento. Il secondo metodo non ha questo difetto pur essendo comunque di facile utilizzo. Nonostante questo, esso genera delle imperfezioni poiché si prefigge di descrivere diversi processi attraverso un'unica relazione. Quando si utilizza il terzo metodo, a causa della forma con la quale le relazioni sono state sviluppate, non si riesce a descrivere in modo ottimale il fenomeno dell'evaporazione. L'ultimo modello consente invece di descrivere in maniera pienamente soddisfacente il procedere del fenomeno ma comporta un'elevata complessità di calcoli (risoluzione di equazioni differenziali a derivate parziali di secondo ordine).

In questo lavoro, a causa della moltitudine di fenomeni coinvolti nel processo di gassificazione e quindi per l'esigenza di semplicità di calcolo, il fenomeno dell'essiccamento è stato descritto attraverso una relazione cinetica aggiuntiva:

$$Umidità \xrightarrow{k_u} Acqua(vapore) \quad [R.1]$$

dove nell'espressione della velocità di crescita è presente la densità dell'umidità.

Non è stato preso in considerazione il processo di ricondensazione dell'acqua, di cui si tiene conto negli studi sui fenomeni relativi alla singola particella, poiché all'ingresso del reattore il combustibile scambia calore con il gas in uscita e la sua temperatura cresce molto velocemente.

3.2 Fase di pirolisi

Il termine pirolisi deriva dal greco e indica la "scissione con il fuoco". In maniera più appropriata si può dire che per pirolisi si intende l'insieme delle

reazioni che avvengono per effetto del calore e portano alla scomposizione del reagente in una fase solida pesante (char) e una leggera composta di prodotti condensabili e gas.

Una volta immersa la particella in un ambiente ad elevata temperatura, il calore si trasferisce al suo interno tramite un meccanismo di conduzione. Lo scambio tra la superficie della particella e l'ambiente esterno avviene invece attraverso meccanismi di convezione e di irraggiamento.

Man mano che la temperatura degli strati più esterni della particella sale, si verificano le reazioni di pirolisi e si formano i primi prodotti. I gas, una volta generati, devono diffondere prima all'interno e poi all'esterno della particella e durante questo percorso contribuiscono al trasferimento di calore all'interno del mezzo poroso.

La situazione all'interno della particella durante la reazione si può quindi schematizzare attraverso tre zone:

- una regione esterna, dove il solido poroso è costituito da char, in cui il processo di pirolisi è completato;
- una zona di reazione intermedia;
- una regione interna, in cui il solido è ancora tutto costituito da biomassa o carbone, dove la temperatura non è ancora diventata tale da innescare le reazioni.

Nonostante sia stata fatta questa distinzione, il confine tra le varie zone non è così netto come è stato descritto. Anzi, per particelle di grosse dimensioni, le tre zone possono essere più o meno compenstrate.

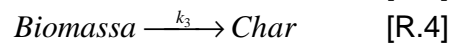
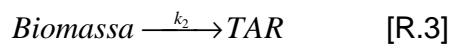
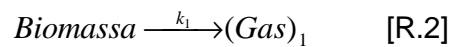
A partire da questa esposizione del fenomeno appare ovvio che il metodo più appropriato per descrivere la cinetica delle reazioni sia il riferimento ad un modello a volume reagente, ad un modello a grani o ad un altro modello simile. Allo stato attuale della ricerca, il processo, a causa della sua complessità, viene descritto in maniera diversa a seconda degli obiettivi che ci si pone e delle condizioni operative a cui ci si riferisce. Alcuni autori hanno sviluppato dei modelli a volume reagente ma la maggior parte propone delle cinetiche di tipo pseudo-omogeneo: in questo lavoro si è adottato per l'appunto questo tipo di schematizzazione. Inoltre, alcuni studi

hanno cercato di descrivere il fenomeno della pirolisi in funzione del contenuto di emicellulosa, cellulosa e lignina. Molti modelli non prendono in considerazione le reazioni secondarie di decomposizione del TAR, poiché trattano soltanto la pirolisi a bassa temperatura o considerano un'alta velocità di rimozione del gas per cui il loro contributo alla cinetica globale è trascurabile.

In questo lavoro è stato preso in considerazione, per ciò che riguarda la pirolisi della biomassa, il meccanismo cinetico seguente che considera le reazioni di produzione di TAR, char e gas in maniera separata e tiene conto delle reazioni secondarie che portano alla formazione di ulteriore gas e char a partire dal TAR prodotto.

Il TAR, come suggerito dalla letteratura, è stato modellato come un idrocarburo dal peso molecolare pari a 95.

reazioni di pirolisi per la biomassa:



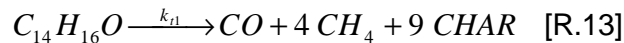
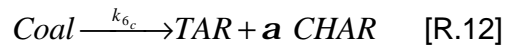
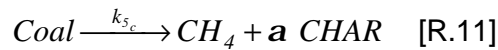
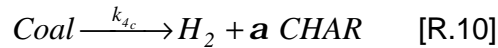
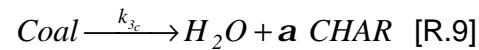
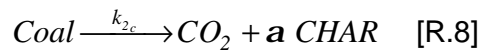
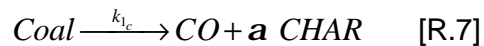
reazioni secondarie di conversione del TAR (da biomassa):



Per quanto riguarda invece la pirolisi del carbone, essa viene descritta attraverso sei diverse reazioni che tengono conto della devolatilizzazione dei diversi gas nonché della formazione del char. Vogliamo evidenziare che i prodotti condensabili che vengono prodotti durante la pirolisi della biomassa sono diversi da quelli che sono prodotti dalla pirolisi del carbone e diversa è anche la resa di questi diversi prodotti. In generale, la resa di TAR da biomassa è maggiore che nella pirolisi del carbone, anche perché i componenti che si ottengono dal carbone sono più pesanti.

Nel caso del carbone la reazione di cracking del TAR ha la forma indicata in [R.13], modellata secondo quanto riportato sulla base di un modello cinetico differente da quello considerato per il cracking del TAR da biomassa.

Di seguito sono indicate le reazioni che sono state considerate nella zona di pirolisi per il carbone:



3.3 Fase di combustione e gassificazione

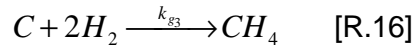
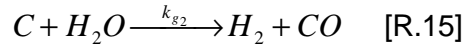
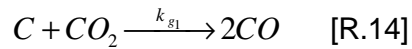
Le reazioni di pirolisi sono endotermiche perciò all'interno del reattore è necessario che avvengano delle reazioni di combustione che mettono a disposizione il calore necessario.

Le specie che partecipano alla combustione sono le seguenti:

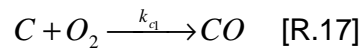
- ✓ char
- ✓ ossido di carbonio, CO
- ✓ metano, CH₄
- ✓ TAR

Le reazioni di gassificazione e quella di combustione del char, essendo i processi eterogenei, sono stati modellati come eterogenei. Le reazioni considerate sono le seguenti.

gassificazione del char:



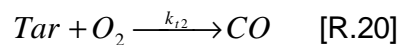
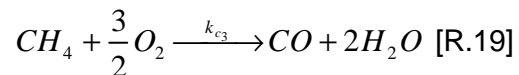
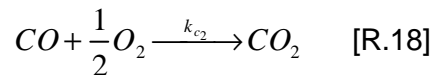
combustione del char:



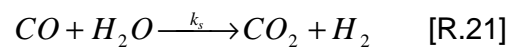
Il char è stato considerato composto solamente di carbonio e nel caso della combustione si è assunto come unico prodotto di reazione la CO.

Per la fase gas sono inoltre state prese in considerazione le reazioni di combustione sotto riportate; inoltre si considera la reazione di combustione del TAR da biomassa, considerato come un idrocarburo del peso molecolare pari a 95 (formula bruta del TAR).

reazioni di combustione in fase gassosa



reazione di gas shift



4. Impostazione modello e principali assunzioni

Il modello considera in alimentazione due tipologie di combustibile:

- carbone
- biomassa

e un agente gassificante costituito da una miscela di aria e vapore.

I combustibili sono caratterizzati in termini di analisi immediata (ceneri e umidità e nel caso del carbone carbonio fisso e volatili).

Da un punto di vista granulometrico, il modello prevede la definizione di un diametro medio delle particelle di combustibile alimentate.

Per la descrizione dei fenomeni di conversione del combustibile, il modello prevede la definizione di due fasi in particolare:

- una fase solida costituita dalle seguenti specie:
 - combustibile (carbone/biomassa)
 - char
 - ceneri
- una fase gas in cui i componenti presi in considerazione sono:
 - CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O, O₂, tar da biomassa; tar da carbone; H₂S, COS, Tiofene, CS₂, N₂

Le specie solide e gassose considerate nel modello sono quelle che percentualmente sono maggiormente presenti nel gas di sintesi

Il processo evolutivo del combustibile avviene secondo il seguente meccanismo

- essiccamento
- pirolisi (primaria e secondaria)
- gassificazione
- combustione

Da un punto di vista termofluidodinamico il modello permette di calcolare i profili di concentrazione delle specie in fase solida e gassosa, i profili di velocità del solido e del gas e i profili di temperatura delle due fasi.

Il reattore di tipo plug flow è discretizzato attraverso una serie di celle di volume costante di lunghezza pari a Δz e sezione pari quella del reattore.

Ciascuna cella è di tipo CSTR e pertanto è caratterizzata in tutto il suo volume da un unico valore della concentrazione delle varie specie e della temperatura delle fasi.

Il reattore si considera provvisto di una camicia di raffreddamento e il modello tiene conto del calore disperso tramite le pareti.

Il modello sviluppato nel corso di questo lavoro è basato su bilanci microscopici di materia ed energia in regime temporale variabile.

Per ciascuna cella sono state scritte le equazioni di bilancio materiale per ciascun componente in fase gas e solida e le equazioni di bilancio termico delle due fasi solida e gassosa.

Nel seguito verranno elencate le assunzioni fatte durante la scrittura delle equazioni.

Come mostrato nella schematizzazione della fig. 2, il sistema presenta geometria cilindrica ed è caratterizzato in termini di lunghezza e diametro del reattore.

Per quanto riguarda la fluidodinamica del sistema: nella direzione longitudinale al moto è stato considerato un flusso di tipo convettivo e uno di tipo diffusivo, mentre nella direzione radiale il flusso è completamente assente. Queste assunzioni equivalgono a considerare una fluidodinamica di tipo plug-flow con dispersione assiale, come già evidenziato; i profili di temperatura e concentrazione variano esclusivamente in funzione della coordinata assiale.

In questa prima stesura del programma la pressione nel letto è stata considerata costante. I gas sono stati assunti a comportamento ideale e per descriverne i parametri termodinamici caratteristici si è fatto ricorso all'equazione di stato dei gas perfetti.

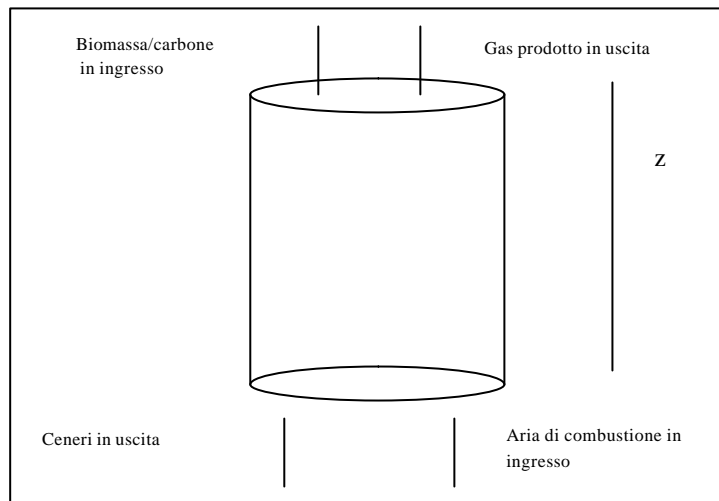


Fig. 2 - Schematizzazione del reattore

Per il calcolo della velocità del gas è stata utilizzata l'equazione di continuità globale.

Il bilancio di materia sulle ceneri è stato utilizzato per il calcolo della velocità.

Sia la velocità del solido che quella del gas risultano costanti in ciascuna sezione.

Per poter effettuare questi calcoli, il grado di vuoto è stato considerato costante lungo tutto il reattore.

Per la stesura del bilancio termico il reattore è stato considerato adiabatico. Poiché alcune reazioni avvengono in fase gassosa e altre avvengono in fase solida e poiché le due fasi procedono in controcorrente, non è possibile considerare uguali le temperature delle due fasi. Sono stati quindi effettuati due bilanci, uno per il solido e l'altro per il gas, all'interno dei quali è stato introdotto un termine di scambio termico tra le fasi per convezione ed irraggiamento.

Come si è brevemente illustrato nel paragrafo precedente la cinetica utilizzata per le reazioni di pirolisi è di tipo pseudo-omogeneo. L'essiccamento è stato descritto attraverso una reazione aggiuntiva con velocità calcolata mediante una cinetica di primo ordine nei confronti dell'umidità del combustibile.

La costante moltiplicativa è funzione della temperatura secondo l'equazione di Arrhenius. Le reazioni di gassificazione e quella di combustione del char sono state descritte attraverso una cinetica eterogenea.

Per quanto riguarda l'aria in ingresso nella sezione inferiore del reattore si è assunto che essa sia costituita solo da azoto e ossigeno nella proporzione usualmente adottata per la combustione (21% in moli di ossigeno e 79% in moli di azoto). Oltre all'aria è considerata una portata di vapore.

L'azoto presente nell'aria è stato considerato inerte.

5. Equazioni alla base del modello

Come conseguenza delle considerazioni descritte nel capitolo precedente le variabili del problema in esame sono:

- la concentrazione dei singoli componenti;
- la temperatura del solido e quella del gas;
- la velocità del solido e del gas.

I componenti del sistema in esame sono venti: biomassa, carbone, umidità biomassa, umidità carbone, ceneri, char, zolfo, tar da carbone, tar da biomassa, CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O, O₂, N₂, H₂S, COS, CS₂, tiofene.

Per risolvere il sistema è necessario scrivere i bilanci di materia su ogni singolo componente, il bilancio di calore per ogni singola fase e le equazioni di continuità globale che permettono di ricavare le velocità.

Sono stati scritti bilanci di materia in stato non stazionario per biomassa, umidità, char, tar, CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O, O₂ e ad essi è stato aggiunto il bilancio di materia globale. La densità dell'azoto è stata calcolata come differenza tra la densità del gas e la somma delle densità del singolo componente.

Bilancio di materia componenti fase solida

Per ciascuno dei componenti in fase solida (biomassa, carbone, umidità biomassa, umidità carbone, ceneri, char, zolfo) è stato scritto un bilancio di materia avente la forma seguente [Eq.1]:

$$-\frac{\partial u_s r_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{nr} R_{i,j} = \frac{\partial r_i}{\partial t}$$

essendo:

$$u_s \quad \text{velocità del solido} \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$r_i \quad \text{concentrazione dei componenti in fase solida} \left[\frac{Kg}{m^3_{reattore}} \right]$$

$$R_{i,j} \text{ velocità di reazione } \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3_{\text{reattore}} \cdot \text{s}} \right]$$

Bilancio di materia componenti fase gas

Mentre per i componenti in fase gas (tar da carbone, tar da biomassa, CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O, O₂, N₂, H₂S, COS, CS₂, tiofene) il bilancio è riportato di seguito [Eq.2]:

$$-D_f \frac{\partial^2 r_i}{\partial z^2} + \frac{\partial e u_g r_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{nr} R_{i,j} = \frac{\partial e r_i}{\partial t}$$

essendo:

$$u_g \text{ velocità del gas } \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$r_i \text{ concentrazione dei componenti in fase gassosa } \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3_{\text{gas}}} \right]$$

$$R_{i,j} \text{ velocità di reazione } \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3_{\text{reattore}} \cdot \text{s}} \right]$$

e grado di vuoto

Bilancio termico fase solida

Dal bilancio termico per la fase solida si ricava [Eq.3]:

$$\sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial r_i c p_i u_s T_s}{\partial z} + U a_v (T_s - T_g) + \frac{4}{D} h_{sw} (T_s - T_w) + \sum_{i=1}^{nrs} \Delta H_j R_j = \sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial r_i c p_i T_s}{\partial t}$$

essendo:

$$u_s \text{ velocità del solido } \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$C p_i \text{ calore specifico del solido } \left[\frac{\text{J}}{\text{KgK}} \right]$$

r_i concentrazione dei componenti in fase solida $\left[\frac{Kg}{m^3_{reattore}} \right]$

T_s temperatura della fase solida $[K]$

T_g temperatura della fase gas $[K]$

ΔH_j entalpia di reazione $\left[\frac{J}{Kg} \right]$

R_j velocità di generazione del componente in fase solida $\left[\frac{Kg}{m^3_{reattore} \cdot s} \right]$

U coefficiente di scambio termico $\left[\frac{W}{m^2 * K} \right]$

a_v superficie specifica di scambio $\left[\frac{m^2}{m^3} \right]$

n_s numero di composti in fase solida

u_s velocità del solido $\left[\frac{m}{s} \right]$

h_{sw} coefficiente di scambio solido/parete $\left[\frac{W}{m^2 * K} \right]$

T_w temperatura di parete $[K]$

D diametro del reattore $[m]$

Bilancio termico fase gassosa

Per la fase gassosa si ha [Eq. 4]

$$\sum_{i=1}^{ng} \frac{\partial r_i c_{p_i} u_g T_g}{\partial z} + U a_v (T_s - T_g) - \frac{4}{D} h_{sw} (T_g - T_w) + k \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \sum_{i=1}^{nrg} \Delta H_j R_j = \sum_{i=1}^{ng} \frac{\partial r_i c_{p_i} T_g}{\partial t}$$

essendo:

C_{p_i} calore specifico del gas $\left[\frac{J}{KgK} \right]$

r_i concentrazione dei componenti in fase gassosa $\left[\frac{Kg}{m^3_{gas}} \right]$

T_s temperatura della fase solida [K]

T_g temperatura della fase gas [K]

ΔH_j entalpia di reazione $\left[\frac{J}{Kg} \right]$

R_j velocità di generazione del componente in fase gassosa $\left[\frac{Kg}{m^3_{reattore} \cdot s} \right]$

U coefficiente di scambio termico $\left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$

a_v superficie specifica di scambio $\left[\frac{m^2}{m^3} \right]$

n_g numero di specie in fase gas

e grado di vuoto

h_{gw} coefficiente di scambio gas/parete $\left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$

T_w temperatura di parete [K]

D diametro del reattore [m]

u_g velocità del gas $\left[\frac{m}{s} \right]$

Equazioni complessive di continuità

Le equazioni utilizzate per il calcolo delle velocità sono invece le seguenti:

$$-\sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial u_s \mathbf{r}_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{nr} R_{i,j} = \sum_{i=1}^{ns} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \quad (\text{fase solida}) \quad [\text{Eq.5}]$$

$$\sum_{i=1}^{ng} D_f \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial z^2} + \sum_{i=1}^{ng} \frac{\partial e u_g \mathbf{r}_i}{\partial z} + \sum_{i=1}^{ng} \sum_{j=1}^{nr} R_{i,j} = \sum_{i=1}^{ng} \frac{\partial e \mathbf{r}_i}{\partial t} \quad (\text{fase gas}) \quad [\text{Eq.6}]$$

Oltre alle equazioni qui presentate, sono state considerate le equazioni di congruenza in fase solida:

$$\mathbf{r}_s = \sum_{i=1}^{ns} \mathbf{r}_i \quad [\text{Eq.7}]$$

e in fase gas:

$$\mathbf{r}_g = \sum_{i=1}^{ng} \mathbf{r}_i \quad [\text{Eq.8}]$$

Ed infine è stata considerata l'equazione che descrive il grado di vuoto:

$$\mathbf{e} = \left(1 - \sum_{i=1}^{ns} \frac{\mathbf{r}_i}{\mathbf{r}_i^*} \right)$$

Le equazioni vengono risolte tenendo conto delle seguenti condizioni ai limiti:

$$\begin{array}{lllll} \text{Per } z = 0 & C_B(0) = C_B^0 & C_{MB}(0) = C_{MB}^0 & C_A(0) = C_A^0 & T_s(0) = T_s^0 \\ & C_C(0) = 0 & C_{MC}(0) = C_{MC}^0 & C_S(0) = C_S^0 & u_s(0) = u_s^0 \end{array}$$

dove:

C_B: concentrazione biomassa;

C_{MB}: concentrazione umidità biomassa;

C_A: concentrazione ceneri;

T_S: temperatura solido;

C_C: concentrazione carbone;

C_{MC}: concentrazione umidità carbone;

C_S: concentrazione zolfo;

U_S: velocità solido.

$$\begin{array}{lllll} \text{Per } z = l & C_{CH_4}(l) = 0 & C_{H_2O}(l) = C_{H_2O}^0 & C_{TARB}(l) = 0 & C_{CO_2}(l) = 0 \\ & C_{CO}(l) = 0 & C_{O_2}(l) = C_{O_2}^0 & C_{TARC}(l) = 0 & C_{H_2}(l) = 0 \\ & C_{N_2}(l) = C_{N_2}^0 & C_{H_2S}(l) = 0 & T_g(l) = T_g^0 & u_g(l) = u_g^0 \end{array}$$

dove:

C_{CH4}: concentrazione metano;

C_{H2O}: concentrazione vapore;

C_{TARB}: concentrazione tar da biomassa;

C_{CO2}: concentrazione anidride carbonica;

C_{CO}: concentrazione CO;

C_{O2}: concentrazione ossigeno;

C_{TARB} : concentrazione tar da carbone;

C_{H_2} : concentrazione idrogeno;

C_{N_2} : concentrazione azoto;

$C_{\text{H}_2\text{S}}$: concentrazione acido solfidrico;

T_g : temperatura gas;

U_g : velocità gas.

6. Determinazione dei parametri cinetici e fluidodinamici

E' stato necessario rilevare dalla letteratura tutti i parametri chimici e fisici necessari per la definizione delle cinetiche delle reazioni e delle proprietà termofluidodinamiche dei fluidi. Nel seguito si riporta una breve descrizione delle relazioni utilizzate per la stima dei parametri.

Nelle tab. 1 e 2 sono riepilogate le equazioni utilizzate per le varie fasi del processo di gassificazione e le relative espressioni cinetiche considerate.

	nr. reaz.	reazione	cinetica
essicc.	1	$Umidità \xrightarrow{k_u} Acqua(vapore)$	$R_u = k_u r_u$
pirolisi biomassa	2	$Biomassa \xrightarrow{k_1} (Gas)_1$	$R_1 = k_1 r_B$
	3	$Biomassa \xrightarrow{k_2} TAR$	$R_2 = k_2 r_B$
	4	$Biomassa \xrightarrow{k_3} Char$	$R_3 = k_3 r_B$
	5	$TAR \xrightarrow{k_4} (Gas)_2$	$R_4 = k_4 r_T$
	6	$TAR \xrightarrow{k_5} Char$	$R_5 = k_5 r_T$
pirolisi carbone	7	$Coal \xrightarrow{k_{1c}} CO + a CHAR$	$R_{c1} = \sum_{i=1}^3 k_{1c} (Y_{CO}^{max} - Y_{CO})^{n_i}$
	8	$Coal \xrightarrow{k_{2c}} CO_2 + a CHAR$	$R_{c2} = \sum_{i=1}^3 k_{2c} (Y_{CO_2}^{max} - Y_{CO_2})^{n_i}$
	9	$Coal \xrightarrow{k_{3c}} H_2O + a CHAR$	$R_{c3} = \sum_{i=1}^3 k_{3c} (Y_{H_2O}^{max} - Y_{H_2O})^{n_i}$
	10	$Coal \xrightarrow{k_{4c}} H_2 + a CHAR$	$R_{c4} = \sum_{i=1}^3 k_{4c} (Y_{H_2}^{max} - Y_{H_2})^{n_i}$
	11	$Coal \xrightarrow{k_{5c}} CH_4 + a CHAR$	$R_{c5} = \sum_{i=1}^3 k_{5c} (Y_{CH_4}^{max} - Y_{CH_4})^{n_i}$
	12	$Coal \xrightarrow{k_{6c}} TAR + a CHAR$	$R_{c6} = \sum_{i=1}^3 k_{6c} (Y_{TAR}^{max} - Y_{TAR})^{n_i}$
	13	$C_{14}H_{16}O \xrightarrow{k_{11}} CO + 4 CH_4 + 9 CHAR$	$R_{11} = k_{11} r_{1c}$

Tab. 1 – Reazioni considerate per essiccamento e pirolisi
ed espressione delle velocità di reazione

gassificazione	14	$C + CO_2 \xrightarrow{k_{g1}} 2CO$	$R_{g1} = a_v \frac{C_{CO_2}}{\frac{1}{T_s k_{g1}} + \frac{1}{k_m}}$
	15	$C + H_2O \xrightarrow{k_{g2}} H_2 + CO$	$R_{g2} = a_v \frac{C_{H_2O}}{\frac{1}{T_s k_{g2}} + \frac{1}{k_m}}$
	16	$C + 2H_2 \xrightarrow{k_{g3}} CH_4$	$R_{g3} = a_v \frac{C_{H_2}}{\frac{1}{T_s k_{g3}} + \frac{1}{k_m}}$
combustione	17	$C + O_2 \xrightarrow{k_{c1}} CO_2$	$R_{c1} = a_v \frac{C_{O_2}}{\frac{1}{T_s k_{c1}} + \frac{1}{k_m}}$
	18	$CO + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{k_{c2}} CO_2$	$R_{c2} = k_{c2} C_{CO}^{0,5} C_{H_2O}^{0,5} C_{O_2}$
	19	$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \xrightarrow{k_{c3}} CO + 2H_2O$	$R_{c3} = k_{c3} C_{CH_4}^{0,7} C_{O_2}^{0,8}$
	20	$Tar + O_2 \xrightarrow{k_{t2}} CO$	$R_{t2} = k_{t2} C_{tb}^{0,5} C_{O_2}$
	21	$CO + H_2O \xrightarrow{k_{ws}} CO_2 + H_2$	$R_{ws} = k_{ws} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K_{ws}} \right)$

*Tab. 2 – Reazioni considerate per gassificazione e combustione
ed espressione delle velocità di reazione*

Nella tab. 3 sono invece riportati i valori reperiti in letteratura ed utilizzati per il calcolo delle velocità di reazione sopra riportate.

Processo		Reazione	A _i	Unità	E _i
					J/(mole K)
Essiccamento		1	5·10 ¹⁰	s ⁻¹	88·10 ³
Pirolisi	Biomassa	2	1,44·10 ⁴	s ⁻¹	88,6·10 ³
		3	4,13·10 ⁶	s ⁻¹	112,7·10 ³
		4	7,38·10 ⁵	s ⁻¹	106,5·10 ³
		5	1·10 ⁵	s ⁻¹	107,5·10 ³
		6	4,28·10 ⁶	s ⁻¹	107,5·10 ³
	Carbone	7	7,49·10 ⁹ 4,92·10 ³ 2,39	s ⁻¹	85,79·10 ³ 111,24·10 ³ 67,69·10 ³
		8	1,04·10 ⁴ 2,11·10 ³ 1,48	s ⁻¹	67,28·10 ³ 87,46·10 ³ 75,44·10 ³
		9	1,85 1,25·10 ⁶ 0,009	s ⁻¹	40·10 ³ 136·10 ³ 54·10 ³
		10	5·10 ⁻³ 7,5·10 ⁻¹ ---	s ⁻¹	22·10 ³ 80·10 ³ ---
		11	4,37·10 ⁵ 4,56·10 ² 4,14	s ⁻¹	85,79·10 ³ 85,79·10 ³ 85,79·10 ³
		12	2,5·10 ⁷ --- ---	s ⁻¹	85,79·10 ³ --- ---
		13	2·10 ¹¹	s ⁻¹	200·10 ³
		gassificazione		14	589
		15	589	m/(s·K)	222,81·10 ³
		16	0,589	m/(s·K)	222,81·10 ³
		17	2,3	m/(s·K)	92,28·10 ³
combustione		18	3,25·10 ⁷	m ³ /s·mole	125·10 ³
		19	4,68·10 ¹⁸	m ³ /(mole ^{0,6} s K)	167·10 ³
		20	9,2·10 ⁶	m ³ /(mole ^{0,5} s K)	80,23·10 ³
		21	2,28	m ³ /s·mole	1,5·10 ³

Tab. 3 - Dati utilizzati per il calcolo delle velocità di reazione

I valori del calore di reazione sono stati ricavati dalla letteratura o, quando questo non è stato possibile, sono stati calcolati a partire dalle entalpie di formazione dei reagenti e dei prodotti.

Un riassunto dei dati ottenuti è riportato nella tab. 4.

Processo	Reazione	ΔH _i	Unità di misura
Essiccamento	1	-2,44·10 ⁶	J /Kg
	2	-0,42·10 ⁶	J /Kg
Pirolisi	3	-0,42·10 ⁶	J /Kg
	4	-0,42·10 ⁶	J /Kg
	5	0,04·10 ⁶	J /Kg
	6	0,04·10 ⁶	J /Kg
	7	-0,17·10 ⁶	J /mole
Gassificazione	8	-0,13·10 ⁶	J /mole
	9	-0,075·10 ⁶	J /mole
	10	0,39·10 ⁶	J /mole
Combustione	11	0,283·10 ⁶	J /mole
	12	0,484·10 ⁶	J /mole
	13	0,559·10 ⁶	J /mole

Tab. 4 - Dati relativi alla variazione di entalpia per le singole reazioni

I calori specifici del gas sono stati calcolati attraverso una funzione della temperatura di tipo polinomiale secondo la relazione:

$$C_{p_i} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = a + bT[K] + cT[K]^2 + dT[K]^3$$

Il TAR è una miscela di diversi prodotti, per questo motivo è stato difficile trovare i parametri relativi. Nel calcolo del calore specifico, il TAR è stato assunto come essere costituito di solo fenolo.

Il char è stato assunto essere composto di solo carbonio.

Il calore specifico calcolato secondo la relazione riportata di seguito è quello di carbonio grafítico.

$$C_{p_{char}} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = a + bT[K] + \frac{c}{T[K]^2}$$

Nel caso della biomassa il valore, sempre in funzione della temperatura, è stato calcolato tramite una relazione suggerita dalla letteratura riguardante la pirolisi.

$$C_{p_{legno}} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = a + bT[K]$$

Il calore specifico dell'acqua contenuta all'interno del solido sotto forma di umidità è stato tenuto costante e pari a 4186 J/(Kg K).

I coefficienti utilizzati per la valutazione del calore specifico dei singoli componenti sono riportati in tab.5.

Componente	a _i	b _i	c _i	d _i
Biomassa (legno)	-953	3,87E+00	-	-
Char	932,43	9,13E-01	-4,08E+07	-
TAR	-377,3	6,30E+00	-5,08E-03	1,60E-06
CO	1102,5	-4,59E-01	9,96E-04	-4,50E-07
CO₂	450	1,67E+00	-1,27E-03	3,90E-07
H₂	13570	4,64E+00	-6,91E-03	3,80E-06
CH₄	1203,1	3,26E+00	7,84E-04	-7,10E-07
H₂O	1791,1	1,07E-01	5,86E-04	-2,00E-07
O₂	874,44	-1,00E-04	5,46E-04	-3,30E-07
N₂	1112,5	4,85E-01	9,57E-04	-4,20E-07

Tab. 5 - Dati utilizzati per il calcolo del calore specifico dei composti

Il calore specifico del gas necessario per la valutazione dei coefficienti di scambio è stato valutato alla temperatura di 800°C attraverso il calore specifico dei singoli componenti ed una composizione del gas di primo tentativo. Il valore così calcolato, pari a 1615 J/(Kg K), è stato tenuto costante per tutto il reattore per evitare un appesantimento dei calcoli.

Il valore della diffusività del gas è stato assunto costante lungo tutto il reattore ed è pari a 0,2·10⁻⁴ m²/s.

La viscosità cinematica è stata considerata costante lungo tutto il reattore ed è stata calcolata ad una temperatura di 800°C attraverso la seguente relazione e il valore così ottenuto è pari a 4,63·10⁻⁵ Pa·s.

$$\mathbf{m}_{gas} = 1,98 \times 10^{-5} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{\frac{2}{3}}$$

7. Metodo numerico di calcolo e file di input

Per risolvere il sistema di equazioni differenziali che costituisce il modello è stato sviluppato un programma di calcolo in linguaggio Fortran.

Il sistema di equazioni differenziali viene risolto attraverso il metodo delle differenze finite di tipo esplicito. I bilanci di materia e calore vengono risolti in maniera separata. Questo significa che partendo da un profilo iniziale vengono effettuate alcune iterazioni sulla composizione del gas e del solido. Raggiunta la convergenza per i bilanci di materia i profili di concentrazione vengono mantenuti costanti e si effettuano le iterazioni sui bilanci di temperatura sino al raggiungimento della convergenza. Il ciclo viene ripetuto sino al raggiungimento dello stato stazionario.

Il codice necessita di tre file di input, denominati “parametri dinamico”, “condizioni iniziali dinamico” e “dati dinamico”. In particolare il file “parametri dinamico” è un file di testo (.txt) che contiene i parametri operativi in ingresso al modello. I valori, come si può osservare di seguito, sono scritti in colonna. Di seguito è specificato l’elenco di tali parametri e le relative unità di misura.

n_c : numero composti

n_s : numero composti in fase solida

n_r : numero reazioni

n_{r_s} : numero reazioni in fase solida

z_r : lunghezza del reattore [m]

dz : passo lungo il reattore [m]

t_{max} : tempo massimo [s]

dt : passo temporale [s]

D : diametro reattore [m]

P_b : portata biomassa [kg/s]

dp_b : diametro particella biomassa [m]

P_c : portata carbone [kg/s]

dp_c : diametro particella carbone

RAC: rapporto aria/carbone

RVC: rapporto vapore/carbone

T_{vin}: temperatura vapore in ingresso al reattore [°C]

T_{ain}: temperatura aria in ingresso al reattore [°C]

ep: grado di vuoto

Come si può osservare tramite tale file si possono fissare sia parametri progettuali relativi al reattore (diametro, lunghezza e grado di vuoto), sia parametri operativi (rapporto aria/carbone, rapporto vapore/carbone, temperature di ingresso aria e vapore). E' possibile effettuare dei test considerando in alimentazione carbone, biomassa o una miscela dei due combustibili, impostando semplicemente le portate in gioco nel file stesso.

I venti composti/parametri considerati, di cui il modello fornisce gli andamenti lungo il reattore, sono i seguenti:

1. biomassa
2. umidità biomassa
3. umidità carbone
4. char
5. carbone
6. ceneri carbone
7. zolfo
8. tar da biomassa
9. ossido di carbonio (CO)
10. anidride carbonica (CO₂)
11. idrogeno (H₂)
12. metano (CH₄)
13. acqua (H₂O)
14. ossigeno (O₂)
15. tar da carbone
16. idrogeno solforato (H₂S)
17. solfuro di carbonile (COS)
18. carbondisolfuro (CS₂)
19. tiofene
20. azoto (N₂)

8. Test effettuati con il modello. Alimentazione con carbone

Alcuni test sul modello sono stati condotti considerando un'alimentazione costituita da solo carbone come combustibile e da una miscela di aria e vapore come agenti gassificanti. Nella tabella seguente è riportata l'analisi immediata del carbone considerato per i test eseguiti.

Fixed carbon	42,40
Volatili	35,10
Umidità	16,80
Ceneri	5,70

Tab. 6 - Analisi immediata del carbone utilizzato per i test eseguiti

Carbonio	77,50
Idrogeno	5,60
Azoto	1,20
Ossigeno	14,70
Zolfo	1,00

Tab. 7 - Analisi elementare del carbone utilizzato per i test eseguiti

Nella seguente tabella sono poi riportati altri parametri utilizzati per i test presentati in questo capitolo.

Lunghezza reattore [m]	2,00
Diametro reattore [m]	1,98
Portata carbone [kg/s]	0,284
Raggio particelle carbone [m]	0,00127
Portata aria [kg/s]	0,37
Portata vapore [kg/s]	0,0071
Rapporto aria/combustibile	1,3
Rapporto vapore/combustibile	0,25
Temperatura solido in ingresso [°C]	25
Temperatura vapore in ingresso [°C]	287
Temperatura aria in ingresso [°C]	287

Tab. 8 - Parametri utilizzati per i test eseguiti

I grafici che vengono presentati riportano l'andamento della concentrazione dei composti considerati lungo il reattore una volta raggiunto lo stazionario. Le concentrazioni dei composti solidi sono espresse in kg/m³ di reattore mentre quelle dei composti gassosi sono espresse in kg/m³ di gas.

La fig. 3 mostra il profilo di concentrazione del char lungo il reattore: si può osservare che è ben distinta la zona di pirolisi, nella quale si ha la formazione del char dal carbone fino a metà reattore; successivamente la concentrazione del char resta costante fino alla parte più inferiore del reattore dove il char subisce le reazioni di gassificazione e combustione. La zona di pirolisi è evidente anche nel grafico successivo (fig. 4) che riporta invece l'andamento della concentrazione del carbone lungo il reattore: il suo consumo è completo dopo un metro di altezza del letto.

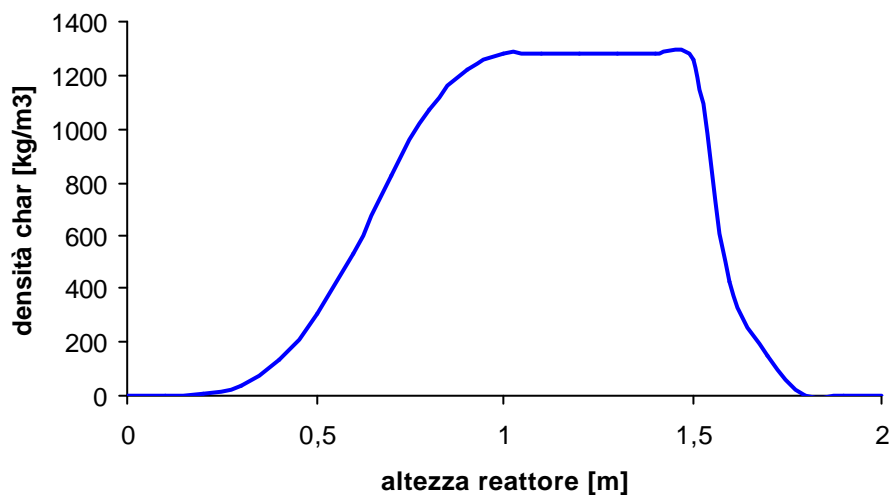


Fig. 3 – Profilo di concentrazione del char lungo il reattore

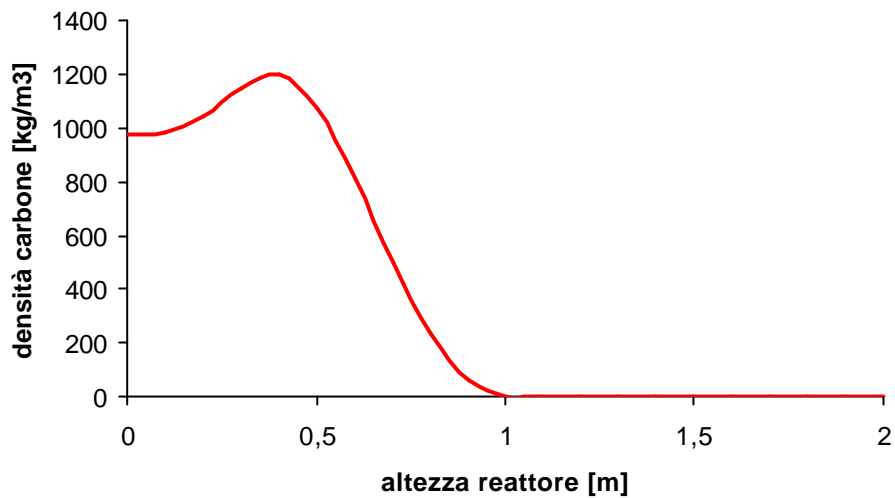


Fig. 4 – Profilo di concentrazione del carbone lungo il reattore

La fig. 5 evidenzia un confronto tra gli andamenti delle concentrazioni di char e carbone limitatamente alla prima parte del reattore (lunghezza pari a 1 m), quella nella quale avvengono le reazioni di pirolisi. Si può osservare come il consumo del carbone sia coerente con la formazione del char.

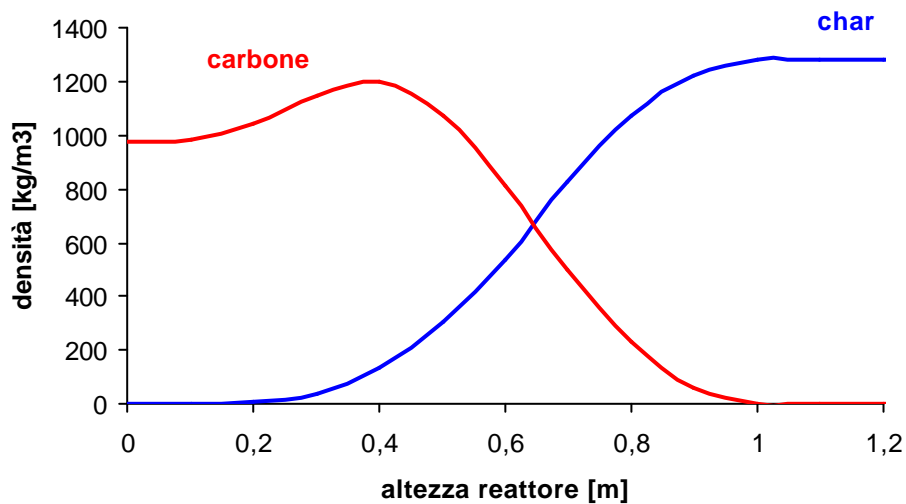


Fig. 5 – Profilo di concentrazione di char e carbone per la zona di pirolisi

La fig. 6 mostra invece la curva che esprime la variazione del contenuto di ceneri nel letto.

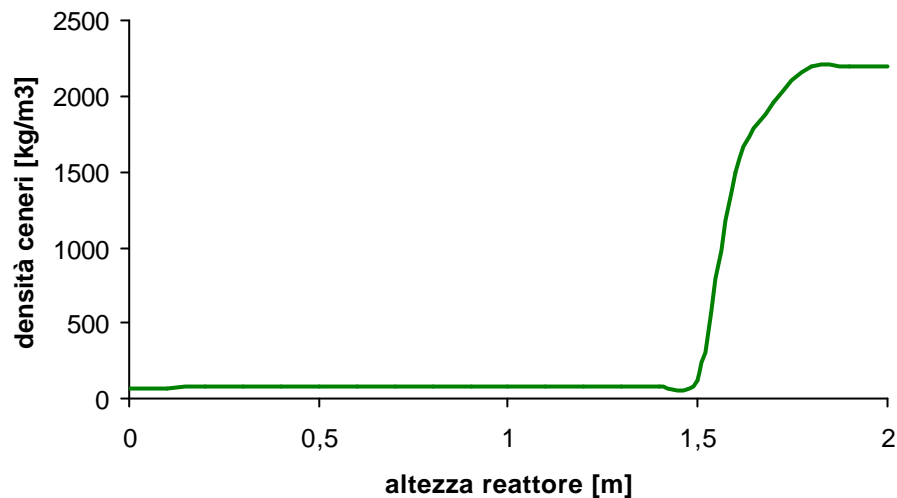


Fig. 6 – Profilo di concentrazione delle ceneri da carbone lungo il reattore

La concentrazione dell'ossido di carbonio lungo il reattore è mostrato in fig.7. Partendo dal basso del reattore si può osservare una rapida crescita del CO per effetto delle reazioni di gassificazione del char. Successivamente la concentrazione del CO cresce più lentamente per effetto della presenza della reazione di CO-shift che lo converte in anidride carbonica; nella zona di pirolisi la concentrazione di CO riprende a crescere per effetto delle reazioni di formazione dal gas a partire dal carbone. Andamento simile presenta l'anidride carbonica (fig. 8) che è presente nella parte bassa del reattore come prodotto della reazione di combustione del char e, andando verso la sommità del reattore, prima come prodotto della reazione di CO-shift e successivamente, nella zona di pirolisi, come prodotto che si ottiene dal carbone.

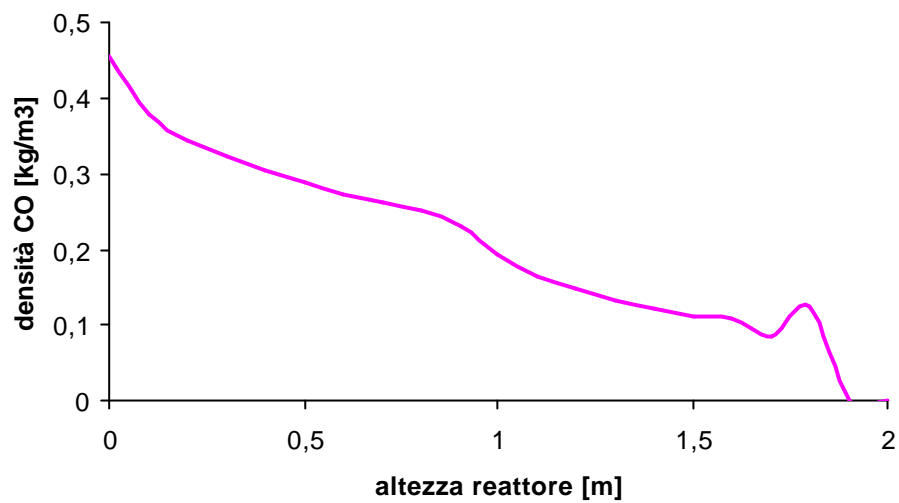


Fig. 7 – Profilo di concentrazione del CO lungo il reattore

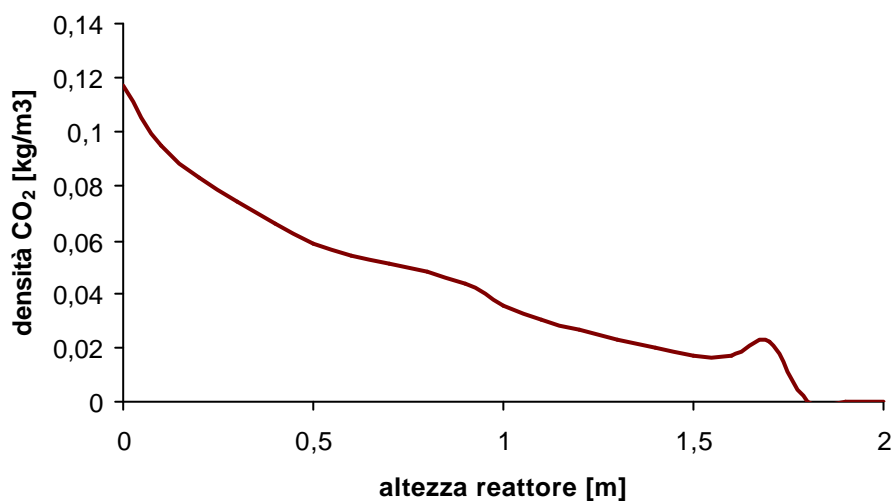


Fig. 8 – Profilo di concentrazione della CO₂ lungo il reattore

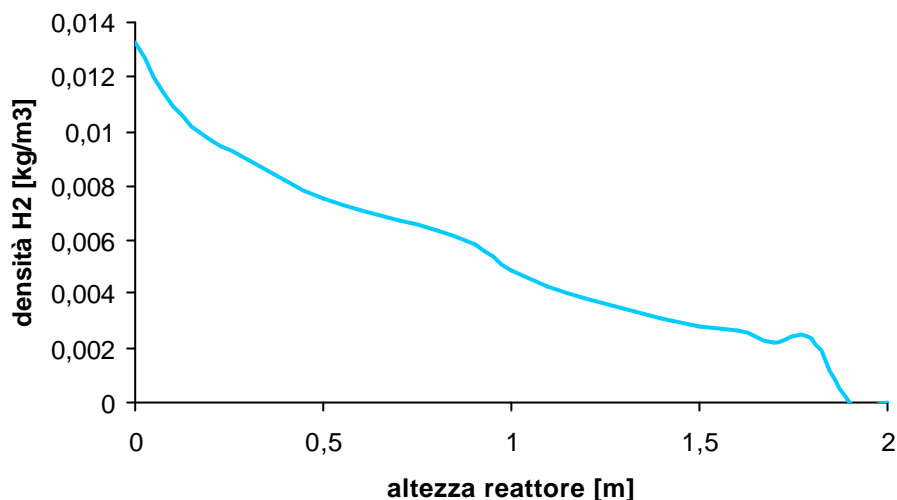


Fig. 9 – Profilo di concentrazione dell'H₂ lungo il reattore

La concentrazione dell'H₂O lungo il reattore è mostrata in fig. 10: partendo dalla parte bassa del reattore la concentrazione dell'acqua diminuisce rapidamente per effetto delle reazioni di gassificazione; successivamente, in corrispondenza della sommità del reattore, avviene il fenomeno dell'essiccamento (per un tratto pari a circa 0,5 m).

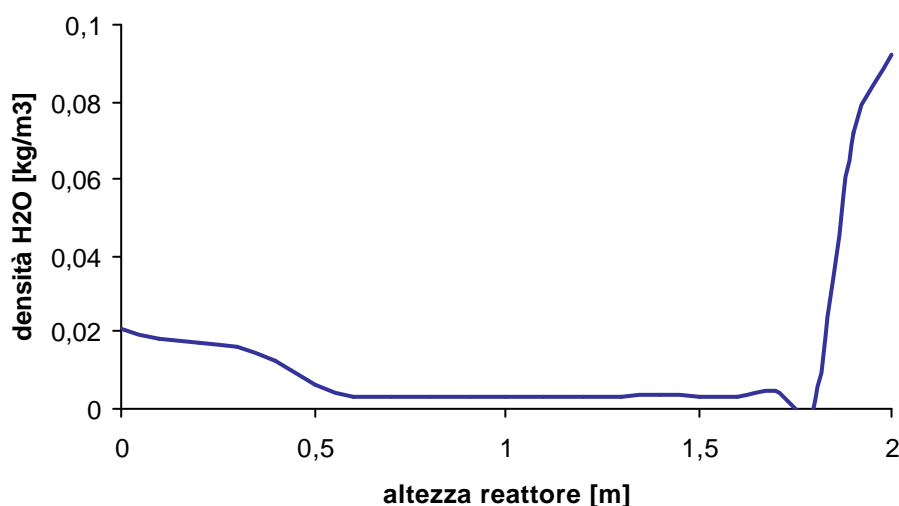


Fig. 10 – Profilo di concentrazione dell'H₂O lungo il reattore

Anche i profili di temperatura rispettivamente del solido (fig. 11) e del gas (fig. 12) lungo il reattore evidenziano in modo netto la distinzione tra le zone del reattore in cui avvengono le reazioni di combustione (la temperatura

partendo dal basso del reattore cresce in modo ripido), di gassificazione (tratto fino a metà reattore) e di pirolisi (parte alta del reattore).

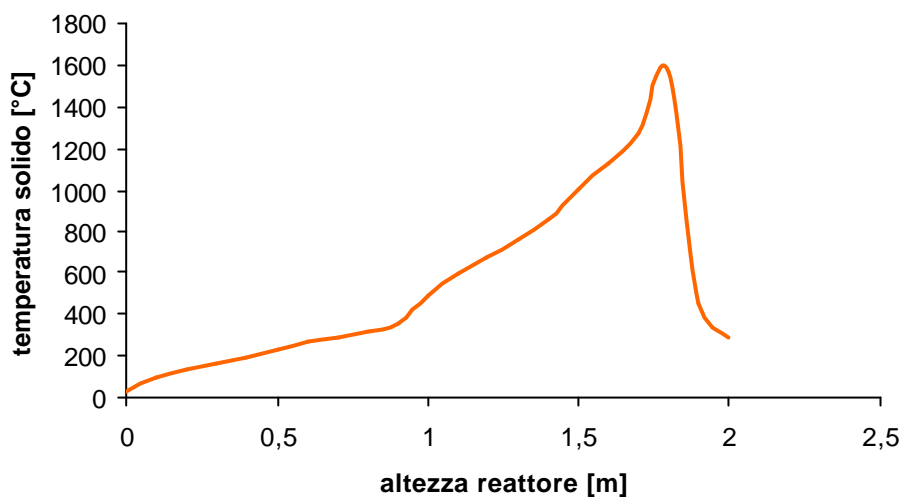


Fig. 11 – Profilo di temperatura del solido lungo il reattore

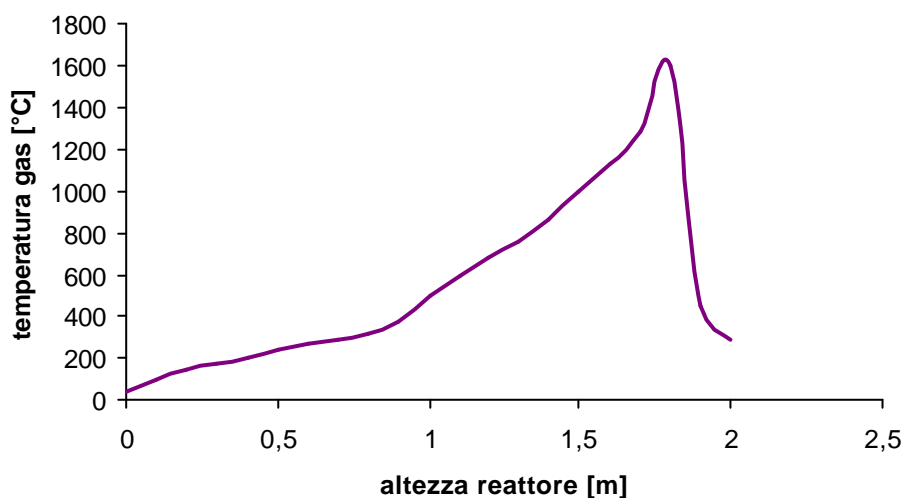


Fig. 12 – Profilo di temperatura del gas lungo il reattore

I successivi grafici mostrano i profili di alcuni composti al variare del rapporto vapore/carbone (0,25/0,4/0,6), mantenendo costante il rapporto aria/carbone al valore di 1,3. Dall'analisi delle figure si può osservare come i profili di concentrazione di char, carbone e ceneri mutano poco al variare del rapporto V/C. In particolare i grafici sono perfettamente sovrapponibili specie

per quanto riguarda la zona di pirolisi, mentre qualche differenza sostanziale si ha nelle zone di gassificazione e combustione in cui il diverso apporto di vapore influenza le relative reazioni.

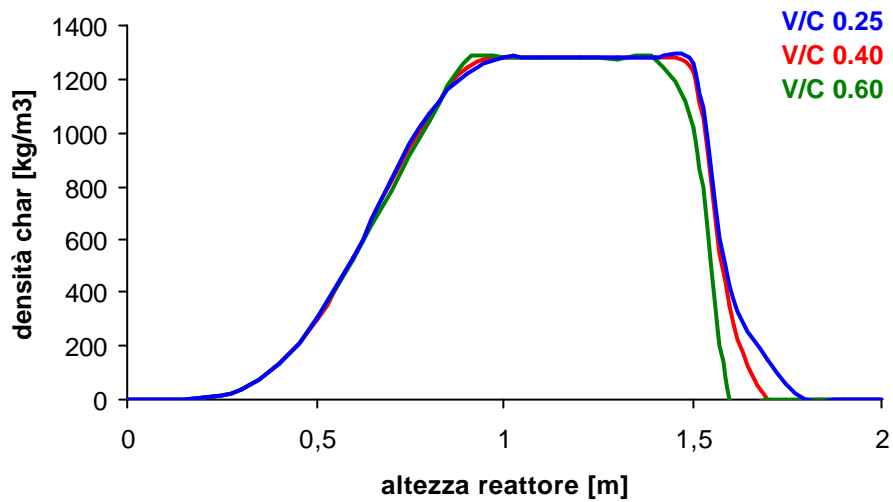


Fig. 13 – Profilo di concentrazione del char al variare del rapporto V/C

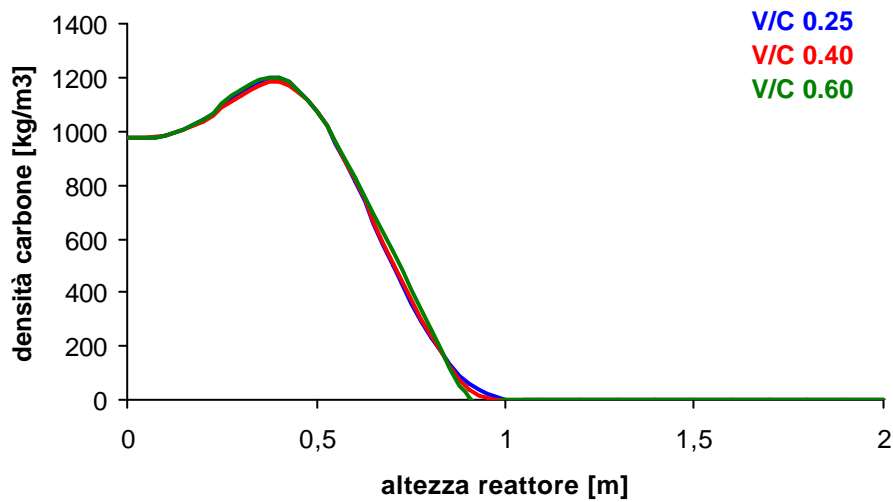


Fig. 14 – Profilo di concentrazione del carbone al variare del rapporto V/C

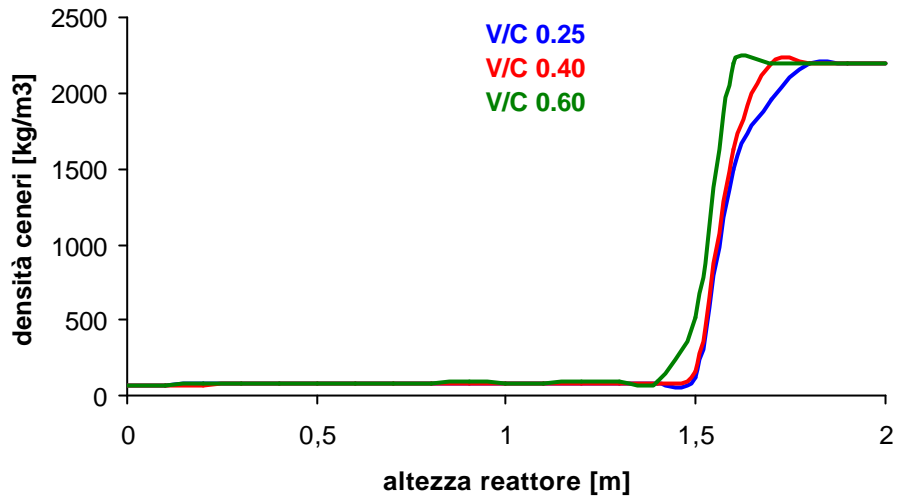


Fig. 15 – Profilo di concentrazione delle ceneri al variare del rapporto V/C

Il confronto degli andamenti dei gas (CO e CO₂) al variare del rapporto V/C evidenzia in modo più marcato l'influenza della reazione di CO-shift all'interno del reattore che sposta il rapporto tra reagenti e prodotti come si può osservare dalle figure 16 e 17.

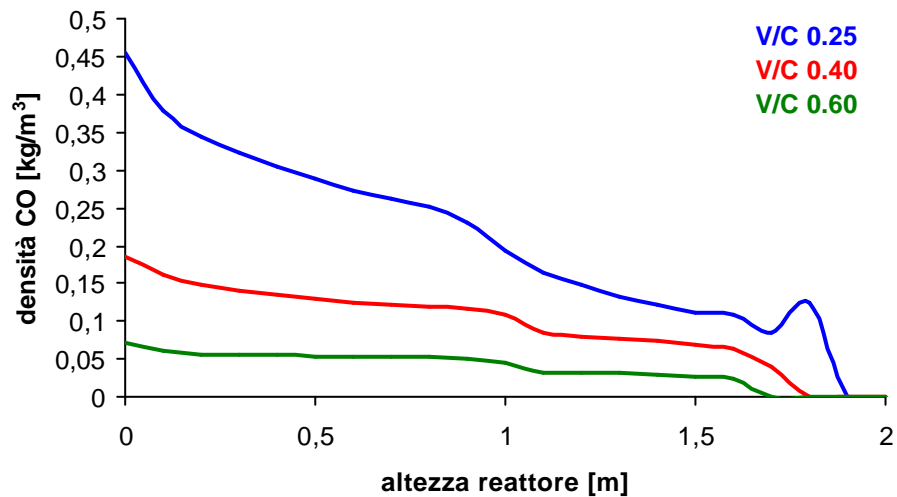


Fig. 16 – Profilo di concentrazione del CO al variare del rapporto V/C

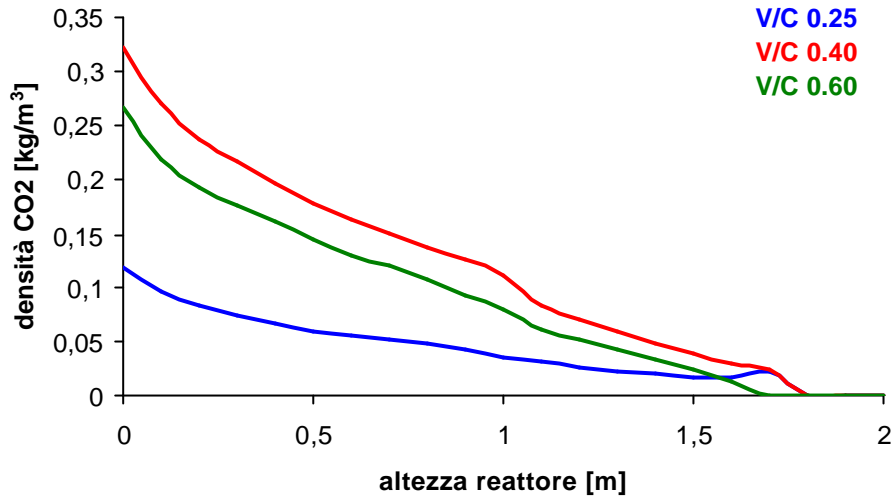


Fig. 17 – Profilo di concentrazione della CO₂ al variare del rapporto V/C

Le fig. 18 e 19 mostrano, infine, le variazioni degli andamenti della temperatura del solido e del gas al variare del rapporto V/C.

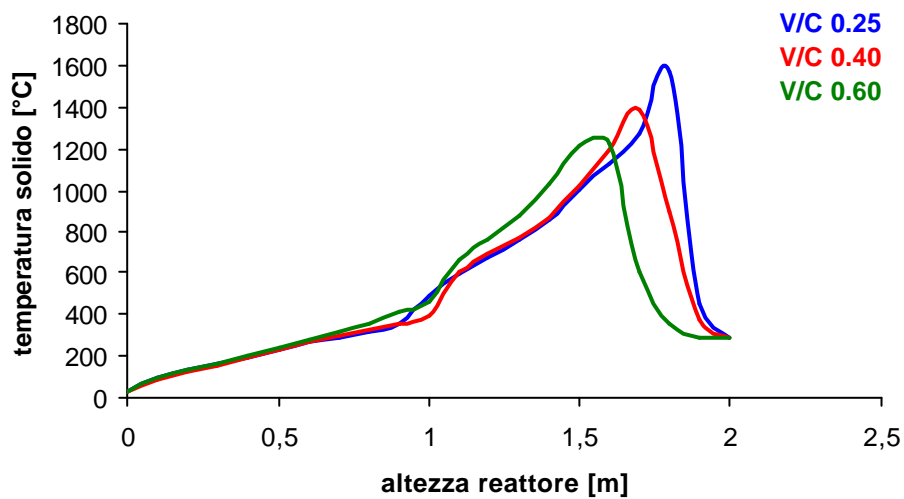


Fig. 18 – Profilo di temperatura del solido al variare del rapporto V/C

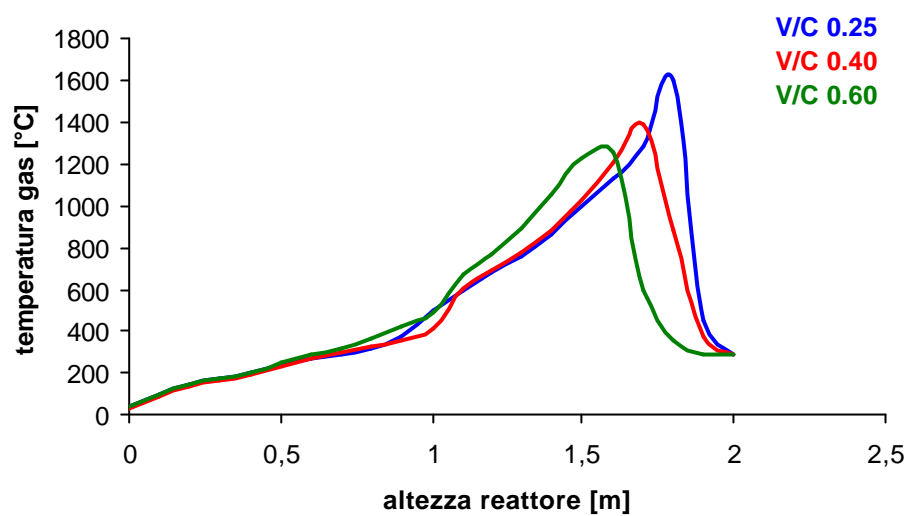


Fig. 19 – Profilo di temperatura del gas al variare del rapporto V/C

9. Test effettuati con il modello. Alimentazione con biomassa

Altri test sono stati eseguiti sul modello considerando un'alimentazione costituita da solo biomassa come combustibile e da una miscela di aria e vapore come agenti gassificanti. Per i test qui descritti è stata considerata una caratterizzazione standard di biomassa in termini di umidità, ceneri e volatili.

Nella seguente tabella sono poi riportati i parametri utilizzati per i test presentati in questo capitolo.

Lunghezza reattore [m]	2,00
Diametro reattore [m]	1,98
Portata biomassa [kg/s]	0,284
Raggio particelle carbone [m]	0,00127
Portata aria [kg/s]	0,37
Portata vapore [kg/s]	0,0057
Rapporto aria/combustibile	1,3
Rapporto vapore/combustibile	0,2
Temperatura solido in ingresso [°C]	25
Temperatura vapore in ingresso [°C]	287
Temperatura aria in ingresso [°C]	287

Tab. 9 - Parametri utilizzati per i test eseguiti

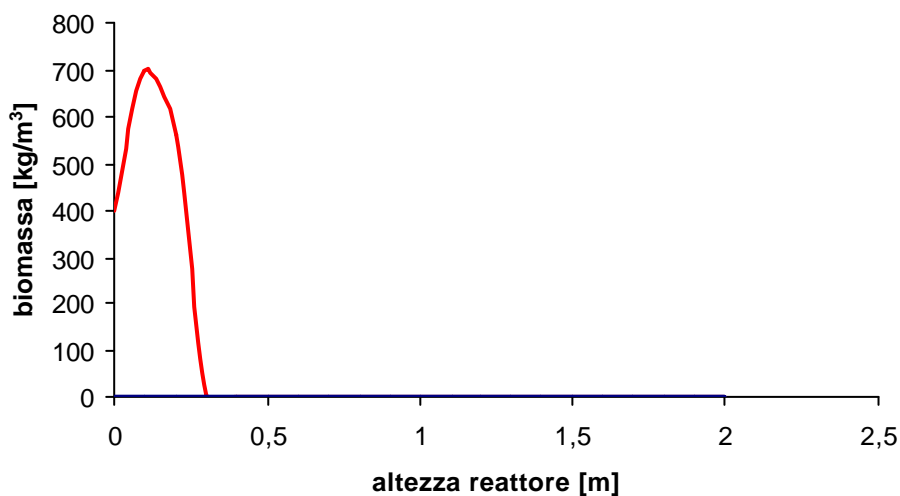


Fig. 20 – Profilo di concentrazione della biomassa lungo il reattore

Le figg. 20 e 21 mostrano gli andamenti dei profili di concentrazione di biomassa e ceneri lungo il letto. Nella parte superiore del reattore la biomassa viene presto convertita in char, composti volatili e TAR. La fig. 22 mostra per l'appunto la curva di formazione del TAR da biomassa: il gas si arricchisce, durante la pirolisi, di TAR.

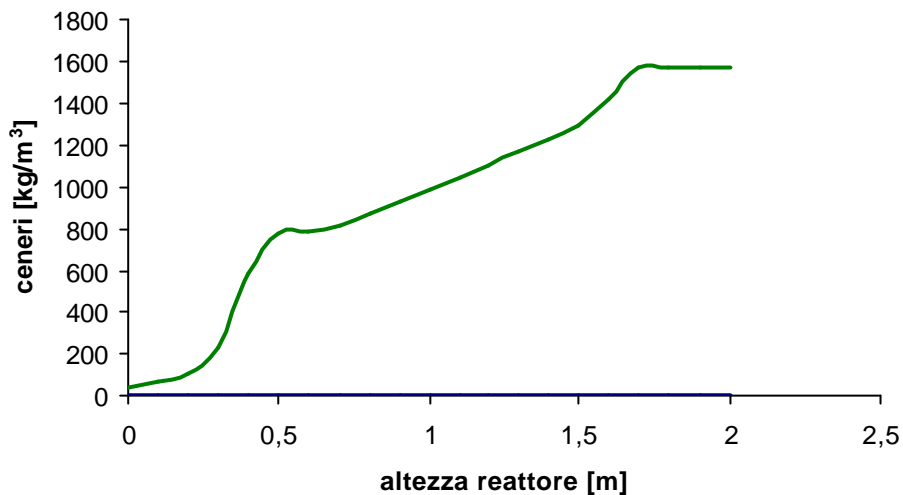


Fig. 21 – Profilo di concentrazione delle ceneri lungo il reattore

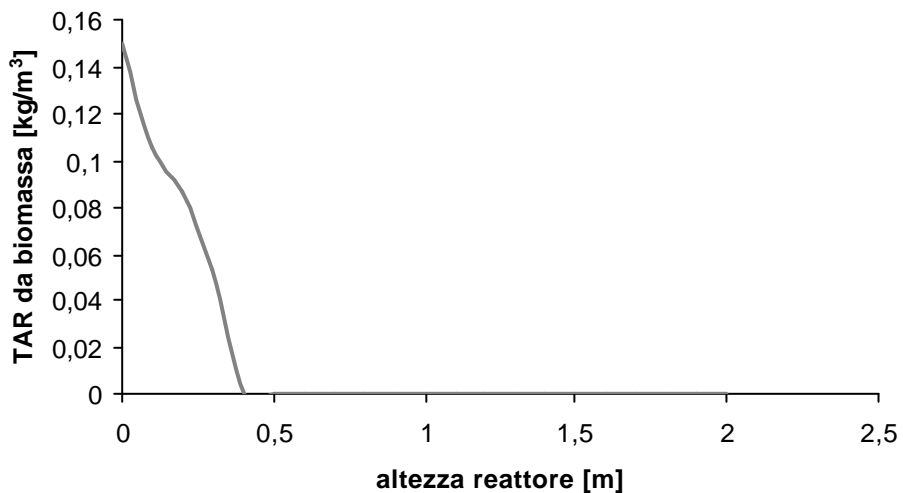


Fig. 22 – Profilo di concentrazione del TAR da biomassa lungo il reattore

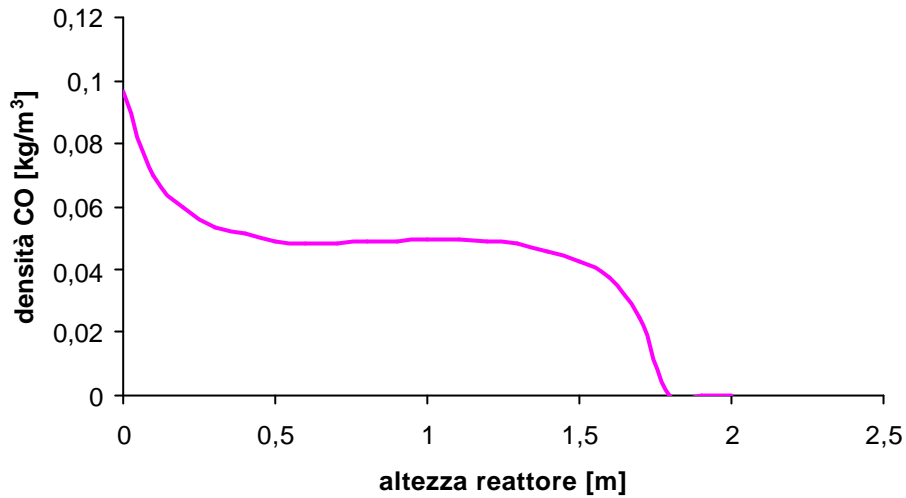


Fig. 23 – Profilo di concentrazione del CO lungo il reattore

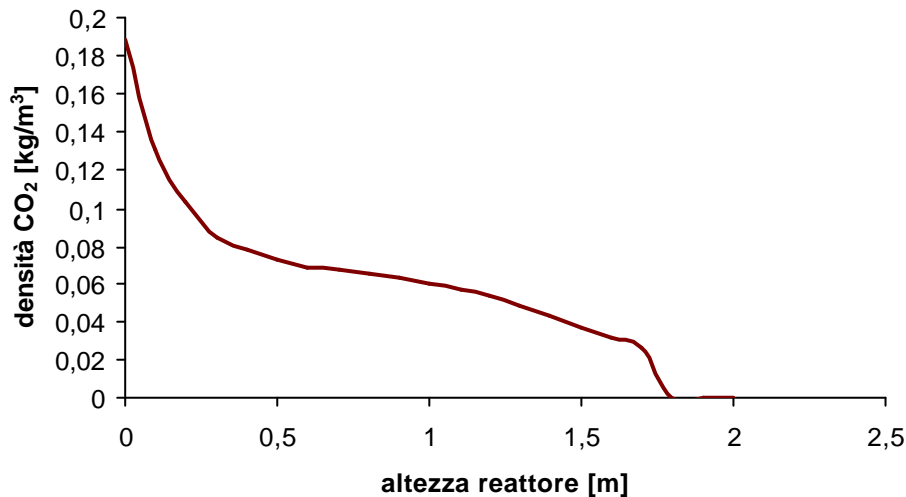


Fig. 24 – Profilo di concentrazione della CO₂ lungo il reattore

Le figure 23 e 24 riportano i profili di concentrazione di CO e CO₂ lungo il letto, mentre le due figure successive (25 e 26) mostrano gli andamenti delle temperature di solido e gas. Si può osservare che rispetto ai test condotti con il carbone sono maggiormente distinte le zone di essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione: in particolare è ben distinto il picco di temperatura, prossimo ai 1400 °C, relativo alla reazione di combustione.

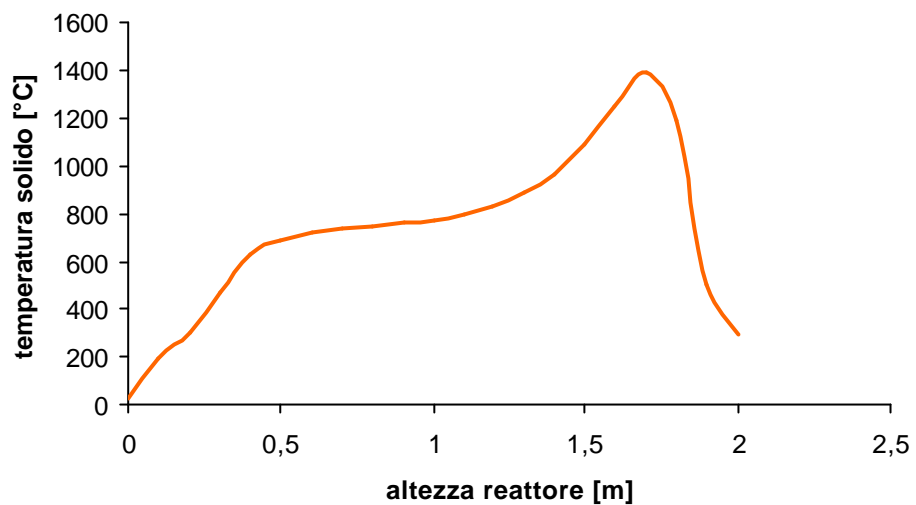


Fig. 25 – Profilo di temperatura del solido lungo il reattore

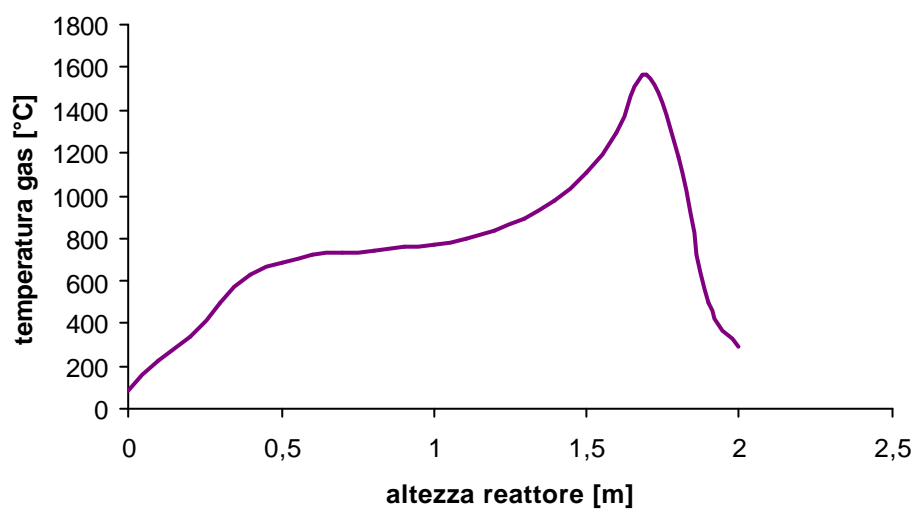


Fig. 26 – Profilo di temperatura del gas lungo il reattore

10. Test effettuati con il modello. Alimentazione con carbone e immissione di CO₂

Sul modello sono stati condotti degli ulteriori test con alimentazione costituita da carbone ma con un'alimentazione di agenti gassificanti costituita da una miscela di ossigeno e CO₂: per questo primo test, preliminarmente, si è considerata infatti un'alimentazione nella quale la CO₂ ha sostituito l'azoto presente nell'aria utilizzata nei test descritti nei due capitoli precedenti. Le caratteristiche del carbone e quelle operative sono analoghe a quelle presentate nelle tabelle 6, 7 e 8 del capitolo 8. Si noti, in particolare, che ci si è riferiti ad un rapporto aria/combustibile pari a 1,3 ma più propriamente si dovrebbe parlare di rapporto tra la portata della miscela gassificante (costituita da CO₂ e O₂) e la portata del carbone.

Analogamente a quanto fatto nei capitoli precedenti, vengono successivamente mostrati i grafici ottenuti con la simulazione condotta sul modello iniettando la CO₂ in luogo dell'azoto.

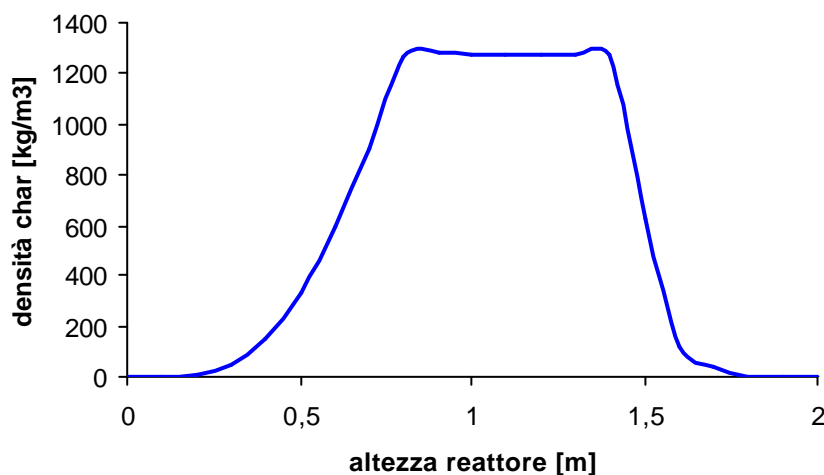


Fig. 27 – Profilo di concentrazione del char lungo il reattore

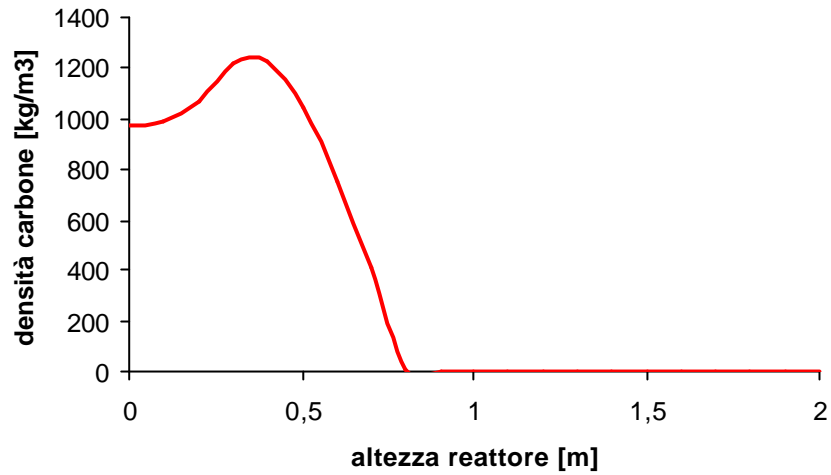


Fig. 28 – Profilo di concentrazione del carbone lungo il reattore

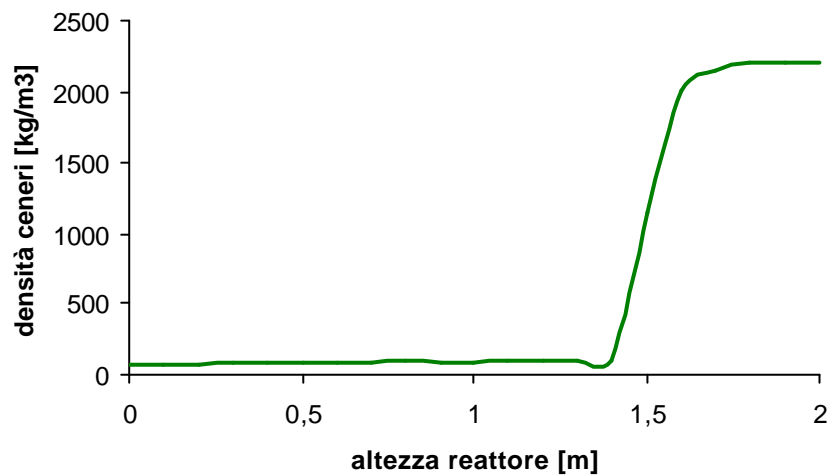


Fig. 29 – Profilo di concentrazione delle ceneri lungo il reattore

Le fig. 27, 28 e 29, che riportano i profili di concentrazione rispettivamente di char, carbone e ceneri lungo il letto, mostrano un andamento simile a quello ottenuto nel cap.8 per le prove condotte con aria: tale somiglianza sarà maggiormente chiara dal confronto delle curve che verrà presentato nel capitolo successivo.

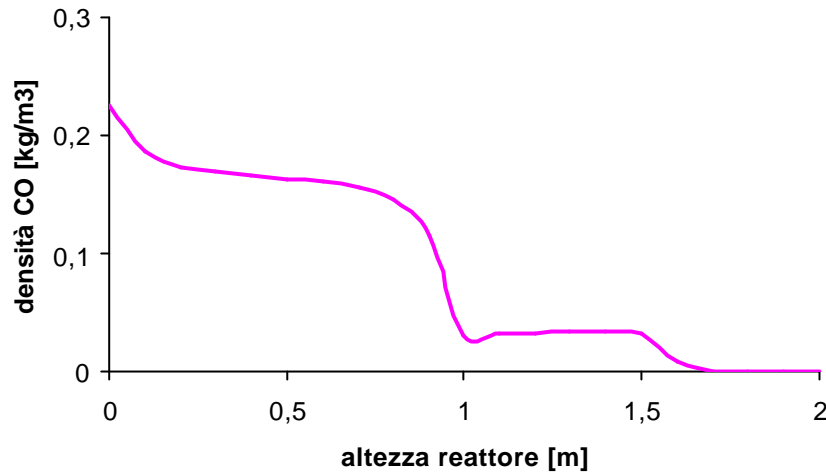


Fig. 30 – Profilo di concentrazione del CO lungo il reattore

Le fig. 30, 31 e 32 mostrano invece gli andamenti lungo il reattore di CO, CO₂ e H₂. I loro profili risentono dell'influenza della presenza della CO₂ nell'alimentazione e dunque dei diversi rapporti che si creano tra le reazioni di gassificazione, combustione e di CO-shift che avvengono nella parte inferiore del reattore.

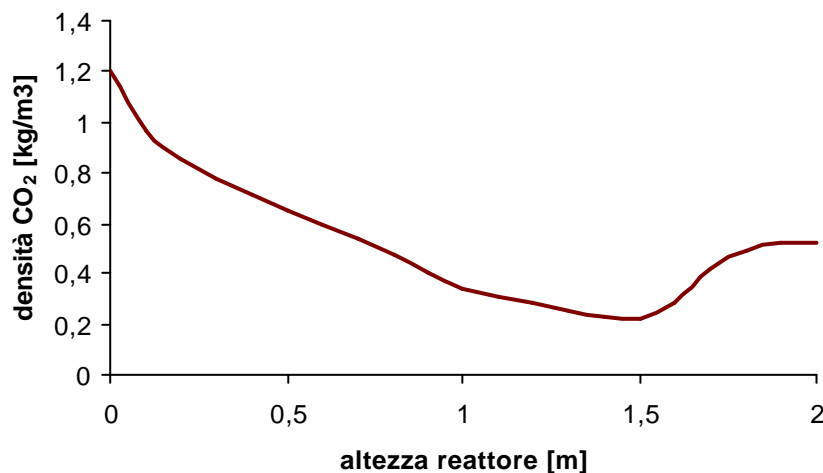


Fig. 31 – Profilo di concentrazione del CO₂ lungo il reattore

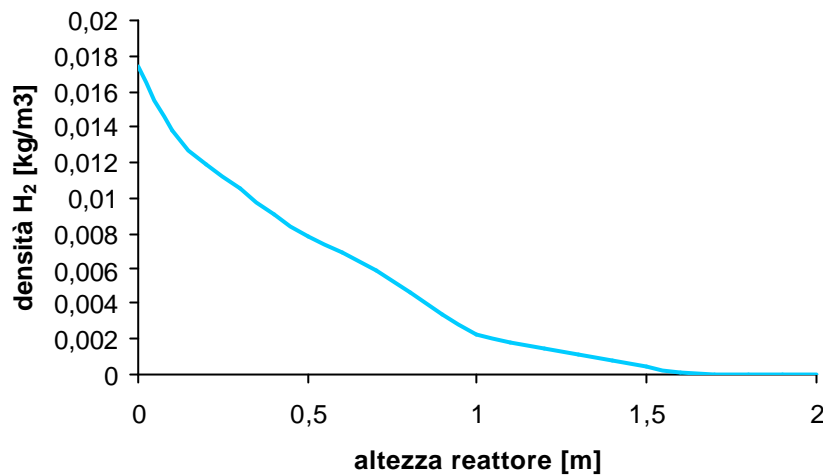


Fig. 32 – Profilo di concentrazione dell'H₂ lungo il reattore

Le fig. 33 e 34 mostrano, infine, gli andamenti dei profili di concentrazione di solido e gas nel reattore. Si può osservare come per entrambi i casi il picco di temperatura sia poco superiore ai 1000 °C, temperatura inferiore a quella raggiunta nelle prove con aria: tale aspetto verrà meglio evidenziato dal confronto di tali andamenti che verrà presentato nel capitolo successivo.

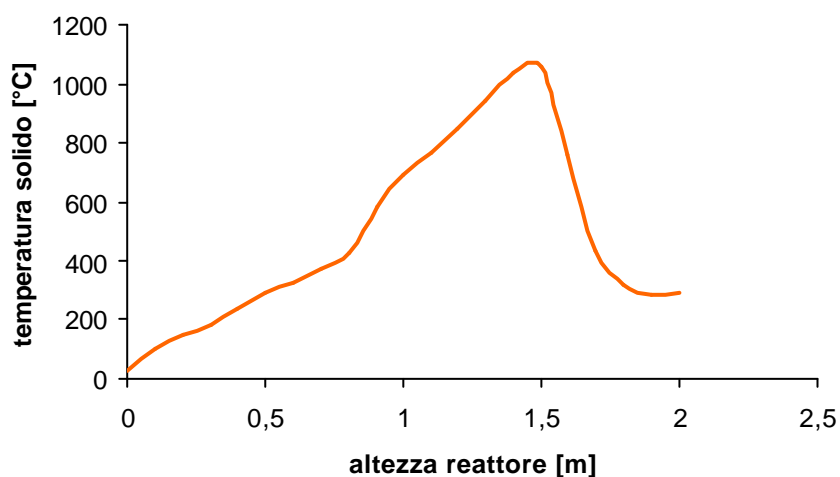


Fig. 33 – Profilo di concentrazione della temperatura del solido lungo il reattore

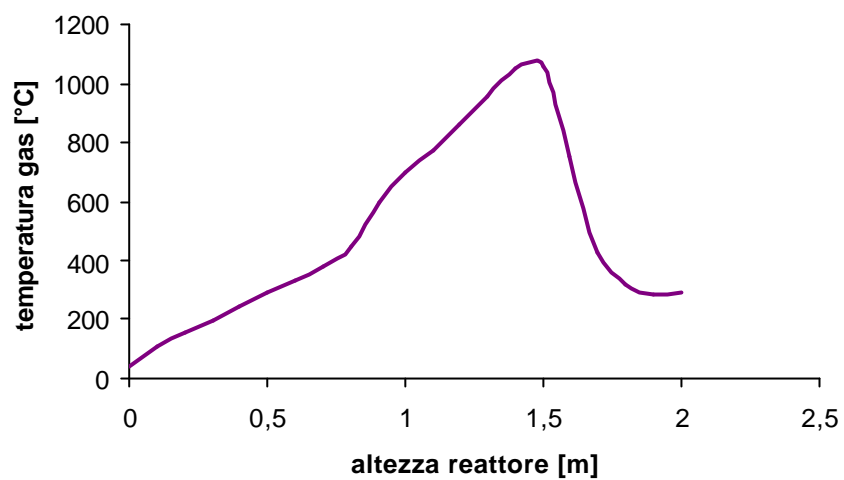


Fig. 34 – Profilo di concentrazione della temperatura del gas lungo il reattore

11. Confronto tra alimentazione con aria e CO₂

Nel presente capitolo vengono presentati i grafici di confronto tra i test effettuati con alimentazione con aria e con CO₂.

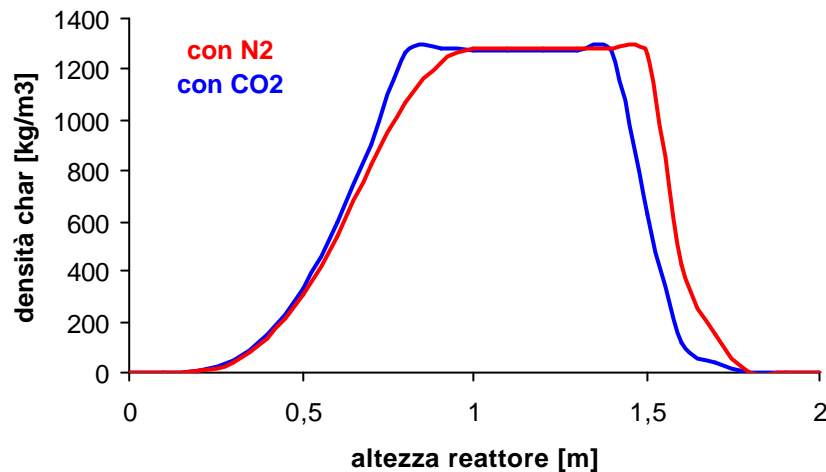


Fig. 35 – Confronto tra profili di concentrazione del char per le simulazioni condotte con aria e CO₂

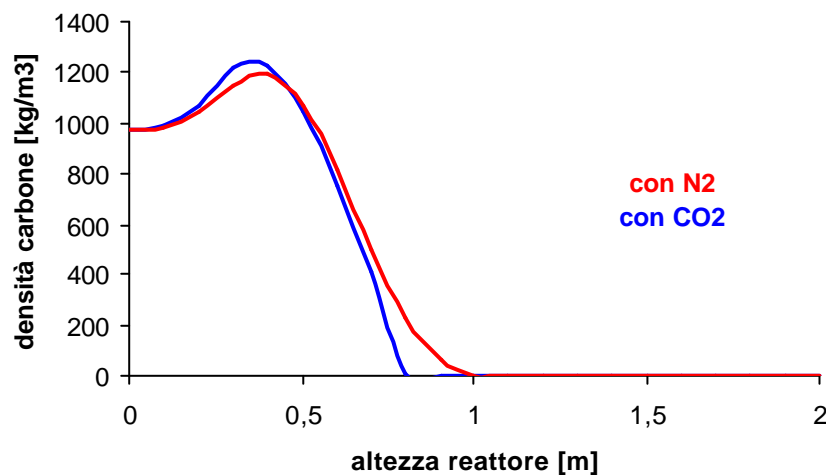


Fig. 36 – Confronto tra profili di concentrazione del carbone per le simulazioni condotte con aria e CO₂

Le fig. 35, 36 e 37 mostrano il confronto tra i profili del char, del carbone e delle ceneri per le due simulazioni eseguite. Si può osservare che tali profili variano poco nei due casi: le differenze tra un profilo e l'altro, per ciascuno

dei prodotti considerati, sono minime e i grafici sono pressoché sovrapponibili.

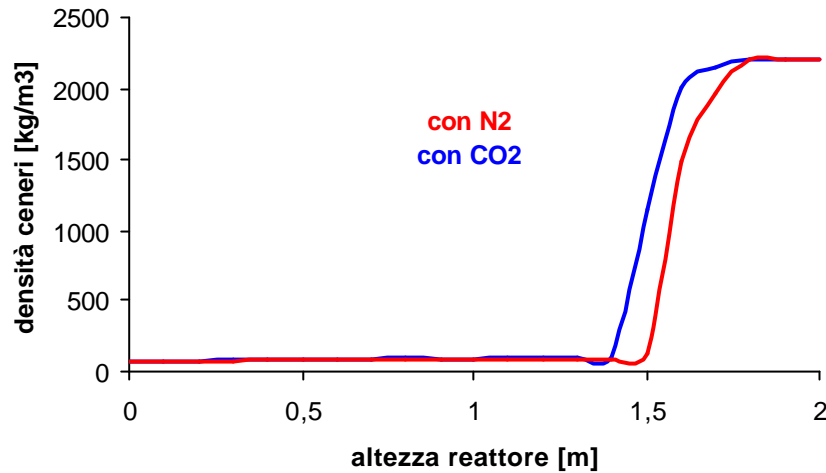


Fig. 37 – Confronto tra profili di concentrazione delle ceneri per le simulazioni condotte con aria e CO₂

La fig. 38 mostra i profili di concentrazione del CO per le due simulazioni effettuate. Il profilo ottenuto in presenza di CO₂ è differente da quello che si ha effettuando la gassificazione con aria: come precedentemente detto ciò dipende da come la presenza della CO₂ influenza le reazioni di gassificazione e combustione: la temperatura all'interno del reattore è più bassa rispetto al caso in cui la gassificazione viene effettuata con aria: temperature più basse significano reazioni più lente e dunque minore formazione di prodotti. Inoltre avendo più CO₂, la reazione di gassificazione è favorita ed è più veloce: essendo questa reazione endotermica, sfrutta il calore della reazione di combustione del char (picco di temperatura più basso) e in generale si può dire che nel processo in presenza di CO₂ l'endotermicità della reazione di gassificazione contrasta in qualche modo l'esotermicità della combustione e dunque, come detto, il processo avviene a temperature più basse. Tale aspetto è chiarito ulteriormente dal confronto dei profili di temperatura delle figg. 41 e 42 in cui si vede come il picco di temperatura nel caso di gassificazione con aria è molto più pronunciato rispetto al caso di gassificazione con CO₂.

Più in generale si può affermare che la presenza della CO₂ nell'alimentazione modifica tutta una serie di equilibri sulle reazioni e influenza le condizioni operative (temperatura) a cui avvengono le reazioni, determinando una differente composizione del gas in uscita rispetto al caso in cui la gassificazione è compiuta con aria. La sperimentazione prevista sull'impianto per l'attività B2 del progetto permetterà di studiare meglio gli effetti della presenza della CO₂ nell'alimentazione del gassificatore.

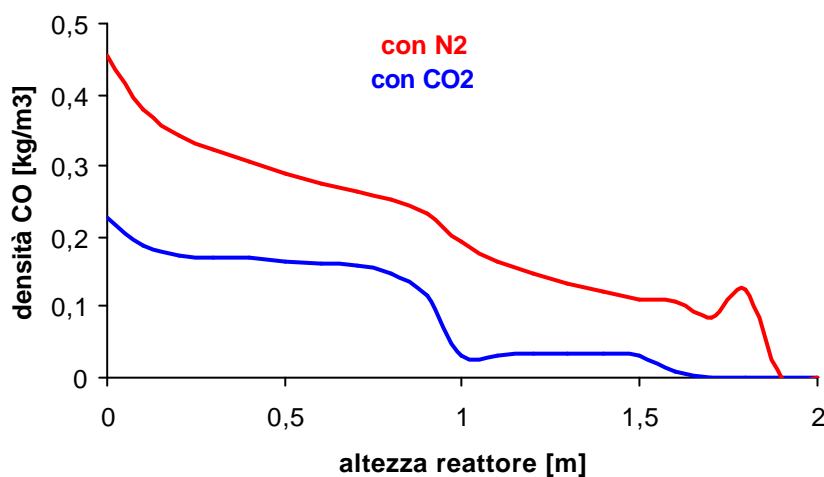


Fig. 38 – Confronto tra profili di concentrazione del CO per le simulazioni condotte con aria e CO₂

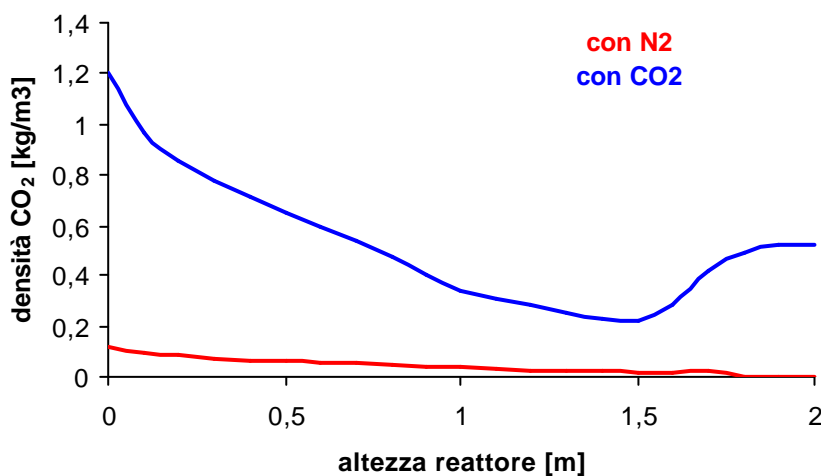


Fig. 39 – Confronto tra profili di concentrazione della CO₂ per le simulazioni condotte con aria e CO₂

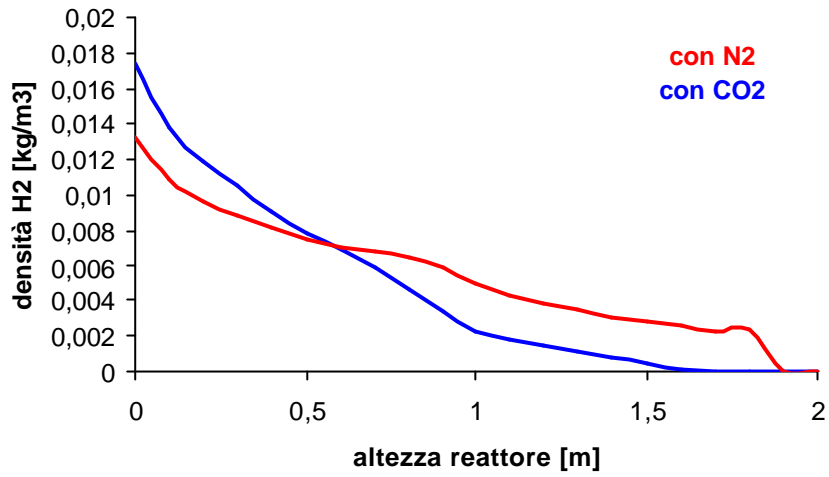


Fig. 40 – Confronto tra profili di concentrazione dell'H₂ per le simulazioni condotte con aria e CO₂

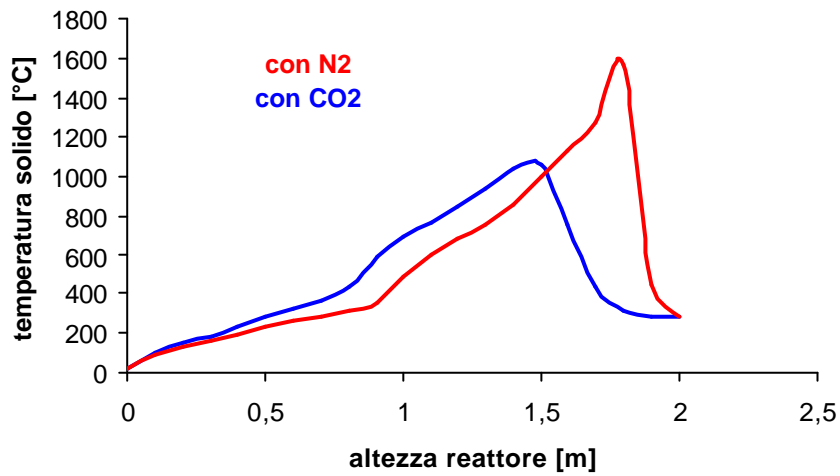


Fig. 41 – Confronto tra profili di temperatura del solido per le simulazioni condotte con aria e CO₂

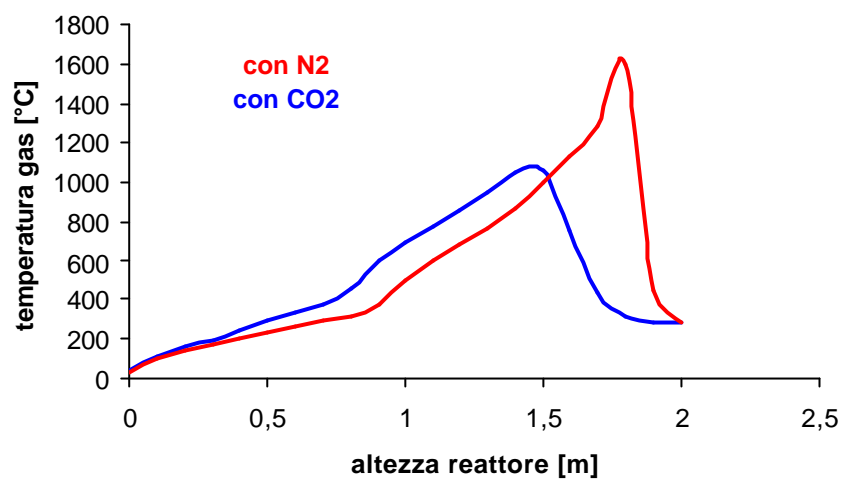


Fig. 42 – Confronto tra profili di temperatura del gas per le simulazioni condotte con aria e CO₂

12. Test sul modello con dimensioni del reattore prossime al gassificatore da laboratorio

Ulteriori test sul modello sono stati condotti considerando un reattore con dimensioni prossime a quelle del gassificatore da laboratorio dell'impianto sperimentale Sotacarbo. In particolare sono di seguito riportate le condizioni operative utilizzate per tali test.

Lunghezza reattore [m]	1,7
Diametro reattore [m]	0,5
Portata carbone [kg/s]	0,006
Raggio particelle carbone [m]	0,00127
Portata aria [kg/s]	0,0084
Portata vapore [kg/s]	0,0012
Rapporto aria/combustibile	1,4
Rapporto vapore/combustibile	0,2
Temperatura solido in ingresso [°C]	25
Temperatura vapore in ingresso [°C]	287
Temperatura aria in ingresso [°C]	287

Tab. 10 - Parametri utilizzati per i test eseguiti

La fig. 43 mostra il profilo di concentrazione del char lungo il reattore: si può osservare che è ben distinta la zona di pirolisi, della lunghezza di circa 0,5 m, nella quale si ha la formazione del char dal carbone. Tale andamento è infatti confermato dalla fig. 44 che mostra invece la curva di consumo del carbone che poco oltre 0,5 m di reattore (partendo dalla sommità) è completamente convertito in char, gas e tar.

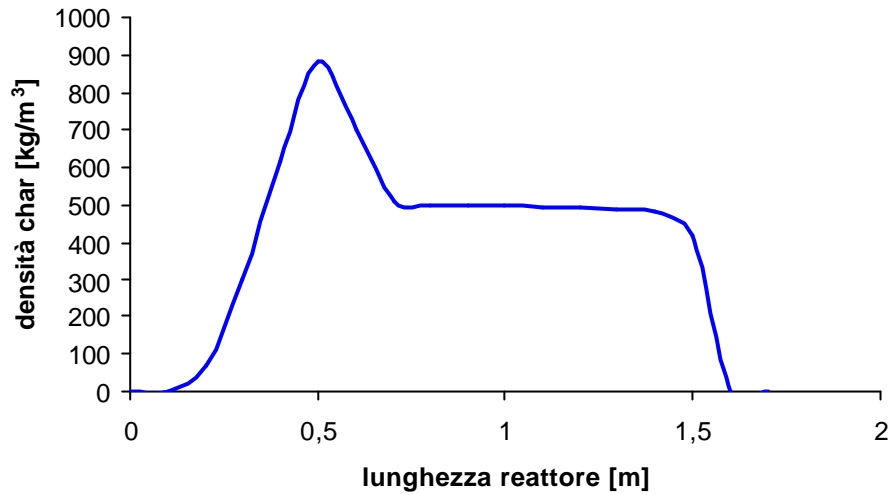


Fig. 43 – Profilo di concentrazione del char lungo il reattore

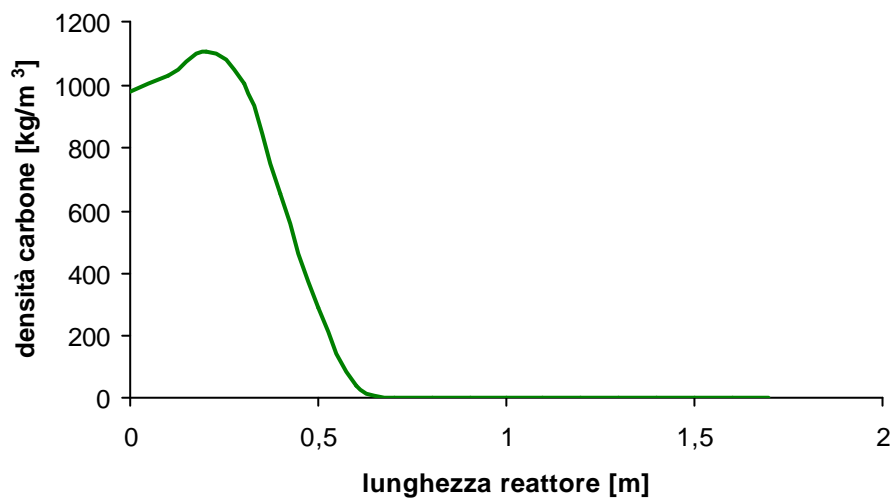


Fig. 44 – Profilo di concentrazione del carbone lungo il reattore

Anche la fig. 45 è in linea con i grafici precedenti: la curva che esprime la variazione di ceneri nel letto è coerente con quella di consumo del char.

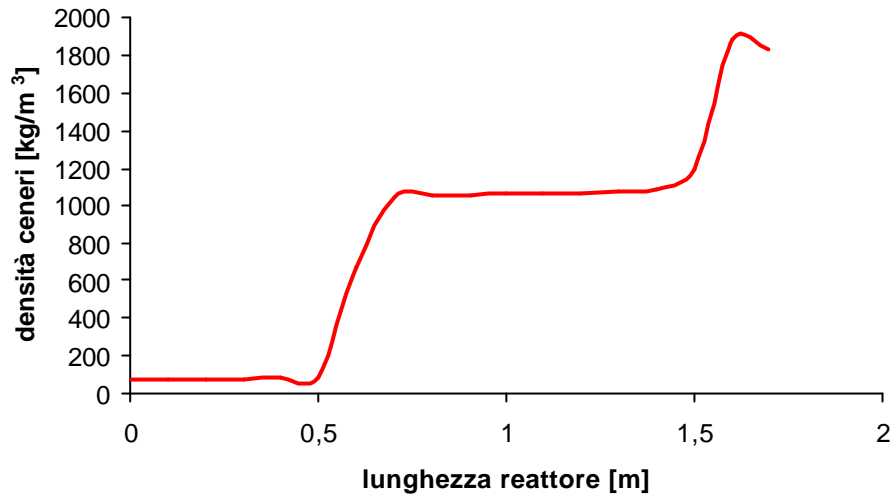


Fig. 45 – Profilo di concentrazione delle ceneri da carbone lungo il reattore

Le fig. 46, 47 e 48 mostrano gli andamenti delle concentrazioni di CO, CO₂ e H₂ lungo il reattore.

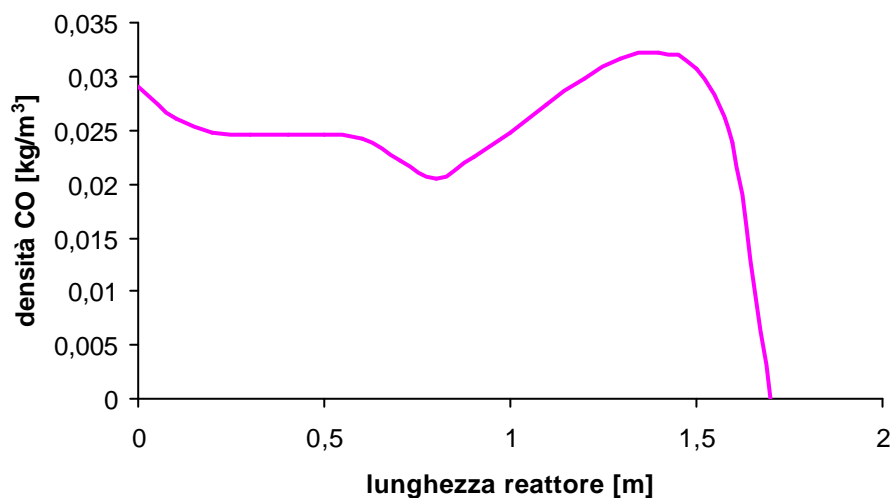


Fig. 46 – Profilo di concentrazione del CO lungo il reattore

Le curve che esprimono la concentrazione di CO, CO₂ e H₂ lungo il reattore dipendono dagli equilibri che si creano tra le varie reazioni di gassificazione e di combustione, in cui tali composti sono coinvolti. Si può osservare che partendo dal basso del reattore la CO₂ cresce in modo regolare mentre il CO raggiunge dapprima un valore massimo per poi essere

consumato sempre nella zona del reattore in cui avvengono le reazioni di combustione e di gassificazione, oltre che la reazione di CO-shift.

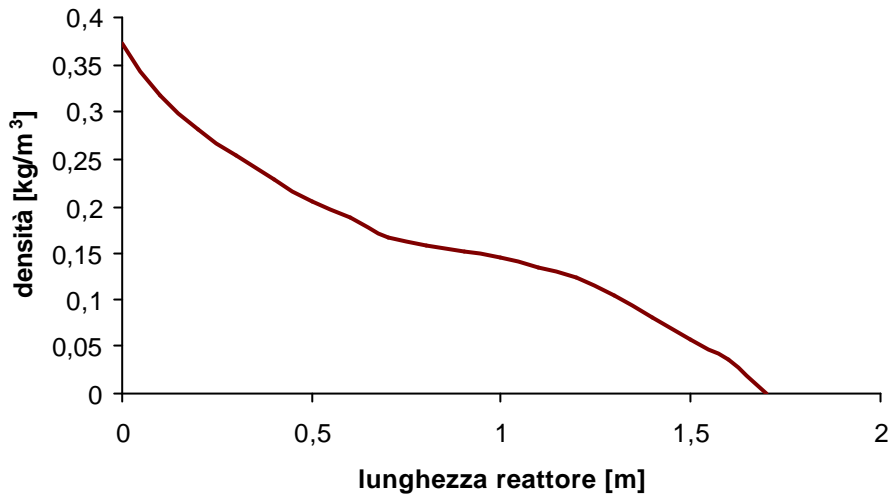


Fig. 47 – Profilo di concentrazione della CO₂ lungo il reattore



Fig. 48 – Profilo di concentrazione dell'H₂ lungo il reattore

La concentrazione dell'H₂O lungo il reattore è mostrata invece in fig. 49.

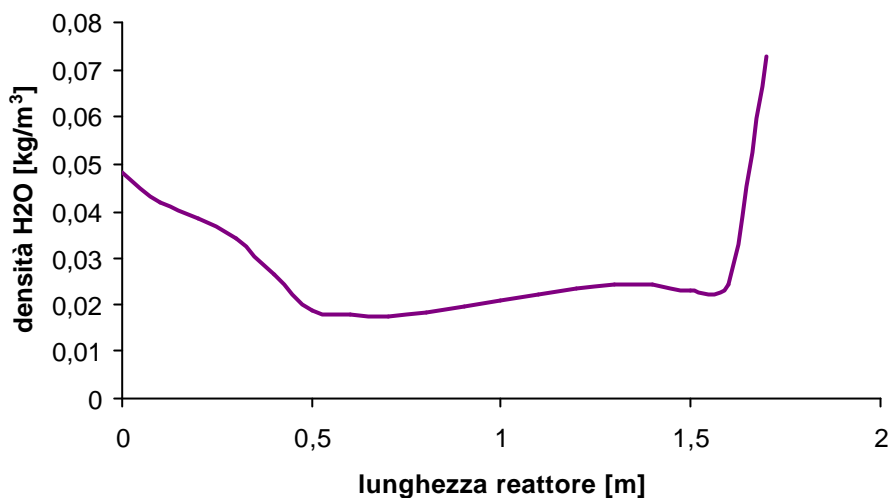


Fig. 49 – Profilo di concentrazione dell'H₂O lungo il reattore

Anche i profili di temperatura rispettivamente del solido (fig. 50) e del gas (fig. 51) lungo il reattore evidenziano in modo netto la distinzione tra le zone del reattore in cui avvengono le reazioni di combustione (la temperatura partendo dal basso del reattore cresce in modo ripido fino a quasi 1200 °C), di gassificazione (temperatura tra i 400 e i 1200 °C) e di pirolisi (parte alta del reattore).

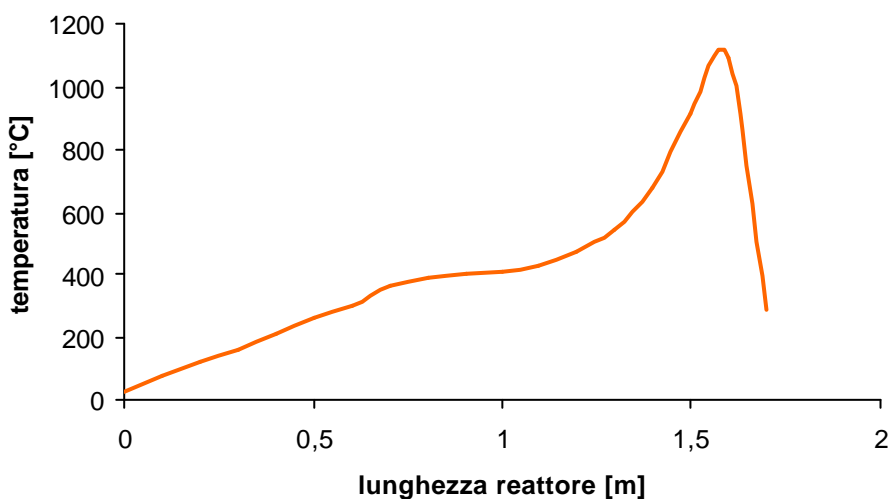


Fig. 50 – Profilo di temperatura del solido lungo il reattore

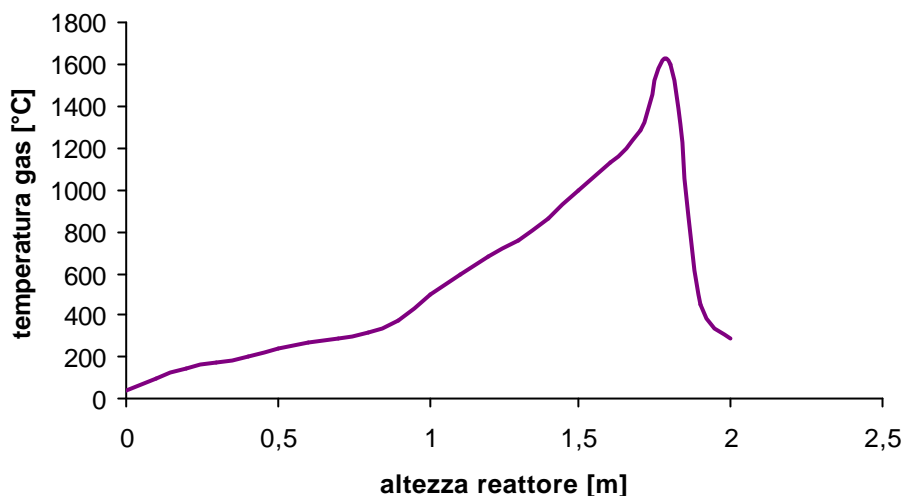


Fig. 51 – Profilo di temperatura del gas lungo il reattore

Le figure che seguono mostrano alcuni confronti tra i risultati ottenuti effettuando in un caso la gassificazione con aria (azoto e ossigeno) e nell'altro con la CO₂, analogamente a quanto fatto e presentato nel cap. 11.

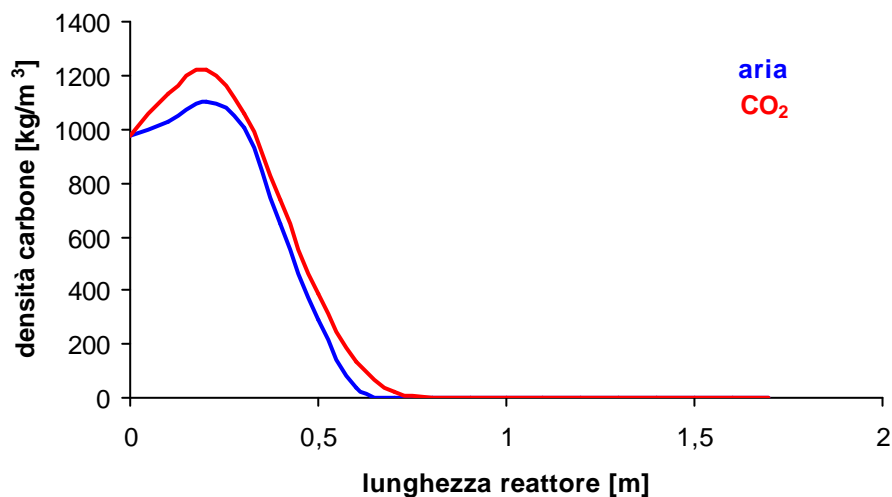


Fig. 52 – Confronto tra profili di concentrazione del carbone per le simulazioni condotte con aria e CO₂

La fig. 52 mostra il confronto tra gli andamenti dei profili di concentrazione del carbone nei due diversi casi: si può osservare come i profili sono simili e in entrambi i casi il carbone viene convertito in char, tar e

gas in una sezione del reattore della lunghezza di circa 0,7 m, partendo dalla sommità.

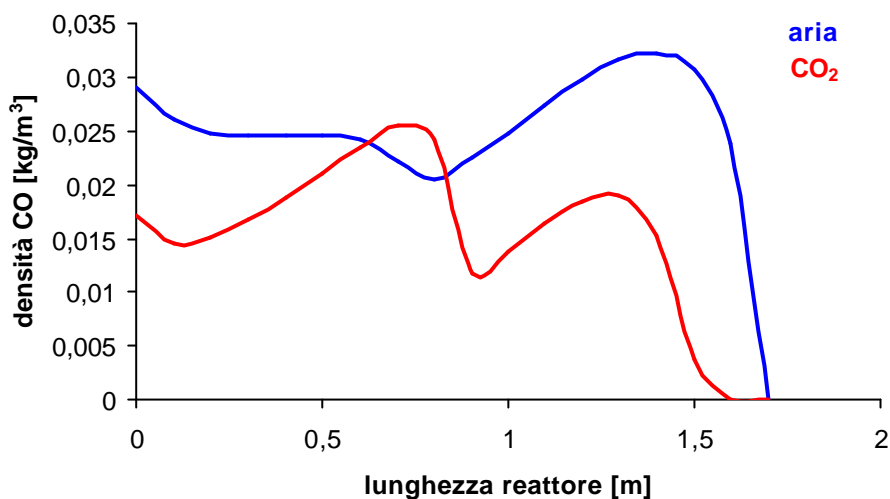


Fig. 53 – Confronto tra profili di concentrazione della CO per le simulazioni condotte con aria e CO₂

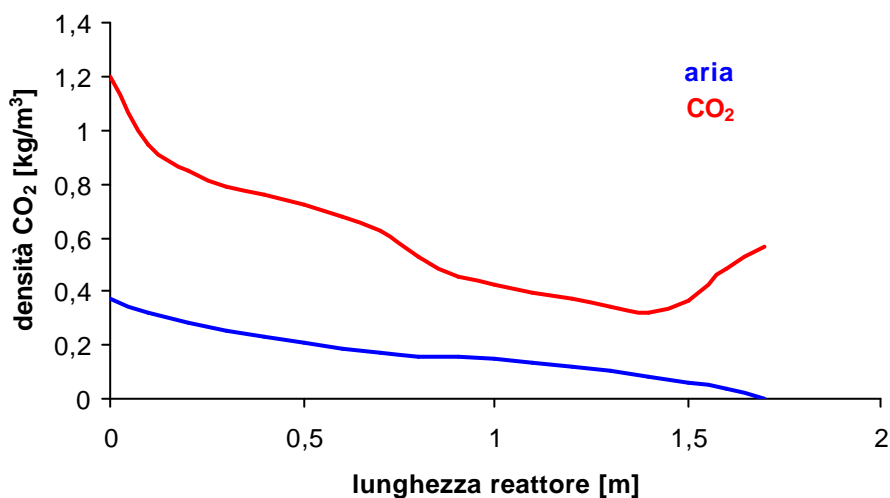


Fig. 54 – Confronto tra profili di concentrazione della CO₂ per le simulazioni condotte con aria e CO₂

Il confronto tra i profili di concentrazione di CO e CO₂ sono presentati nelle figg. 53 e 54: gli andamenti risentono dei diversi equilibri che si creano tra le varie reazioni di gassificazione e combustione che coinvolgono la CO e la CO₂. Il gas in uscita contiene, così come osservato anche nelle prove presentate nel cap. 10, un elevato contenuto di CO₂ e un basso contenuto di

CO. Non varia in modo consistente la concentrazione dell'idrogeno nei due casi, così come si osserva dalla fig. 55.

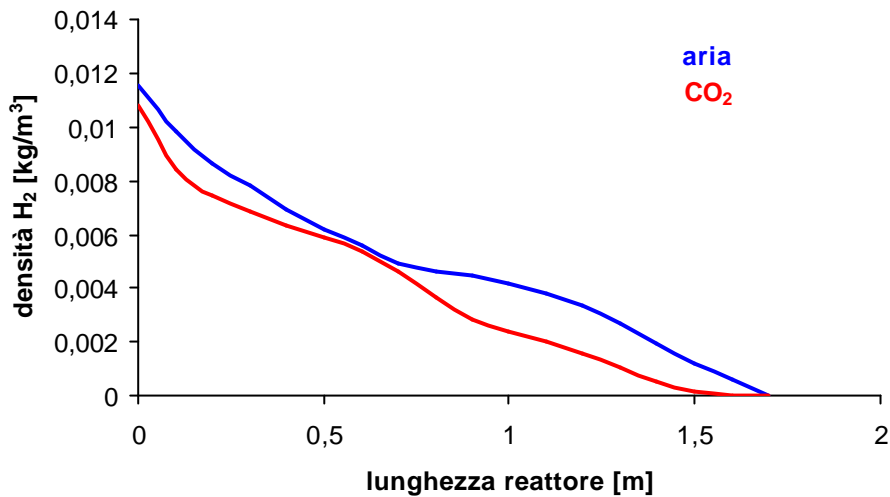


Fig. 55 – Confronto tra profili di concentrazione dell'idrogeno per le simulazioni condotte con aria e CO₂

Le fig. 56 e 57 mostrano infine gli andamenti delle temperature lungo il reattore: come già osservato nel cap. 10, le temperature nel caso della gassificazione con CO₂ sono più basse: il picco di temperatura non raggiunge gli 800 °C e questo influenza le reazioni di gassificazione vere e proprie.

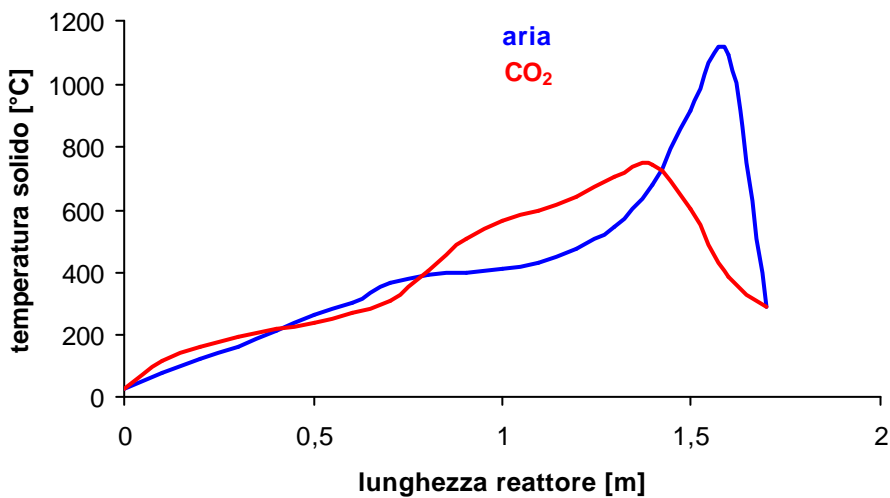


Fig. 56 – Confronto tra profili di temperatura del solido per le simulazioni condotte con aria e CO₂

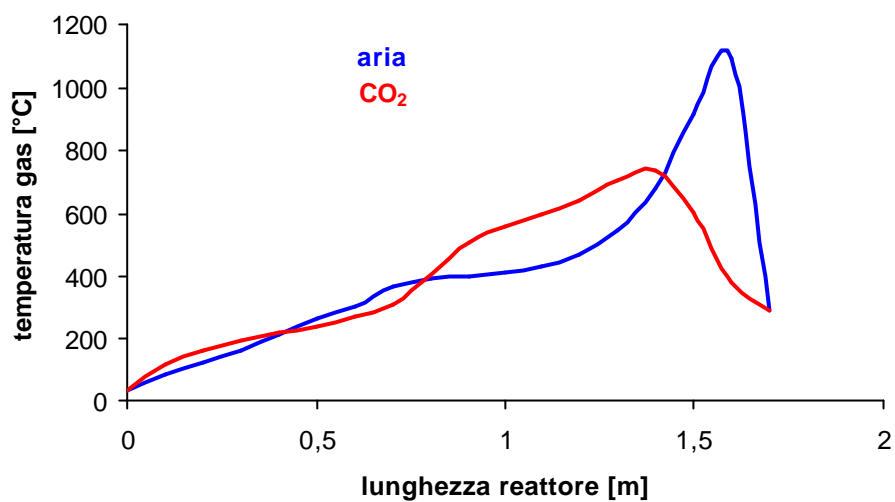


Fig. 57 – Confronto tra profili di temperatura del solido per le simulazioni condotte con aria e CO₂

12. Riferimenti bibliografici

[1] Babu, B.V., Chaurasia, A.S., (2003). Modelling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects. *Energy conversion & management*, 44, 2251.

[2] Bingyan, X., Chuangzhi, W., Zhengfen, L., Xi Guang, Z, (1992). Kinetic study on biomass gasification. *Solar energy*, 49, 199.

[3] Bryden, K.M., Kennet, W.R., Ragland, W., (1996). Numerical modelling of a deep, fixed bed combustor. *Energy & Fuels*, 10, 269.

[4] Bryden, K.M., Kennet, W.R., Rutland, C.J., (2002). Modelling thermally thick pyrolysis of wood. *Biomass & Bioenergy*, 22, 41.

[5] Chen, G., Andries, J., Spliethoff, H., Fang, M., van de Enden, P.J., (2004). Biomass gasification integrated with pyrolysis in a circulating fluidised bed. *Solar Energy*, 76, 345.

[6] Chen, G., Fang, M., Andries, J., Luo, Z., Spliethoff, H., Cen, K., (2003). Kinetics study on biomass pyrolysis for fuel gas production. *Journal of Zhejiang University Science*, 4, 441.

[7] Di Blasi, C., (2000). Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, 55, 2931.

[8] Di Blasi, C., (1998). Physicochemical process occurring inside a degrading two dimensional anisotropic porous medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41, 4139.

[9] Dogru, M., Howart, C.R., Akay, G., Keskinler, B., Malik, A.A., (2002). Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. *Energy*, 27, 415.

[10] Esplin, G.J., Fung, D.P.C., Hsu, C.C., (1986). A comparison of the energy and product distribution from biomass gasifiers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 651.

[11] Jalan, R.K., Srivastava, V.K., (1999). Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet - kinetic and heat transfer effects. *Energy Conversion & Management*, 40, 467.

[12] Koufopoulos, C.A., Maschio, G., Lucchesi, A., (1989). Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 67, 75.

[13] Lopez, E.M., Garza, V., Acevedo, J.,(2006), Modelling and simulation of coal and petcoke gasification in a co-current flow reactor. 16th European symposium on computer aided process engineering and 9th international symposium on process systems engineering, Elsevier B.V.

[14] McKendry, P.,(2002). Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. Bioresource Technology, 83, 55.

[15] Milne, T.A., Evans, R.J., (1998). Biomass Gasifier “Tars”: their nature, formation and conversion. NREL Technical Report, 570, 25357

[16] Morf, P., Hasler, P., Nussbaumer, T., (2002). Mechanism and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. Fuel, 81, 843.

[17] Pyle, D.L., Zaror, C.A., (1984). Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids. Chemical Engineering Science, 39, 147.

[18] Semino, D., Tognotti, L., (1998). Modelling and sensitivity of pyrolysis of biomass particles in a fluidised bed. Computers and chemical engineering, 22, S699.

[19] Wang, Y., Kinoshita, C.M., (1993). Kinetic model of biomass gasification. Solar Energy, 51, 19.

[20] Garcia-Labiano, F., Hampartsoumian, E., Williams, A., (1995). Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal. Fuel, 74, 1072

[21] Hu, H., Zhou, Q., Zhu, S., Meyer, B., Krzack, S., Chen, G, (2004). Production distribution of sulphur behaviour in coal pyrolysis. Fuel Proc.Techn., 85, 849

[22] Qader, S.A., Natural gas substitutes from coal and oil. Elsevier, 1985

[23] Wutti, R., Peter, J., Staudinger, D., (1996). Transport limitations in pyrolysing coal particles. Fuel, 75, 843