



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi e sperimentazione di processi di assorbimento e desorbimento per la desolforazione a caldo del syngas e lo stoccaggio indefinito della CO₂

Giampaolo Mura





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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi e sperimentazione di processi di assorbimento e
desorbimento per la desolforazione a caldo del syngas e lo
stoccaggio indefinito della CO₂

Giampaolo Mura

ANALISI E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI DI ASSORBIMENTO E DESORBIMENTO PER LA
DESOLFORAZIONE A CALDO DEL SYNGAS E LO STOCCAGGIO INDEFINITO DELLA CO₂

Giampaolo Mura (Dipartimento di Ingegneria chimica e materiali dell'Università di Cagliari)

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

**Analisi e sperimentazione di processi di assorbimento e
desorbimento per la desolforazione a caldo del syngas e
lo stoccaggio indefinito della CO₂**

Giampaolo Mura

**Accordo di collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Ingegneria Chimica e
Materiali dell'Università di Cagliari**

Relazione conclusiva

Marzo 2009

Indice degli argomenti

Introduzione	pag. 3
Parte prima: lo stoccaggio della CO₂	4
Ricerca bibliografica – ECBM	5
Generalità sul processo	17
Adsorbimento della CO ₂	20
Desorbimento del CH ₄	28
Adsorbimento e desorbimento in una lastra piana	32
Parte seconda: desolforazione a caldo del Syngas	42
Ricerca bibliografica – desolforazione a caldo	43
I modelli matematici	50
Modello del processo di desolforazione (1° modello: esplicito)	52
Modello del processo di desolforazione (2° modello: implicito)	61
Modello del processo di rigenerazione (modello implicito)	68
Modello bidimensionale	73

Introduzione generale

E' riportata nel seguito una relazione sul lavoro condotto nell'ambito del progetto.

La relazione è divisa in due parti, la prima delle quali è dedicata ai processi di stoccaggio indefinito della CO₂ e la seconda ai processi di desolfurazione a caldo del Syngas.

La relazione conserva la stessa struttura per ciascuna delle due parti. Viene riportata dapprima una breve illustrazione e discussione dei risultati ottenuti attraverso una ricerca bibliografica condotta sul soggetto trattato. Il capitolo successivo è dedicato ad illustrare il modello fisico che si è voluto indagare e il modello matematico che da questo modello fisico è stato derivato. Questo capitolo è inoltre integrato con la descrizione dei metodi numerici adottati per la risoluzione delle equazioni che costituiscono il modello matematico. La parte finale contiene l'illustrazione e la discussione dei risultati numerici ottenuti.

L'intera relazione è arricchita da numerose appendici in cui sono riportati tutti gli elementi necessari per supportare quanto descritto, ma avrebbero appesantito oltremodo la trattazione se fossero stati riportati nel testo.

Parte prima

Lo stoccaggio indefinito della CO₂

Ricerca Bibliografica – ECBM

Questo lavoro di ricerca bibliografica è mirato all'ottenimento di informazioni relative all'adsorbimento di CO₂ e desorbimento di CH₄ in carbone. Nella ricerca è stato dato particolare risalto ai dati di equilibrio ad alta pressione e alle cinetiche relative ai fenomeni di adsorbimento e desorbimento.

Per le ricerche bibliografiche condotte su ambedue gli argomenti di questa relazione si è seguita una medesima tecnica.

Inizialmente si è condotta la ricerca sull'intera rete, individuando tutti gli articoli che sembravano di interesse per la ricerca che si doveva condurre e scaricando quindi quelli che sono messi a disposizione gratuitamente dai vari siti web. I file di questo tipo relativi all'argomento ECBM sono riportati nella cartella generale denominata “Web - ECBM”. All'interno di questa cartella sono riportate tre altre cartelle così denominate: “Specifici”, “Modellazione”, “Generali” il cui contenuto è facilmente comprensibile. Ogni file presente in queste cartelle è individuato di seguito con il nome dell'articolo, l'anno di pubblicazione e il numero delle pagine. Per ogni articolo è poi riportato un piccolo riassunto tratto dall'*abstract*, che cerca di spiegare sinteticamente lo scopo dell'articolo e il contenuto, ma non vuole essere una sua traduzione. Per questioni di semplicità non è stato riportato il sito di provenienza dei file, anche perché è abbastanza semplice risalirvi.

Successivamente la ricerca è stata estesa ai database accessibili tramite il sistema universitario, quali Ovid e Science Direct. Questi articoli sono stati raccolti nelle due cartelle “Ovid – ECBM” e “Science Direct – ECBM”. Quest'ultima cartella contiene articoli completi in formato pdf che sono descritti qui di seguito nel modo appena illustrato. A differenza di questi, i riferimenti trovati con Ovid presentano soltanto una pagina HTML contenente l'*abstract*. E' stato tuttavia possibile recuperare l'articolo completo tutte le volte che ciò è parso necessario.

Gli articoli di carattere più generale e di minore rilevanza, ma comunque attinenti alla ricerca, sono presentati e catalogati come più *general* o *Altri*.

Vogliamo segnalare che la catalogazione degli articoli trovati non è stata fatta utilizzando le solite notazioni bibliografiche, cioè in ordine cronologico o alfabetico. Si è preferito disporre gli articoli nell'ordine dato dalla loro rilevanza per l'argomento di ricerca che viene qui trattato. Si è pensato che ciò sia più utile in modo da velocizzare la ricerca all'utente finale a cui questo lavoro è destinato.

Di seguito sono elencati gli articoli sul processo ECBM che sono salvati nella cartella ‘ECBM’ del cd allegato. Sono riportati il nome del file e una breve spiegazione del contenuto.

Cartella: \ECBM\Science Direct – ECBM

Articoli contenenti informazioni su “Isoterme di assorbimento e dati cinetici”

- **Investigation of high-pressure selective adsorption-desorption behaviour of CO₂ and CH₄ on coals. An experimental study - 2005 - 16pp**

Descrive delle prove sperimentali di adsorbimento/desorbimento ad alta pressione per miscele CO₂/CH₄ eseguite utilizzando dieci diversi tipi di carbone. Gli esperimenti sono stati condotti su diverse granulometrie di carbone secco.

- **Measurement and interpretation of supercritical CO₂ in various coal - 2006 - 14pp**

L'articolo riporta i risultati di prove di adsorbimento di CO₂ supercritica su diversi tipi di carbone. La pressione è stata fatta variare sino a 20 MPa alla temperatura di 45°C. Sono stati usati campioni di carbone secco e umido. Presenti equilibri di adsorbimento come funzione della pressione su carbone naturale.

- **'High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour - 2003 - 4pp'**

L'articolo mostra il lavoro eseguito per la determinazione delle isoterme di assorbimento per CO₂ e CH₄ e delle rispettive miscele su campioni di carbone 'Argonne Premium coals'.

- **'CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals - 2003 - 10pp'**

L'articolo riporta isoterme di adsorbimento/desorbimento per campioni di carbone tipo *Argonne premium*.

- **'Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals - pure components and mixtures - 2003 - 20pp'**

Il comportamento di metano, biossido di carbonio e delle loro miscele binarie, è stato studiato su una serie di campioni di carbone del tipo *Argonne Premium*. Gli esperimenti di adsorbimento/desorbimento sono stati condotti a 22 °C e 51 bar per la CO₂ e fino a 110 bar per il metano.

- **'High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals - 2002 - 24pp'**

E' descritto uno studio nel contesto del CBM mirato alla misura di adsorbimento di metano e biossido di carbonio ad alte pressioni. So no determinate isoterme di adsorbimento sino a 20 MPa a diverse temperature su campioni di carbone della Pennsylvania.

- **'Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet tiffany coal - 2005 - 13pp'**

Viene studiato l'adsorbimento di CO₂, CH₄, N₂ delle loro miscele binarie e ternarie. La quantità adsorbita è stata misurata su campioni di carbone provenienti dal sito su cui è stata installata l'unità *Tiffany*. Le misure sono state effettuate a 327.6 K e 13.8 MPa.

- **'A preliminary laboratory experiment on coalbed methane displacement with carbon dioxide injection - 2007 - 11pp'**

Un impianto pilota è stato creato per la modellazione del desorbimento di metano e il sequestro di anidride carbonica, mentre uno studio sperimentale in scala di laboratorio, è stato condotto per verificare gli effetti dell'iniezione di CO₂ sulla produzione di metano.

- **'Enhanced coal bed methane and CO₂ storage in anthracitic coals—Micro-pilot test at South Qinshui, Shanxi, China - 2006 - 8pp'**

L'articolo mostra i risultati di un esperimento effettuato sul carbone del sud Qinshui. Una serie di parametri della riserva carbonifera sono stati ottenuti e confrontati con le stime di un modello.

- **'Interpretation of carbon dioxide diffusion behaviour in coals - 2007 - 10pp'**

Analisi volumetriche sono state adottate per determinare la velocità di assorbimento di CO₂ in particelle di carbone di varia dimensione e a varie pressioni.

- **‘The effect of pore structure and gas pressure upon the transport proprieties of coal - a laboratory and modelling study 1. Isotherms and pore volume distributions - 1999 - 12pp’**

Studio sugli effetti della composizione sulle caratteristiche dei pori e delle capacità di adsorbimento di 4 tipi di carbone. Sono riportate le isoterme di assorbimento ad alta pressione per metano (8 MPa) e CO₂ (5 MPa) a 303 K.

- **‘Binary gas adsorption-desorption isotherms_effect of moisture and coal composition upon CO₂ selectivity over methane - 1999 - 31pp’**

Si tratta di uno studio sugli effetti della composizione e del contenuto di umidità del carbone sulle caratteristiche di adsorbimento di miscele di metano e biossido di carbonio.

- **‘The competitive sorption of CO₂ and CH₄ with regard to release of methane from coal - 2002 - 7pp’**

L’articolo presenta uno studio condotto sulla cinetica dell’adsorbimento/desorbimento di CO₂ e CH₄ e i dati di equilibrio. Viene considerata anche l’espansione/contrazione di volume del carbone soggetto a CBM.

- **‘Sorption of carbon dioxide–methane mixtures - 2005 - 12pp’**

L’articolo riporta i risultati ottenuti da esperimenti condotti in laboratorio relativi all’adsorbimento/desorbimento di CO₂ e CH₄ su due campioni di carbone della Polonia.

- **‘Assessment of energetic heterogeneity of coals for gas adsorption and its effect on mixture predictions for coalbed methane studies - 1999 - 12pp’**

L’articolo illustra il comportamento di miscele binarie di CO₂ e CH₄ e dei componenti singoli in fase di adsorbimento su due tipi diversi di carbone provenienti dalla Turchia.

- **‘Coalbed methane sorption related to coal composition - 1997 - 12pp’**

Esperimenti di desorbimento ad alta pressione sono stati condotti e riportati in questo articolo. Le prove sono state eseguite su carbone di tipo *bright* e *dull* (lucido e opaco).

Articoli contenenti informazioni su “Modellazione di assorbimento e dati cinetici”

- **‘Predictions of the adsorption equilibrium of methane-carbon dioxide binary gas on coals using Langmuir and ideal adsorbed solution theory under feed gas conditions - 2007 - 15pp’**

E’ riportato uno studio sulle isoterme di adsorbimento di CO₂ e CH₄ e delle loro miscele binarie a 300 K e a pressioni fino a 10 MPa. E’ inoltre presente lo sviluppo di un modello di previsione basato sull’equazione di *Langmuir*.

- **‘Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals - insights from modeling of experimental gas adsorption data - 2003 - 11pp’**

In questo studio sull’adsorbimento di CO₂, CH₄ e N₂ si tiene conto dell’interazione tra i gas adsorbenti e i macropori della struttura del carbone. Questi punti sono base del modello che è stato sviluppato e che è fortemente determinato dalle caratteristiche della matrice del carbone.

- **‘The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal - a laboratory and modeling study 2. Adsorption rate modeling - 1999 - 18pp’**

L’articolo descrive un modello numerico per valutare la diffusione e l’adsorbimento di CO₂ e CH₄ sul carbone. Il modello tiene conto della non linearità dell’adsorbimento, della porosità del carbone e della variazione di pressione nel tempo.

- **‘A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling - 2006 - 10pp’**

E’ stata proposta una modellazione matematica per il fenomeno del rigonfiamento del carbone indotto dall’iniezione di CO₂ durante il recupero di metano. Il modello potrebbe essere usato anche per descrivere l’adsorbimento di miscele su carbone ed esteso all’ECBM.

- **‘Computer modeling and simulation of coalbed methane resources - 1997 - 11pp’**

L’articolo presenta un modello di simulazione del processo per la produzione di metano (CBM) e mostra come questo modello possa essere uno strumento valido per determinare i parametri chiave del processo. Si illustra inoltre come le operazioni effettuate nel sito possano influenzare le rese.

- **‘Methane and carbon dioxide adsorption–diffusion experiments on coal - upscaling and modeling - 2004 - 18pp’**

Viene descritto uno studio per la determinazione dei dati cinetici dell’adsorbimento di CO₂ e CH₄ da utilizzare per la modellazione del sequestro di CO₂ su carbone.

- **‘Methane desorption from a coal-bed - 2007 - 7pp’**

Studio sul desorbimento di metano da coal bed. Viene proposto un modello della diffusione e del passaggio del metano attraverso i pori del carbone.

Articoli di carattere generale sullo stesso argomento

- **‘Gravimetric measurement of binary gas adsorption equilibria of methane-carbon dioxide mixtures on activated carbon - 1995 - 9pp’**

Isotherme di assorbimento per metano e biossido di carbonio e delle loro relative miscele sono state ottenute da esperimenti condotti a diverse temperature e ad alta pressione su carbone attivo.

- **‘Multicomponent adsorption on activated carbons under supercritical conditions - 2004 - 10pp’**

Studio sull’adsorbimento di miscele binarie formate da azoto, metano e biossido di carbonio su carbone attivo.

- **‘Predicted CO₂ enhanced coalbed methane recovery and CO₂ sequestration in China - 2006 - 13pp’**

Sono riportati i risultati di uno studio preliminare volto a determinare i fattori che influenzano la produzione di metano da carbone in Cina.

Nella cartella ‘\ECBM\Science Direct\Altri’ sono inoltre presenti altri articoli più generali il cui contenuto è facilmente individuabile dal nome del file.

Cartella: \ECBM\OVID (abstract se non diversamente specificato)

Isoterme di assorbimento e dati cinetici.

- **‘Study of parameters affecting enhanced coal bed methane recovery’**

Prove in campo e in laboratorio mostrano come iniezioni di CO₂ o N₂ migliorino il recupero di metano da carbone (CBM). Il lavoro evidenzia come il processo ECBM non sia ancora completamente compreso e si necessiti di ulteriori studi. I parametri che influenzano l’ECBM sono discussi e sono presi in esame i passati lavori di ricerca.

- **‘Recovering coal bed methane from deep unmineable coal seams and carbon sequestration’**

Studio sulla permeabilità del carbone di Pittsburgh correlato con l’iniezione di CO₂. Sono descritti degli esperimenti condotti in situ.

- **‘The characteristic curve of methane adsorbed on coal and its role in the coalbed methane storage research’**

Basandosi sulla *adsorption potential theory*, l’articolo analizza le isoterme di adsorbimento di metano a diverse temperature per diversi tipi di carbone, trovando che le isoterme sono delle curve singolari.

- **‘Incremental gravimetry- a method for two-parameter model building of binary gas co-adsorption equilibria’**

L’articolo presenta e sviluppa una nuova metodologia per la determinazione dei parametri binari di adsorbimento di gas a data pressione totale, basandosi esclusivamente su misure gravimetriche e le relative isoterme dei singoli componenti.

- **‘Adsorption-induced coal swelling and stress - implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams’**

L’articolo studia come variano le caratteristiche di adsorbimento e desorbimento di tre diversi tipi di carbone Canadese dopo l’iniezione di CO₂ e H₂S e il recupero del metano. Sono inoltre valutati gli effetti della variazione di volume del carbone sulle capacità di assorbimento, mostrando come questo fenomeno modifichi notevolmente la permeabilità del carbone.

- **‘Adsorption properties of templated mesoporous carbon (CMK-1) for nitrogen and supercritical methane-experiment and GCMC simulation’**

Isoterme di assorbimento per metano e azoto sono state determinate sperimentalmente su ‘mesoporous carbon’. Il comportamento di queste isoterme è stato poi simulato con il metodo Monte Carlo.

- **‘Displacement desorption test of coalbed methane and its mechanism exploring’**

L’articolo discute largamente il meccanismo di adsorbimento di CO₂ e desorbimento di CH₄ da carbone con l’ausilio di considerazioni teoriche sull’adsorbimento e di test sperimentali.

- **‘A new technique for determining the methane content of coal’**

L’articolo presenta un metodo rapido per la determinazione del contenuto di metano nel carbone.

- **‘Japanese potential of CO₂ sequestration in coal seams’**

Come base dell'articolo c'è lo studio dell'adsorbimento di CO₂ e CH₄ su filoni di carbone. Uno degli autori ha descritto con prove sperimentali l'adsorbimento del biossido di carbonio nelle varie risorse carbonifere Giapponesi. E' infine riportata una stima del potenziale adsorbimento di CO₂ e recupero di CH₄

- **'The component fractionation effect in binary-component gas adsorption isotherm experiments on coal'**

Diverse isoterme di adsorbimento per CO₂ e CH₄ e N₂ sono state misurate, su campioni di carbone del Jin-Cheng. Sono state determinate anche le isoterme di adsorbimento binarie, su miscele con tre diverse concentrazioni.

- **'Damage of active groundwater to coal bed methane reservoirs and its physical simulation'**

E' stata condotta una simulazione matematica sugli effetti della presenza di falde acquifere sotterranee sull'accumulo di metano in giacimenti di carbone.

- **'Evaluation of CO₂ sorption capacity of granite for CO₂ geological sequestration'**

L'accumulo, lo stoccaggio e la migrazione di metano in giacimenti di carbone è stato considerato come un processo dinamico guidato da diversi fattori. Lo studio è stato portato avanti tramite analisi sperimentali di adsorbimento/desorbimento di CBM.

- **'Influence of temperature, geostatic and stratal pressure on the permeability of coal to gas'**

Si tratta di uno studio teorico e di laboratorio sulle proprietà di filtraggio di gas da parte del carbone. E' stata studiata la dipendenza dei movimenti del metano da fratture e micropori e dalle condizioni del sistema.

- **'Significance of coal petrological investigations in coal bed methane exploration - Indian context'**

Gli studi sinora condotti su carbone australiano sulla influenza che il tipo di carbone studiato ha sulle capacità di recupero di metano da carbone (CBM) non sono applicabili al carbone Indiano. L'articolo spiega come il modello finora utilizzato sia incoerente per questo caso a causa delle diverse caratteristiche del carbone.

Articoli sulla modellazione

- **'A FORTRAN program for modeling methane gas desorption from coal'**

L'articolo riporta un modello per la stima del desorbimento di metano da carbone, con un approccio diverso dalle solite correlazioni empiriche. E' presente inoltre un codice scritto in Fortran.

- **'Numerical simulation of multicomponent gas diffusion and flow in coals for CO₂ enhanced coalbed methane recovery'**

L'articolo presenta un modello alternativo per la diffusione della CO₂ e del CH₄ sul carbone, concentrandosi sulla controdiffusione molecolare di CO₂ e CH₄ associata con l'ECBM. La soluzione numerica è stata convalidata da esperimenti di laboratorio.

- **'A computer model study of methane migration in coal beds'**

L'articolo presenta gli sviluppi della modellazione matematica sulle emissioni di metano da coal beds. I modelli sono mono e bidimensionali, con e senza presenza d'acqua nel carbone.

- **‘A simplified dynamic model for accelerated methane residual recovery from coals’**

L’articolo sviluppa un modello di stima per le dinamiche del trasferimento di materia tra carbone e le cavità in condizioni di depressione. Il flusso è modellato attraverso la legge di Darcy e il modello è costituito da equazioni differenziali.

- **‘Analysis of pore system model and physical property of coal reservoir in the Qinshui Basin’**

Studio sulle caratteristiche del carbone in un giacimento del Qinshui. E’ riportata la modellazione della porosità del carbone che ne caratterizza le diverse proprietà in relazione al desorbimento, la diffusione e la permeabilità.

- **‘A novel method for numerical simulation of fishbone well performance in coal-bed methane recovery’**

L’articolo presenta un nuovo approccio numerico per la simulazione e soluzione per via numerica del processo di estrazione di metano da strati di carbone. L’articolo mira a risolvere i problemi legati alle limitazioni del sistema di riferimento cartesiano.

- **‘Modeling the pore structure of coal’**

Diversi modelli di predizione per l’estrazione di metano da carbone sono formulati e confrontati con dati sperimentali in questo articolo.

Articoli più generali

- **‘An industry moving forward [coal mine methane industry]’**

Si tratta di un resoconto sugli sviluppi del Coal Bed Methane e sui possibili benefici ambientali raggiungibili.

- **‘High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon’**

Gli equilibri di adsorbimento di CO₂ e CH₄ e N₂ e delle loro miscele binarie e ternarie su ‘activate carbon Norit R1 extra’ sono stati misurati a 298 K in un intervallo di pressioni tra 0 e 6 MPa

- **‘Capillary condensation and adsorption of binary mixtures’**

Si tratta di uno studio sull’adsorbimento di miscele binarie equimolari, quali H₂-CO₂, H₂-CH₄, CH₄-CO₂, in materiali porosi. I risultati sono stati modellati con un metodo di simulazione del tipo *Monte Carlo*.

- **‘Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon’**

L’articolo riporta dati sperimentali di equilibri di assorbimento di CO₂ o miscele CO₂-CH₄ su carbone attivo. E’ proposto un modello per la stima dell’adsorbimento della miscela binaria.

- **‘Coalbed Methane Development - The Costs and Benefits of an Emerging Energy Resource’**

L’articolo esamina i problemi associati al CBM e offre varie soluzioni per condurre le operazioni in maniera ambientalmente sostenibile.

- **‘Description and analysis of typical production characteristics of coalbed methane wells in Panhe area’**

L'articolo analizza i fattori principali che influenzano la produzione di metano nel Qinnam e propone informazioni utili per il recupero del metano in aree simili a quella esaminata.

- **'Micropore size distributions of activated carbons and carbon molecular sieves assessed by high-pressure methane and carbon dioxide adsorption isotherms'**

Isoterme sperimentali di adsorbimento per CO₂, CH₄ e N₂ su una serie di materiali carboniosi microporosi preparati per l'utilizzo nella separazione di gas e l'immagazzinamento di metano. Le isoterme di adsorbimento variano molto in dipendenza della struttura dei micropori e della loro distribuzione dimensionale.

- **'Power generation technology and potential analysis of coal bed methane in coal mine area in China'**

Breve articolo sulla tecnologia CBM in Cina e delle tecnologie per la produzione di energia legate alla combustione dello stesso.

- **'Study on process and model of CBM dissipating'**

Sono presentati tre modelli geologici sulla fuga di metano da giacimenti di carbone. I modelli tengono conto dei fattori controllanti e altri fattori geologici.

- **'Flow of Coal-Bed Methane to a Gallery'**

L'articolo propone un modello semplificato per la previsione degli spostamenti del metano in giacimenti di carbone.

- **'Geomechanical substantiation and development of technology of methane extraction from coal seams in the regime of cavitation using the rock-mass energy'**

E' presentata, con l'ausilio di una prova geomeccanica, una nuova tecnica di estrazione di metano da carbone.

Nella cartella '**\ECBM\OVID\Altri**' sono inoltre presenti altri articoli più generali il cui contenuto è facilmente individuabile dal nome del file.

Cartella: \ECBM\WEB (Articoli completi)

Articoli specifici.

- **'Carbon Dioxide Reuse and Sequestration - The state of the art today - 22pp'**

Stato dell'arte dei metodi per il sequestro di CO₂ con ampia bibliografia.

- **'Assessment of CO₂ Sequestration and ECBM Potential of U.S. Coal beds - Houston - 2003 - 57pp'**

Lo studio è volto alla possibilità di sequestrare CO₂ in strati profondi di carbone e mira alla comprensione del meccanismo di adsorbimento di CO₂ e N₂ tramite iniezione degli stessi. Informazioni sul rapporto CO₂/CH₄, da utilizzare in funzione del tipo di carbone e sui fenomeni di adsorbimento e desorbimento.

- **'Sequestration of carbon dioxide in coal seams - 10pp'**

Studio sull'effetto di vari parametri, quali pressione, temperatura, pH e salinità, sulle isoterme di adsorbimento determinate per diversi campioni di carbone. Sono presenti riferimenti bibliografici e diversi grafici di isoterme.

- **‘Geological screening criteria for sequestration of CO₂ in coal – quantifying potential of the black worrior coalbed methane fairway – Alabama – 2004 – 276pp’**

Lungo e dettagliato studio sul sequestro della CO₂ e il potenziale recupero di metano nel bacino ovest dell'Alabama. Sono presenti grafici di isoterme di adsorbimento per CO₂, N₂ e CH₄.

- **‘Adsorption of Pure Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide and Their Mixtures on San Juan Basin Coal - 2002 - 81pp’**

Obiettivo principale della ricerca era misurare il comportamento in adsorbimento di metano, azoto, CO₂ e delle loro miscele binarie e ternarie su carbone umido a 130 °F e 2000 psia. Inoltre l'articolo presenta correlazioni per stime delle isoterme e tempi caratteristici di adsorbimento.

- **‘Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany Coal - 40pp’**

L'adsorbimento di Metano, Azoto e CO₂ e delle loro miscele binarie sono stati misurati su campioni di un carbone (wet Tiffany coal). Viene presentato un modello per la predizione delle isoterme di assorbimento.

- **‘measurement of sorption induced strain - international coalbed 148pp 2005’**

Studio sulla deformazione di carbone sub-bituminoso per iniezione di gas quale CO₂ o miscele contenenti anche azoto e metano.

- **‘measurement of sorption induced strain - international coalbed 16pp 2005’**

Symposium del precedente articolo.

- **‘Gas injection and breakthrough trends as observed in ECBM sequestration pilot projects and field demonstrations – 13pp’**

Si tratta di una relazione sulle caratteristiche di tre impianti pilota di ECBM nel bacino di San Juan e in Polonia. Alcuni grafici di adsorbimento sono mostrati e discussi.

- **‘Development of China's coal bed methane technology - 2007 - 89pp’**

Lo scopo della relazione è l'importazione in Cina della tecnologia per il sequestro della CO₂ in miniere di carbone e per il recupero del metano presente. Sono presentati grafici di adsorbimento per CO₂ e CH₄.

- **‘Feasibility study on sequestration in Zuid-Limburg - 128pp’**

Lo studio valuta la possibilità del sequestro di CO₂ e il recupero di metano da miniere di carbone in Olanda. E' stata effettuata anche una valutazione di tipo economico.

- **‘Tesi - Influence of coal quality factors on seam permeability associated with coalbed methane production - 2007 - 358pp’**

Tesi di Dottorato, svolta in Galles, sull'influenza delle caratteristiche del carbone sulla sua permeabilità.

Modellazione

- **‘Sequestering carbon dioxide in coal beds - Final report - Oklahoma – 2003 - 813pp’**

Scopo del lavoro era sviluppare accurati metodi di predizione per l’adsorbimento di gas in matrici solide in diverse condizioni di temperatura, pressione e tipo di matrice solida. Sono presenti nella relazione misure di adsorbimento di CO₂, N₂, CH₄ e le loro miscele binarie e ternarie. Sono stati inoltre riportati anche alcuni modelli matematici sul comportamento in fase di adsorbimento.

- **‘Sequestering carbon dioxide in coal beds - Technical report - Oklahome - 2002 - pp’**

Relazione tecnica sui progressi del progetto precedente.

- **‘An integrated reservoir characterization - 2008 - 12pp new mexico’**

Con lo scopo principale di testare l’efficacia dell’unità di sequestro di CO₂ in New Mexico, sono stati effettuati test in campo ed è stato sviluppato un modello matematico. Il modello è basato sui dati relativi al sito, quali profondità, spessore, isoterme etc.

- **‘A coal bed methane reservoir simulator designed and developed for the independent producers - 2004 -7pp’**

L’articolo presenta un nuovo simulatore per ‘coal bed methane reservoir’ che è stato messo a punto dalla Virginia University. Sono mostrati sia l’approccio matematico che l’interfaccia del software.

- **‘Coal seam gas reservoir characterisation - 2001 - 14pp’**

L’articolo studia le caratteristiche di vari tipi di carbone con lo scopo primario di modellare il rilascio di metano dallo stesso. Sono presenti isoterme di adsorbimento per metano e la stima di altri parametri.

- **‘CO₂ Sequestration in Coalbed Methane Reservoirs- Experimental Studies and Computer Simulations - 2002- 29pp’**

Riporta una panoramica sugli studi in corso sull’iniezione, adsorbimento e sequestro di CO₂ in CBM e la conseguente produzione di CH₄. Breve panoramica sui lavori di modellazione.

- **‘In situ determination of desorbable methane content by use of three different decay functions - Utah - 26pp’**

Le proprietà di desorbimento del metano da carbone selezionato sono state studiate attraverso misure in campo e verificate a posteriori attraverso modellazione e prove in laboratorio. I test effettuati mostrano un soddisfacente accordo con i risultati del modello messo a punto.

- **‘Influence of Shrinkage and Swelling Properties of Coal on Geologic Sequestration of Carbon Dioxide - 2007 - 44pp’**

Modellazione 3D per il restringimento/rigonfiamento di una matrice porosa a base di carbone, durante il processo estrattivo di metano e l’adsorbimento di CO₂. La parte finale dell’articolo contiene una presentazione.

- **‘Modeling Coal Matrix Shrinkage and Differential Swelling with CO₂ Injection for ECBM and Carbon Sequestration Applications - 2002 - 20pp’**

Confronto e discussione di due modelli per il restringimento/rigonfiamento del carbone durante l’iniezione di CO₂ e il recupero di CH₄. Risultati preliminari mostrano come la porosità del carbone vari con l’iniezione della CO₂ comportando varie implicazioni sul processo ECBM.

- **‘A mechanistic model for CO₂ sequestration CBM field 9pp’**

Scopo della ricerca era sviluppare un modello meccanicistico specifico nel processo CBM per l'unità Tiffany.

- **‘The Tiffany Unit N₂ - ECBM Pilot- A Reservoir Modelling Study - Houston - 2004 - 101pp’**

Una relazione del dipartimento dell'energia USA sull'unità Tiffany, che è un progetto su larga scala per ECBM. Riporta i risultati delle prove in campo e trae delle conclusioni.

- **‘Using Carbon Dioxide to Enhance Recovery of Methane from Gas Hydrate Reservoirs - 2007 - 47pp’**

EGHR (Enhanced Gas Hydrate Recovery) è discusso in questo articolo. Sono riportati i risultati di esperimenti condotti in laboratorio, della modellazione matematica e della risoluzione numerica delle equazioni del modello proposto.

Generali

- **‘Identifying opportunities for CH₄ recovery - 2001 -202pp’**

L'articolo contiene una larga panoramica su aspetti tecnici, economici, legislativi e ambientali riguardanti il recupero di metano da miniere di carbone negli USA. E' anche presente una panoramica sui progetti esistenti e sugli impianti di recupero di metano.

- **‘Identifying opportunities for CH₄ recovery - 1997 - 378pp’**

L'articolo contiene una larga panoramica su aspetti tecnici, economici, legislativi, ambientali riguardanti il recupero di metano da miniere di carbone negli USA. E' anche presente una panoramica sui progetti esistenti e impianti di recupero di metano.

- **‘A guide for methane mitigation - 90pp 1996’**

Guida per la riduzione delle emissioni di metano da miniere e per il recupero dello stesso. La relazione guida passo passo alla creazione di un piano nazionale per l'individuazione delle miniere più adatte e rendere quindi il recupero tecnologicamente ed economicamente fattibile.

- **‘Coal Bed Methane New source of natural gas - Primer - 2004 - 78pp’**

Sommario su CBM che dà una panoramica generale su depositi di carbone, formazioni naturali di metano, tecniche in sviluppo, metodi di produzione etc.

- **‘Economic assessment of the potential for profitable use of methane - 1995 - 43pp’**

Lo scopo della ricerca era quello di fornire informazioni di tipo economico sul recupero di metano da CBM. Lo studio è stato effettuato in tre miniere con alto contenuto di metano.

- **‘Enhanced Gob Gas Recovery - 2000 - 20pp’**

Recupero di metano da aree minerarie dismesse dopo l'estrazione del carbone. Presenta le tecniche di estrazione del gas che verrebbe altrimenti rilasciato in atmosfera o nelle miniere vicine.

- **‘Guidebook on Coalbed Methane Drainage - 51pp 1999 ’**

Guida sul recupero di metano da miniere. Sono illustrate le strategie da utilizzare e i costi connessi, il potenziale riutilizzo e i potenziali problemi.

- **‘Mitigation of Methane Emissions from coal mine ventilation air - 96pp’**

Relazione sul possibile utilizzo o trattamento dell'aria di ventilazione delle miniere, contenente una sensibile quantità di metano e potenzialmente utilizzabile per produzione energetica.

- **‘overview on Carbon Mine Methane nel mondo - 2006 - 262pp’**

Panoramica su tutti i progetti di recupero di metano da miniere di carbone nel mondo.

- **‘Weyburn project - description (29pp)’**

Relazione sul Weyburn project. Il progetto si occupa di trovare vie per la riduzione di emissioni CO₂ in atmosfera, tra le quali il sequestro della stessa in giacimenti di carbone.

- **‘Selected References Coalbed Methane - 2007’**

Pagina HTML contenente una lista di riferimenti bibliografici riguardanti il Coal Bed Methane.

- **‘Producing natural gas from coal - 24pp’**

Panoramica sul Coal Bed Methane con grafici e isoterme di assorbimento.

Nella cartella ‘\ECBM\WEB\Altri’ sono inoltre presenti articoli più generali il cui contenuto è facilmente individuabile dal nome del file.

Generalità sul processo

L'aumento della concentrazione di CO₂ in atmosfera è considerato una delle maggiori emergenze ambientali dei nostri tempi. Questo fenomeno viene infatti legato alla continua crescita della temperatura media dell'atmosfera a causa della capacità di riflettere verso il terreno le onde elettromagnetiche nell'infrarosso generate dalla riflessione dei raggi solari da parte del terreno (effetto serra). In realtà l'anidride carbonica non è l'unico gas a mostrare questo comportamento. Altri gas hanno un effetto serra ancora più pronunciato: ad esempio metano, ozono, ossidi di azoto e altri hanno un effetto serra che può variare, a seconda del gas, da 20 a 100 volte quello dell'anidride carbonica. L'incremento dell'effetto serra dipende quindi dall'effetto di tutti questi gas. Rimane il fatto però che l'anidride carbonica è di gran lunga il gas emesso in maggiore quantità fra quelli ad effetto serra. Si ritiene quindi che agire su questo gas, diminuendo la quantità emessa in atmosfera, può costituire un utile sistema per arrestare l'incremento dell'effetto serra.

Tra i sistemi studiati per ridurre la concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera, il suo sequestro negli strati profondi dei giacimenti di carbone viene visto come un efficace sistema di controllo.

I problemi posti dalla messa in opera di un processo di cattura della CO₂ sono numerosi. Probabilmente non tutti i giacimenti sono adatti a catturare la CO₂ e, quando ciò è possibile, si devono studiare quali sono le condizioni operative che portano ad una cattura stabile. Le condizioni operative da verificare sono numerose. Si dovranno studiare le caratteristiche del carbone in questione, mineralogiche, chimiche, porosimetriche, etc. Si dovranno conoscere le interazioni fra quel carbone e il gas che si vuole catturare attraverso studi di adsorbimento e desorbimento. Per questo aspetto si dovranno studiare gli effetti, sia separati che congiunti, della temperatura e della pressione. Si dovrà conoscere l'effetto che la presenza di altri gas può avere sull'interazione tra CO₂ e carbone. I gas principali da prendere in esame sono tutti quelli che provengono dalla combustione, cioè dal processo di produzione della CO₂. Grande importanza riveste però anche la presenza dell'umidità la cui concentrazione nel carbone è destinata a salire man mano che i gas di combustione sono iniettati negli strati di carbone.

La quantità di CO₂ che può essere adsorbita dal carbone dipende da numerosi fattori, sia di carattere strutturale che ambientale. Per quanto riguarda il primo aspetto dobbiamo ricordare che il carbone è costituito dalla composizione di molecole molto complesse ad elevato peso molecolare e aventi una distribuzione tridimensionale. La quantità massima di CO₂ che può essere catturata dipende essenzialmente da questa struttura. Essa influenza però anche la velocità con cui questa cattura avviene, in quanto da essa dipende lo sviluppo delle micro e macro porosità che sono i parametri determinanti per la velocità del processo. Il fatto è che questa struttura può essere differente per carboni provenienti da diversi giacimenti, ma può essere differente anche in diversi strati dello stesso giacimento. Se ne deduce che uno studio che voglia essere corretto può essere condotto soltanto sul carbone del giacimento su cui si vuole effettuare l'immissione della CO₂. Il secondo aspetto riguarda l'influenza che parametri come temperatura, pressione, pH. E' ben noto, ad esempio, che la temperatura del terreno aumenta se si scende in profondità e quindi essa è in generale differente per due strati dello stesso giacimento localizzati a diversa quota. Per una corretta gestione del processo sarà quindi necessario conoscere l'influenza della temperatura sull'equilibrio e sulla cinetica dell'adsorbimento. Considerazioni analoghe devono essere fatte anche per la

pressione, per il pH e per la presenza di altri gas, soprattutto per quelli acidi come SO_x e NO_x che eventualmente sono stati rimossi in modo non completo dai gas di combustione. Un altro aspetto importante è costituito dal fatto che durante il tempo successivo alla cattura della CO₂ si possono verificare delle modificazioni nella struttura della parte di giacimento interessata a questa trasformazione. Talvolta queste modificazioni possono essere tali da ridurre la capacità adsorbente del carbone rendendo quindi instabile il sistema che era inizialmente stabile. Un caso di questo tipo si verifica, ad esempio, quando per effetto di fenomeni di anaerobiosi si ha sviluppo di metano e H₂S che tendono a sostituire la CO₂ nei siti in cui essa è adsorbita. E' evidente che uno studio completo del sistema dovrà tenere conto anche di questi possibili aspetti.

Un altro aspetto importante da citare è rappresentato dal fatto che in molti giacimenti, quando si inietta la CO₂ per stoccarla, essa non fa altro che sostituire nei siti di adsorbimento il gas che vi era in precedenza adsorbito. Di solito quel gas è costituito da metano. E' chiaro che questo spostamento del metano per essere sostituito dall'anidride carbonica ha un effetto secondario molto positivo. Il metano è infatti un combustibile pregiato la cui immissione sul mercato è facile ed auspicabile. Non si deve trascurare il fatto che il metano è un gas ad effetto serra molto più elevato di quello che la CO₂ presenta. Il suo spostamento per far luogo alla CO₂ non sarebbe quindi giustificato se non dal suo uso commerciale.

Risulta evidente che quanto abbiamo prima detto per l'interazione fra anidride carbonica e carbone, vale parimenti anche per l'interazione fra metano e carbone. E' chiaro infatti che per una corretta gestione del processo nel suo complesso è necessario uno studio analogo a quello che abbiamo descritto in precedenza per l'anidride carbonica. Si dovranno quindi conoscere le caratteristiche dell'adsorbimento, l'influenza della temperatura e della pressione, nonché la conoscenza dell'effetto di altri aspetti della fisica e della chimica, quali il pH, la presenza di altri composti, la possibilità che questi composti possano essere generati durante la gestione del processo, etc.

In tutto ciò che abbiamo detto finora sugli studi da condurre, esiste una costante rappresentata dagli studi sull'adsorbimento. Si tratta di studi abbastanza ampi e complessi che riguardano sia problematiche di equilibrio che di cinetica di trasporto di materia. Il primo aspetto che di solito viene affrontato è costituito dallo studio sperimentale degli equilibri di adsorbimento. Questi studi sono condotti in condizioni di temperatura costante e portano quindi alla determinazione delle cosiddette isoterme di adsorbimento sia per gas puri che per miscele di gas. In queste equazioni la quantità di gas adsorbito viene legata alla concentrazione dello stesso gas nella fase gassosa.

I risultati delle prove sperimentali di adsorbimento a temperatura costante sono correlati in modo da ottenere una descrizione matematica del fenomeno. Per far questo sono utilizzate diverse forme di equazione. Non è questo il luogo per dilungarsi su questi aspetti e quindi non lo facciamo. Diremo solo che nella modellazione che segue abbiamo sempre utilizzato l'equazione di Langmuir che è il modello di equilibrio maggiormente usato per questo tipo di studi.

L'equazione di Langmuir è stata utilizzata nella forma seguente:

$$\Theta_i = \frac{\omega_i}{L_i} = \frac{B_i P y_i}{1 + \sum_j B_j P y_j}$$

In cui i termini hanno il seguente significato

- ω_i quantità specifica del componente adsorbito $\text{ft}^3_{\text{std}}/\text{ton}$ carbone
- $L_i B_i$ costanti di Langmuir per il componente i-esimo
- $P y_i$ pressione parziale del componente i-esimo espressa secondo l'equazione dei gas perfetti ($P y_i = C_i R T$)

L'aspetto importante di questa equazione è rappresentato dal fatto che vi compaiono soltanto parametri (come L_i e B_i) che sono relativi a componenti puri e non sono presenti parametri di interazione, nemmeno binaria. In pratica tutti i parametri sono determinati a partire da dati sperimentali ricavati per sistemi di adsorbimento di un gas puro. Per correlare questo tipo di dati si utilizza la seguente equazione

$$\Theta = \frac{\omega}{L} = \frac{B P}{1 + B P}$$

Il significato dei simboli adottati è ovvio ed è analogo a quello descritto in precedenza per l'equilibrio multiplo.

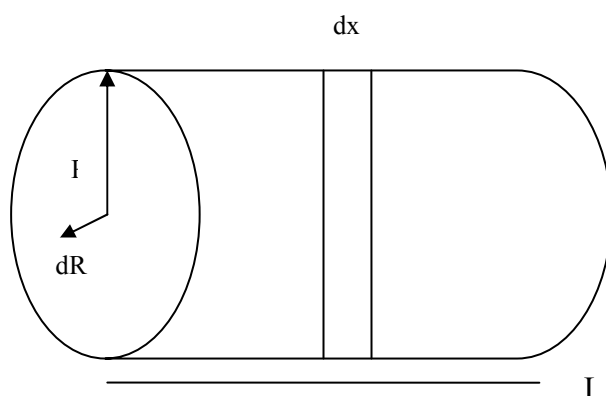
In questo lavoro abbiamo analizzato l'adsorbimento della CO₂ e il desorbimento del metano nella matrice di carbone. La modellazione fa riferimento ai fenomeni di trasporto di materia che si verificano durante il processo di adsorbimento e di desorbimento e ipotizza l'esistenza di condizioni di equilibrio nelle interfasi. Abbiamo inoltre preso in esame due diverse geometrie del processo. Si è prima studiata una particella cilindrica di carbone e successivamente si è fatto riferimento ad una lastra piana.

Adsorbimento della CO₂.

Per la modellazione abbiamo fatto riferimento ad una particella di carbone di forma cilindrica indefinita. Si assume cioè che il diametro della particella sia molto piccolo rispetto alla sua lunghezza. Questo ci permette di trascurare l'effetto dovuto alle estremità della particella e di supporre che i profili (di concentrazione e degli altri parametri termodinamici) siano piatti nella direzione longitudinale. In questo modo possiamo evitare di scrivere le equazioni di bilancio nella direzione assiale, trascurando quindi i flussi diffusivo e convettivo in questa direzione.

A questa ipotesi aggiungiamo l'assunzione di una simmetria cilindrica dei profili, ovvero assumiamo che è possibile trascurare la variazione dei parametri termodinamici nella direzione angolare. In questo modo il problema diventa monodimensionale nello spazio.

Per l'esecuzione dei bilanci possiamo quindi fare riferimento all'elemento, che è infinitesimo nella sola direzione radiale, rappresentato nella figura seguente



Il bilancio di materia nella fase gas sarà quindi costituito da un termine di accumulo sia per la fase gas che per la fase solida e da portate di massa che si muovono soltanto nella direzione radiale con flusso diffusivo.

I termini del bilancio sono i seguenti

Flusso diffusivo in direzione radiale: $N_{\text{adiff}}(r) = -D_e \frac{\partial C}{\partial r}$

$N_{\text{adiff}}(r)$ = flusso diffusivo lungo r

D_e = diffusività efficace

Termine di accumulo: $\frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t}$

C_s = concentrazione di inquinante sul solido

C = concentrazione di inquinante all'interno del gas, esterno alle particelle di carbone

Elaborando le precedenti equazioni di bilancio di materia si ottiene infine la seguente equazione:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{De} \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{1}{De} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Questa equazione differenziale a derivate parziali di secondo ordine può essere integrata utilizzando le seguenti condizioni ai limiti:

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall r, t = 0 \Rightarrow C = C_0 \Rightarrow C_s = C_{s0} \\ \forall t, r = 0 \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ \forall t, r = R \Rightarrow De \frac{\partial C}{\partial r} = K_c \cdot C \end{array} \right.$$

I termini C_0 e C_{s0} rappresentano la concentrazione iniziale del gas da adsorbire all'interno, rispettivamente, della fase gassosa e della fase solida. Abbiamo supposto che il fenomeno venga studiato a partire da un solido che non contiene CO₂. Pertanto, al tempo $t < 0$ la concentrazione della CO₂ nella fase gassosa e nella fase solida sono uguali a zero. Per $t = 0$ il valore di C_0 è diverso da zero e dipende dalla posizione all'interno della particella di carbone. Nella terza condizione al contorno, il termine K_c rappresenta il coefficiente di scambio di materia nel film gassoso che circonda la particella di carbone.

All'equazione di bilancio di materia nella fase gas deve essere aggiunta l'analoga equazione di bilancio di materia della specie adsorbita nel carbone:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = K_c \cdot a (C - C_e)$$

I termini presenti in questa equazione differenziale del primo ordine hanno il seguente significato:

K_c = coefficiente di trasporto di materia nel film che circonda la particella

a = superficie esterna specifica della particella di carbone

C_e = concentrazione del gas in equilibrio con la specie adsorbita.

Per integrare questa equazione differenziale è necessaria una sola condizione che viene assegnata all'istante iniziale. Avremo cioè:

$$t = 0 \quad C_s = 0$$

Ci pare importante segnalare che nella precedente equazione compare una sola variabile indipendente e quindi, in questo senso, si tratta di un'equazione differenziale ordinaria. Si deve però tenere presente che questa equazione si deve scrivere per ogni posizione radiale all'interno della particella e perciò il valore di C_s varia sia con il tempo che con il raggio. Per questa ragione abbiamo utilizzato la simbologia delle derivate parziali.

Per la risoluzione dell'equazione differenziale che descrive l'andamento della concentrazione della CO₂ nella fase gassosa (a derivate parziali, di secondo ordine) abbiamo utilizzato il metodo alle differenze finite in forma esplicita. Questo metodo consiste

nell'approssimare le derivate, tramite uno sviluppo in serie di Taylor, in rapporti incrementali (differenze finite). Quando questa trasformazione viene applicata alle derivate parziali lungo r, il rapporto incrementale può essere calcolato, nell'intervallo di tempo fra t e t+dt, sia nel primo che nel secondo estremo dell'intervallo, così come in un qualunque punto all'interno dell'intervallo. Calcolare le derivate nel primo estremo permette però di semplificare in modo sostanziale il calcolo successivo. Infatti, da questa discretizzazione (di solito denominata come metodo esplicito) deriva che la matrice formata dai termini che dobbiamo calcolare è di tipo (mono)diagonale. In pratica questo significa che in ogni equazione compare un solo valore incognito rappresentato dal termine della diagonale principale della matrice, per cui la sua risoluzione è diretta e non è quindi necessario ricorrere a metodi iterativi.

La discretizzazione si avvale quindi delle equazioni seguenti

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta r^2} \quad \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2\Delta r}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t}$$

La discretizzazione dell'equazione differenziale “ordinaria”, che descrive la variazione nel tempo della concentrazione della CO₂ nella fase solida, è stata condotta utilizzando semplicemente il metodo di Eulero, come risulta dalla seguente equazione.

$$C_{S_{i,j+1}} = C_{S_{i,j}} + K \cdot a \cdot (C_{i,j} - C_{e_{i,j}}) \cdot dt$$

In accordo con quanto già detto prima discutendo l'equazione differenziale di origine, tutti i termini di concentrazione sono affetti da due indici, uno radiale e uno temporale.

Il termine Ce che compare nell'equazione rappresenta il valore della concentrazione della CO₂ nel solido, all'equilibrio con il gas che circonda la particella. Essa viene determinata utilizzando l'isoterma di equilibrio di Freundlich-Langmuir. L'equazione originale è stata espressa nella forma seguente:

$$\Theta = \frac{\omega}{L} = \frac{BP}{1 + BP}$$

Il significato dei termini di questa equazione è stato già descritto in precedenza. Si deve ricordare che il valore della pressione può essere espresso in funzione della temperatura e della concentrazione del gas da adsorbire, mediante un'equazione di stato dei gas. In questo modello abbiamo utilizzato, come del resto è consigliato in letteratura, la semplice equazione generale dei gas perfetti.

Con queste assunzioni e tenendo conto della notazione utilizzata nel metodo numerico, otteniamo l'equazione nella forma seguente

$$C_{e_{i,j+1}} = \frac{C_{S_{i,j+1}} / L}{10^{-3} \cdot BRT \cdot \left(1 - C_{S_{i,j+1}} / L \right)}$$

Si è detto nell'introduzione generale che i valori delle costanti di qualsiasi equazione di equilibrio di adsorbimento dipende in modo forte dal tipo di carbone su cui si esegue la sperimentazione e da alcuni parametri fisici tra cui il più importante è la temperatura del sistema. Questo significa che, ove si voglia studiare il comportamento di un particolare giacimento di carbone, la prima parte dello studio deve comprendere un'analisi dell'equilibrio di adsorbimento su quel particolare carbone.

Nel nostro caso, lo studio è semplicemente di tipo conoscitivo e quindi risulta giustificato fare ricorso a dati sperimentali ottenuti per qualunque carbone, proveniente da un qualunque giacimento e strato. Ci siamo perciò rivolti alla Letteratura e abbiamo scelto i dati che provengono dallo studio condotto per un carbone proveniente dagli USA (*Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany Coal*). Nello studio sono presenti diverse isoterme sperimentali di adsorbimento e per alcune di esse sono riportati anche i valori delle costanti dell'equazione di Langmuir. In particolare, nel nostro lavoro abbiamo fatto riferimento all'adsorbimento della CO₂ nel carbone a 130 °F.

L'ultima parte del lavoro preparatorio è costituita dalla scrittura delle equazioni differenziali in termini discreti. Per questo si utilizzano le discretizzazioni già descritte in precedenza che saranno applicate sia ai punti interni al dominio di integrazione, sia alle condizioni al contorno.

- Equazioni intermedie:

$$C_{i,j+1} = (De \cdot dt) * \left[C_{i-1,j} \cdot \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{r(i) \cdot 2h} \right) + C_{i,j} \cdot \left(-\frac{2}{h^2} - \frac{K \cdot a}{De} + \frac{1}{De \cdot dt} \right) + C_{i+1,j} \cdot \left(\frac{1}{h^2} + \frac{1}{2h \cdot r(i)} \right) + C_{ei,j} \cdot \frac{K \cdot a}{De} \right]$$

- Ultima equazione (condizione per r=R):

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{Kc \cdot C_{ext}}{De} \quad \rightarrow \quad \frac{C_{n,j} - C_{n-1,j}}{h} = \frac{Kc \cdot C_{ext}}{De}$$

Dove con C_{ext} viene indicata la concentrazione esterna nota, che calcolo con l'equazione dei gas perfetti. Nei nostri calcoli abbiamo utilizzato i seguenti valori: la temperatura è pari a 50°C e la pressione a 70 atm.

L'equazione esplicita risultante è quindi la seguente

$$C_{i+1,j} = C_i + \frac{Kc \cdot h \cdot C_{ext}}{De}$$

- Prima equazione (condizione per r=0):

Come noto, questa condizione rende indeterminata l'equazione differenziale di secondo ordine che deriva dall'ipotesi assunta di simmetria cilindrica. Una volta risolta questa indeterminazione facendo ricorso alla teoria dei limiti, si ottiene la seguente equazione differenziale

$$2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{1}{De} \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{1}{De} \frac{\partial C}{\partial t}$$

A questo punto la discretizzazione può essere condotta con la tecnica tradizionale, facendo attenzione al fatto che, per la simmetria cilindrica, i valori di qualunque parametro con indice opposto sono identici.

$$C_{0,j+1} = (De \cdot dt) \left[C_{1,j} \cdot \left(\frac{4}{h^2} \right) + C_{0,j} \cdot \left(-\frac{4}{h^2} - \frac{K \cdot a}{De} + \frac{1}{De \cdot dt} \right) + C_{ei,j} \cdot \frac{K \cdot a}{De} \right]$$

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice A1

Dalla risoluzione delle equazioni si è ottenuto l'andamento della concentrazione nel gas, nel solido e all'equilibrio in funzione del tempo e del raggio della particella.

Di seguito verranno riportati i grafici:

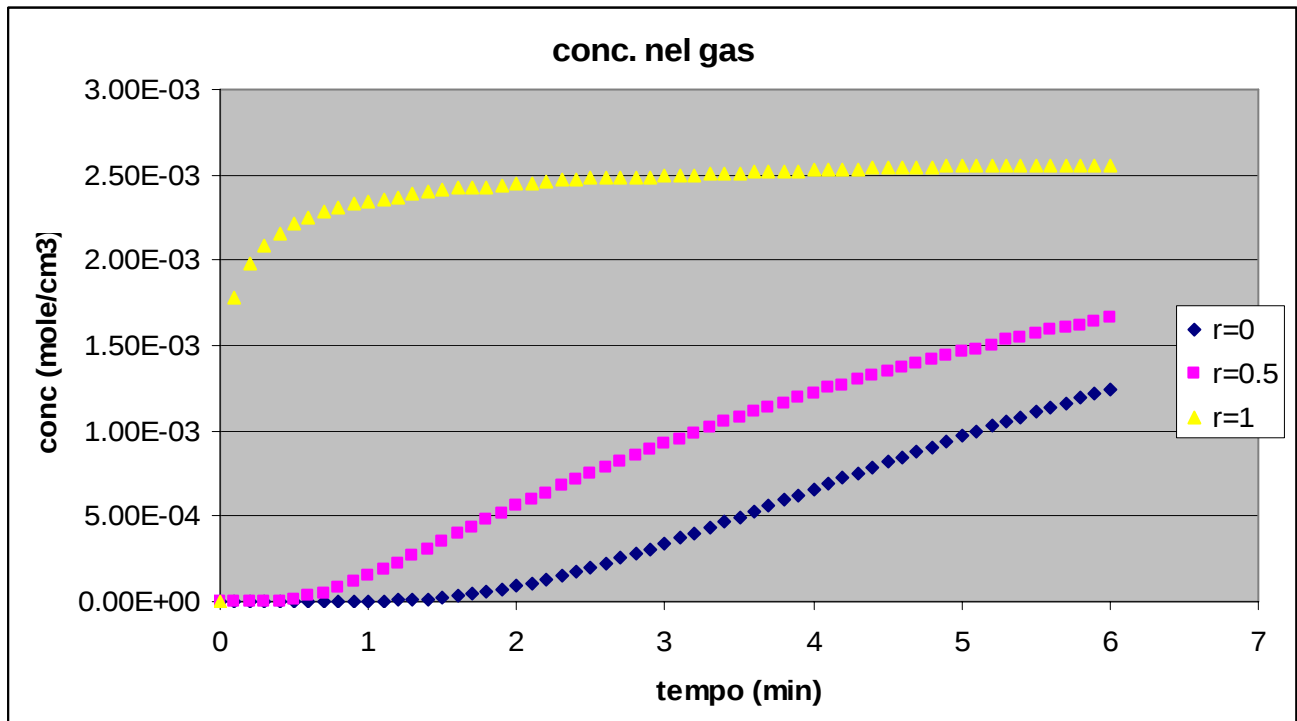


Fig. 1: Andamento della concentrazione della CO₂ nel gas in diverse posizioni radiali

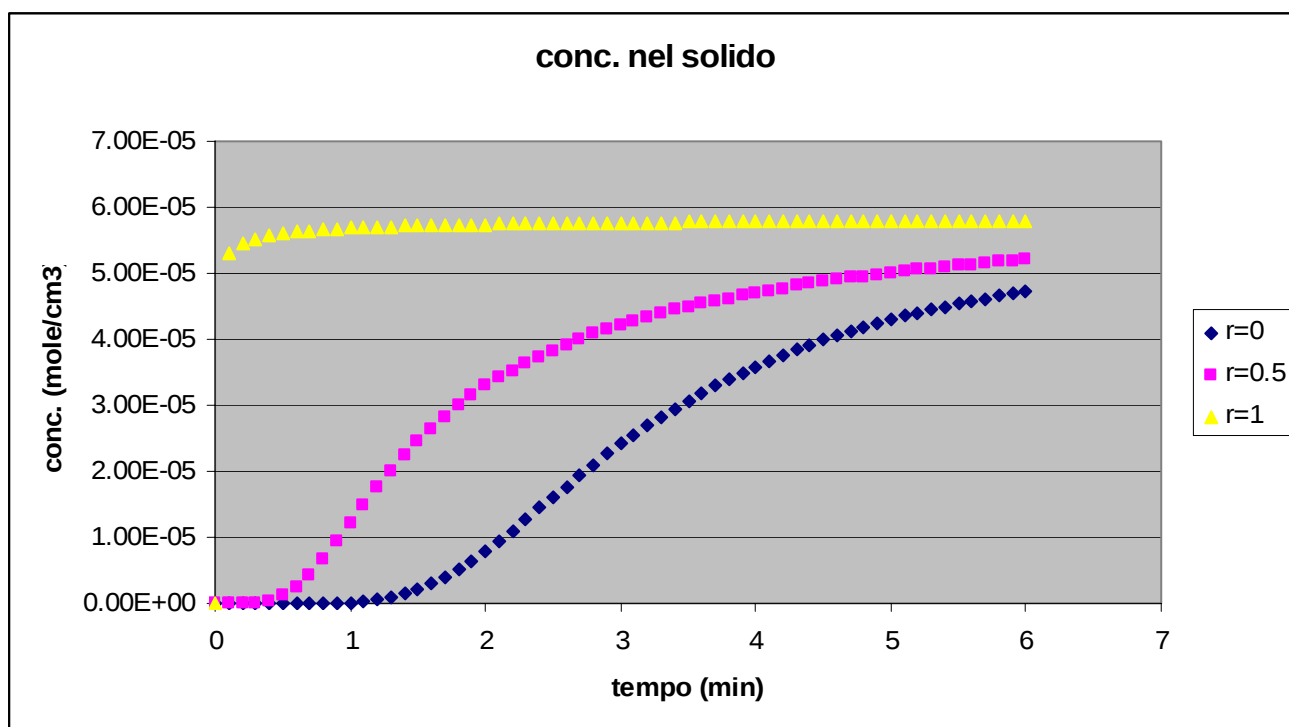


Fig. 2: Andamento della concentrazione della CO₂ nel solido in diverse posizioni radiali

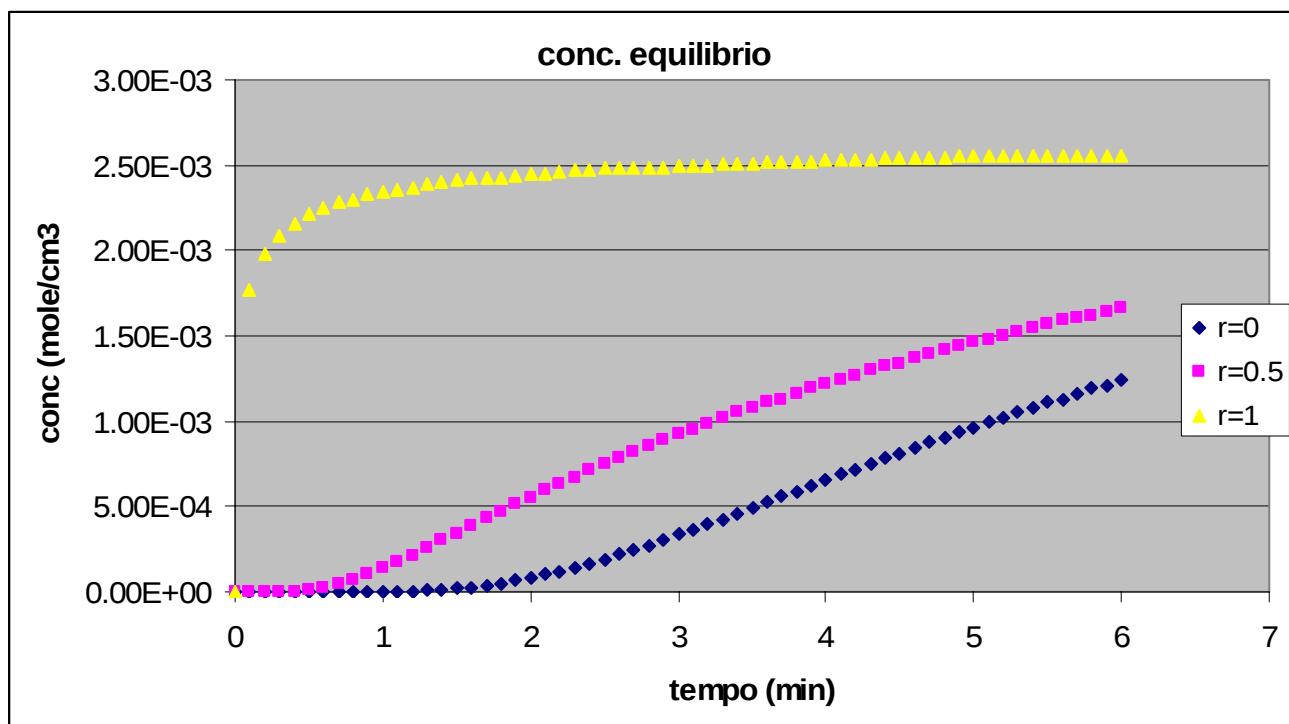


Fig. 3: Andamento della concentrazione della CO₂ all'equilibrio in diverse posizioni radiali

Dai grafici emerge che la concentrazione della CO₂ aumenta in tutti e tre i casi sia lungo il raggio che al variare del tempo.

E' stato studiata inoltre la variazione della concentrazione in funzione della pressione, e come emerge dai grafici seguenti, la concentrazione aumenta all'aumentare della pressione.

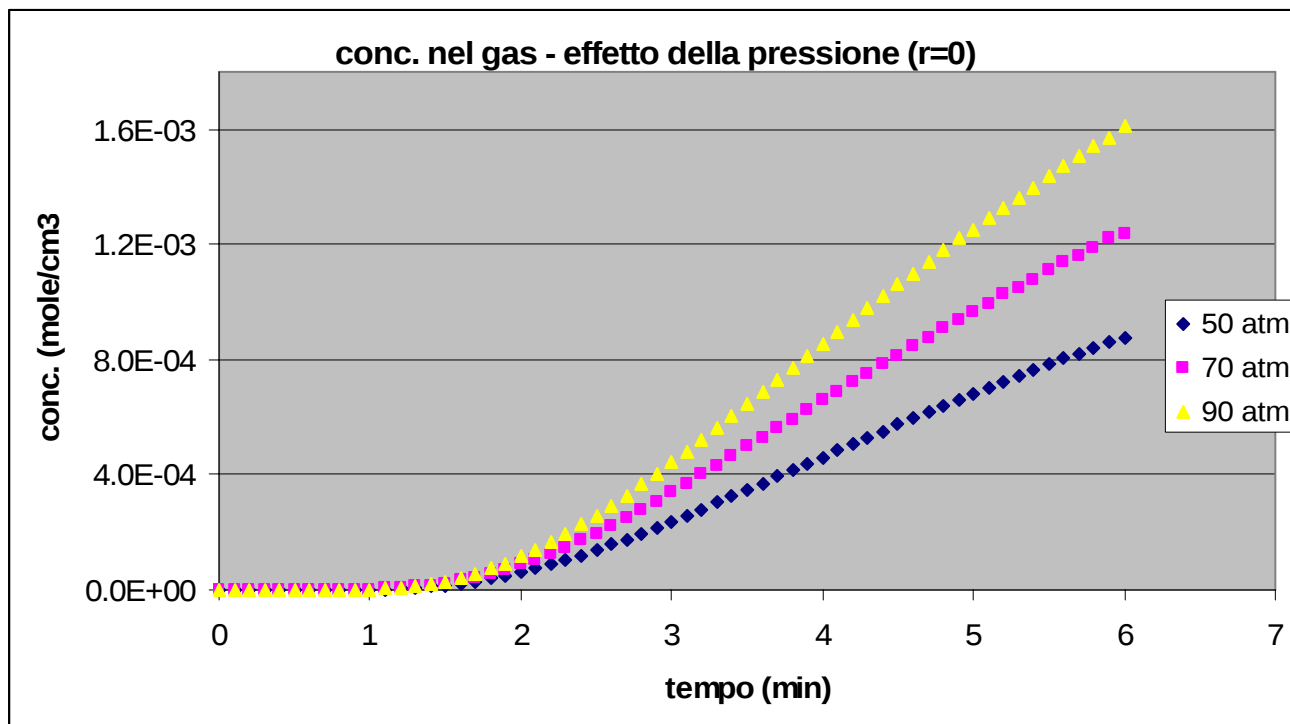


Fig. 4: Andamento della concentrazione della CO₂ nel gas a differenti pressioni sull'asse della particella cilindrica (r=0)

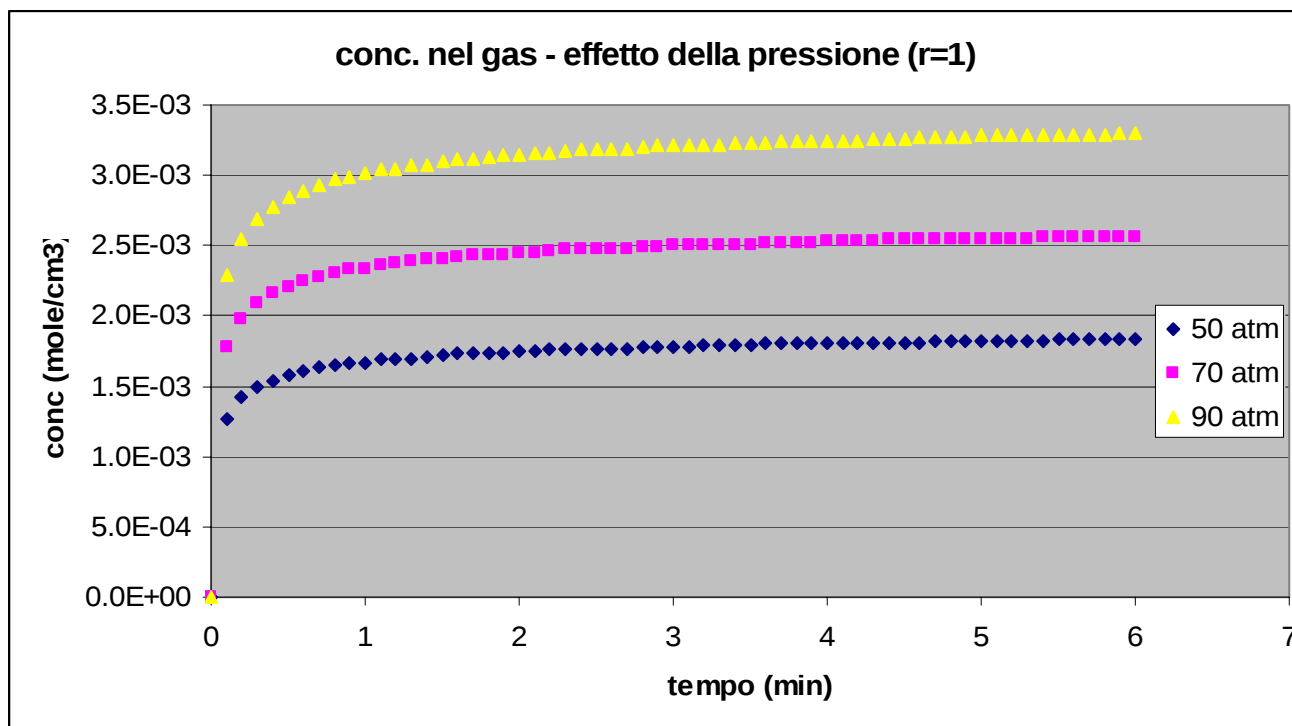


Fig. 5: Andamento della concentrazione della CO₂ nel gas a differenti pressioni sull'asse della particella cilindrica (r=1)

Desorbimento del CH₄.

Anche per questa modellazione abbiamo fatto riferimento ad una particella di carbone di forma cilindrica indefinita in modo da trascurare l'effetto dovuto alle estremità della particella e di supporre che i profili (di concentrazione e degli altri parametri termodinamici) siano piatti nella direzione longitudinale. Abbiamo anche assunto che si verifichi una simmetria cilindrica dei profili, in modo che il problema possa essere trattato come monodimensionale nello spazio.

Sotto queste ipotesi e con il procedimento che abbiamo già descritto nella parte precedente, possiamo ottenere la seguente equazione differenziale che descrive la variazione, nel tempo e lungo il raggio, della concentrazione del metano nella fase gassosa.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{De} \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{1}{De} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Le condizioni ai limiti a cui è soggetta questa equazione differenziale sono, in simboli, simili a quelle scritte per il caso dell'adsorbimento dell'anidride carbonica. Ovviamente i valori numerici sono differenti. Contrariamente a quanto accadeva nel caso dell'adsorbimento, in questo caso la concentrazione iniziale del metano nella fase solida è diversa da zero. Inoltre, la concentrazione iniziale nella fase gassosa corrisponde al valore che sta in equilibrio con quella nella fase solida.

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall r, t = 0 \Rightarrow C = C_0 \Rightarrow C_s = C_{s0} \\ \forall t, r = 0 \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ \forall t, r = R \Rightarrow -De \frac{\partial C}{\partial r} = K_c \cdot C \end{array} \right.$$

Anche il bilancio relativo alla particella è analogo a quello già visto per l'adsorbimento, salvo che il verso del trasferimento di materia è adesso invertito. Inoltre, come già detto, la concentrazione iniziale nel solido è diversa da zero.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = K \cdot a (C_e - C)$$

Anche per questo problema abbiamo integrato le equazioni differenziali adottando un metodo di discretizzazione di tipo esplicito. Le equazioni alle differenze che si ottengono in questo modo sono molto simili a quelle già viste. Pertanto riportiamo qui di seguito soltanto gli elementi fondamentali di questa parte del lavoro.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta r} \quad \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2\Delta r}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t}$$

$$C_{S_{i,j+1}} = C_{S_{i,j}} + K \cdot a \cdot (C_{e_{i,j}} - C_{i,j}) \cdot dt$$

$$C_{e_{i,j+1}} = \frac{C_{S_{i,j+1}} / L}{10^{-3} \cdot \text{BRT} \cdot \left(1 - C_{S_{i,j+1}} / L\right)}$$

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice B1

Dalla risoluzione delle equazioni si è ottenuto l'andamento della concentrazione nel gas, nel solido e all'equilibrio in funzione del tempo e del raggio della particella. Di seguito vengono riportati alcuni grafici:

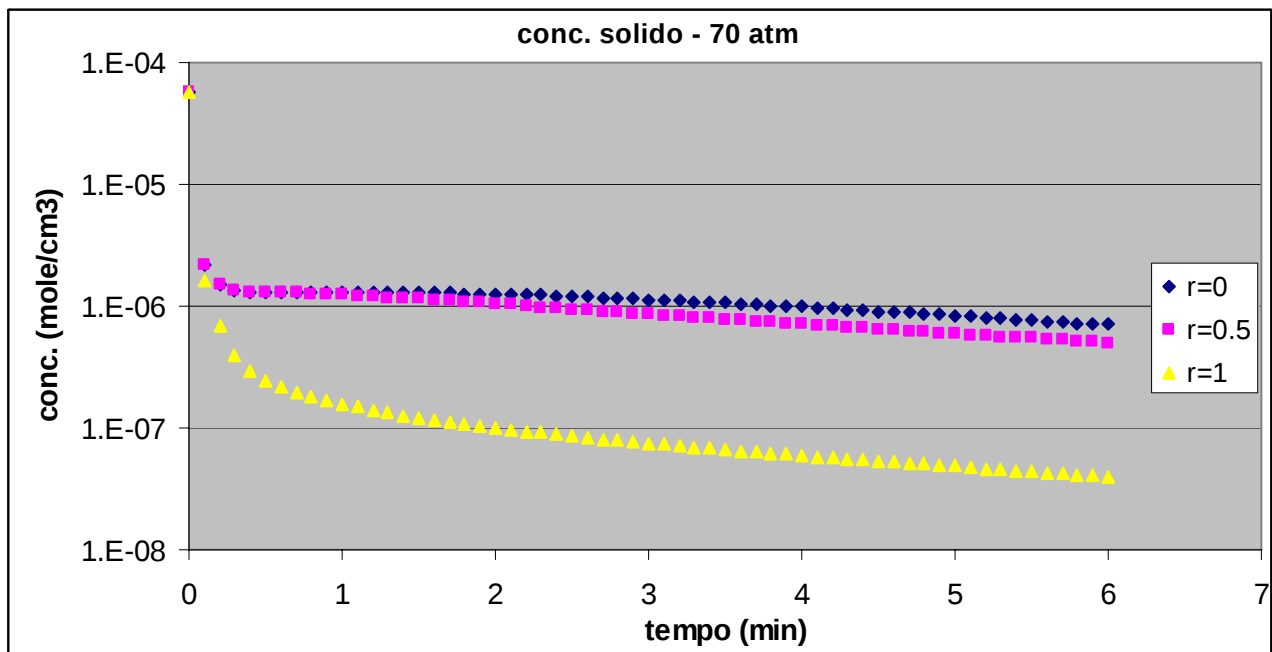


Fig. 1: Andamento della concentrazione del CH₄ nel solido a 70 atm in diverse posizioni all'interno della particella solida

Come si vede, per i dati da noi utilizzati nel calcolo, la variazione di concentrazione nel nucleo della particella, sia per $r=0$ che per $r=0.5$, la variazione di concentrazione è molto lenta. Un comportamento analogo, anche più marcato, si registra per la concentrazione nella fase gassosa.

Per quanto riguarda la variazione della concentrazione del metano in funzione della pressione, esse sono poco significative a qualunque valore della pressione.

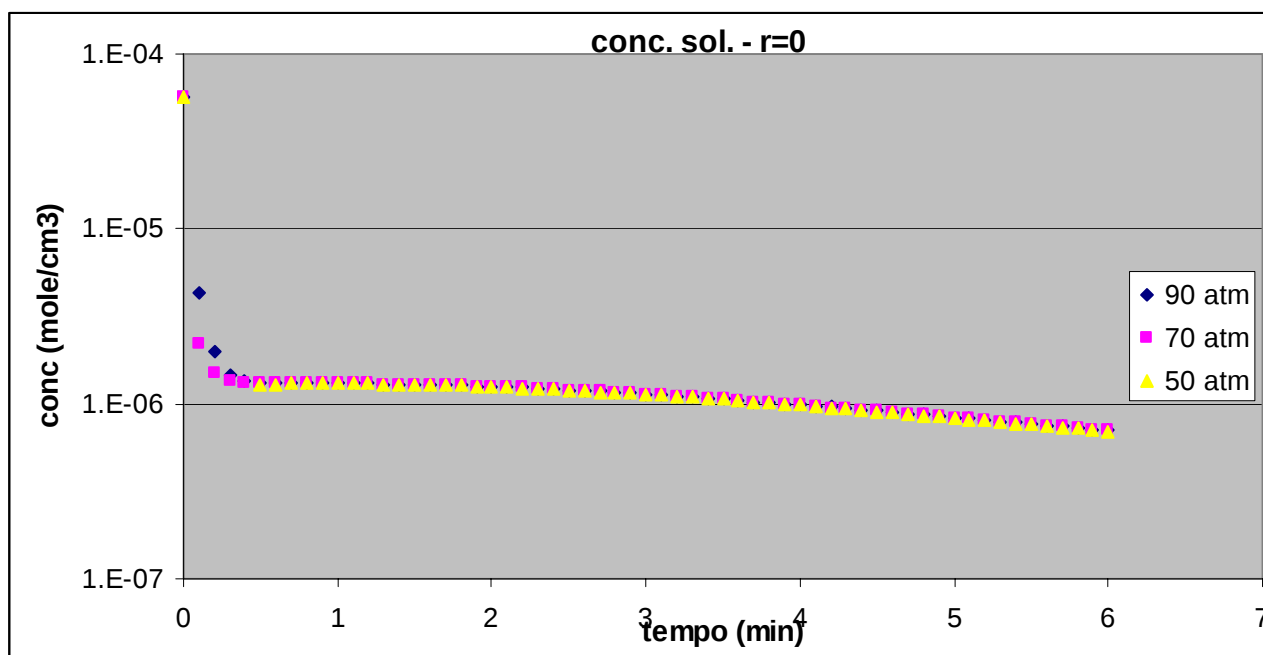


Fig. 2: Andamento della concentrazione del CH₄ nel solido a differenti pressioni al centro della particella

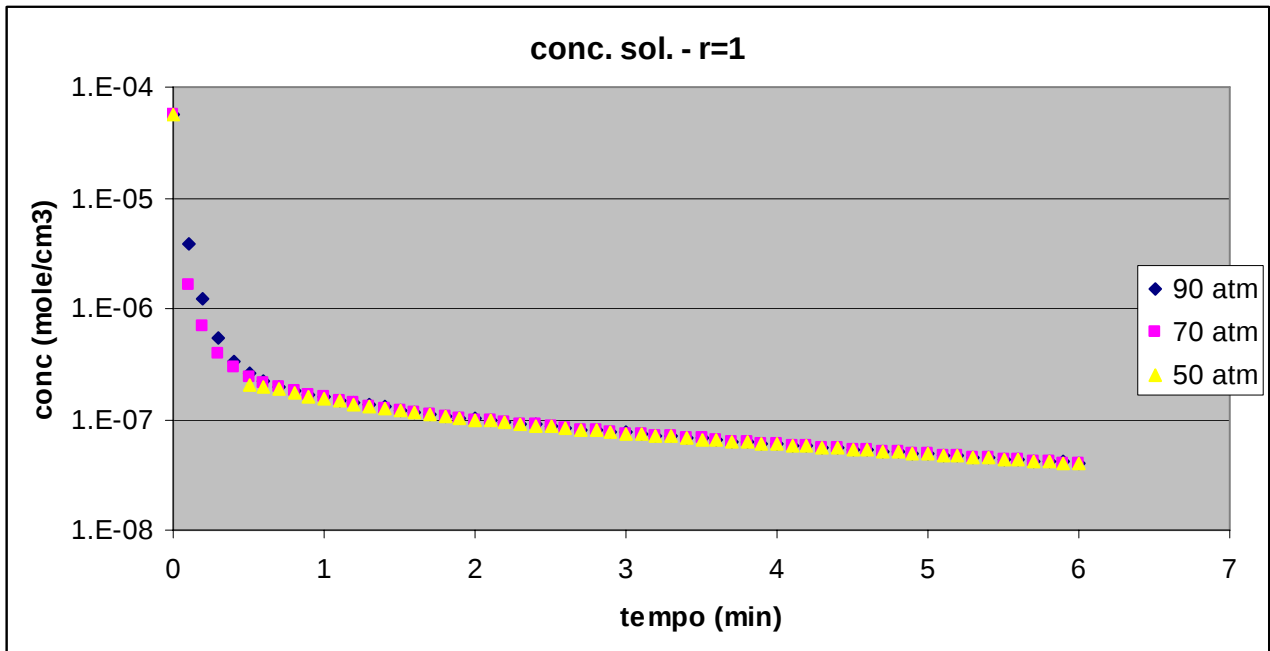


Fig. 5: Andamento della concentrazione del CH₄ nel solido a differenti pressioni alla superficie della particella

Adsorbimento della CO₂ e desorbimento del CH₄ in una lastra piana.

In questa fase si è voluto simulare, anche se in modo semplificato, il comportamento della CO₂ e del CH₄ all'interno di uno strato di carbone in un sistema ECBM. In questo sistema si mette in opera la sostituzione del metano adsorbito inizialmente nel carbone con anidride carbonica. Per svolgere questo compito si praticano nel terreno due pozzi che hanno termine nello strato di carbone studiato. In uno di questi pozzi viene iniettata anidride carbonica ad una pressione che permetta di spostare l'equilibrio di adsorbimento del metano. Mentre l'anidride carbonica viene adsorbita, il metano viene desorbito e si sposta, per diffusione o per moto convettivo, verso l'altro pozzo attraverso il quale esso viene aspirato.

Il modello è in generale molto complicato, sia dal punto di vista fisico, ma anche dal punto di vista geometrico.

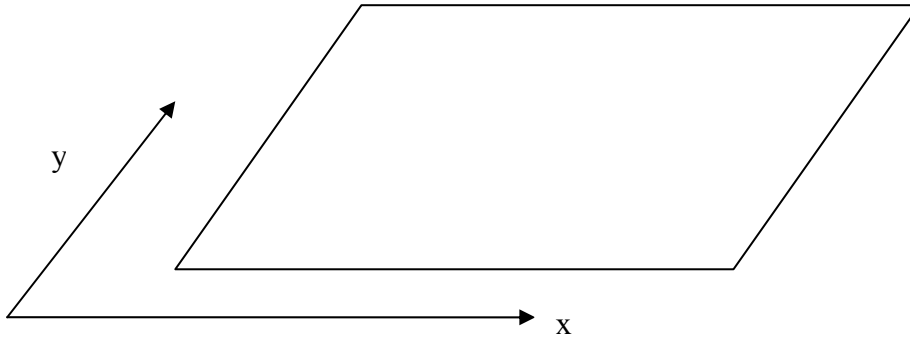
Le complicazioni fisiche sono molteplici in quanto durante lo svolgimento del processo si verificano fenomeni che esorbitano da quelli elementari di adsorbimento, desorbimento e flusso diffusivo. Si verificano infatti moti di tipo convettivo retti da modelli comportamentali del tipo dell'equazione di Darcy, si verificano anche fenomeni dovuti alla umidificazione del carbone con l'acqua iniettata insieme alla CO₂ come anche fenomeni di rigonfiamento che derivano dalla sostituzione del metano con l'anidride carbonica, etc. Abbiamo ritenuto però che in questa prima fase si possa trascurare l'influenza di questo tipo di fenomeni e abbiamo quindi descritto l'evoluzione della concentrazione dei due componenti soltanto attraverso gli stadi più importanti. Si è in pratica supposto che il fenomeno possa essere descritto da adsorbimento e desorbimento isotermi in un sistema solido a densità costante e abbiamo tenuto conto dei moti di tipo diffusivo e convettivo alla Darcy.

La complicazione che deriva dal punto di vista geometrico è dovuta alla tridimensionalità del fenomeno. L'adsorbimento / desorbimento avviene infatti in uno strato dalla geometria che non sempre è facilmente descrivibile e inoltre il dominio del sistema non è nemmeno completamente delimitato. In questa prima fase abbiamo voluto semplificare questo aspetto prendendo a riferimento alcune osservazioni. La prima è che lo spessore dello strato è di norma molto piccolo rispetto all'estensione delle altre due coordinate spaziali. Pertanto si può ritenere che i profili di concentrazione non siano variabili in modo sensibile lungo lo spessore dello strato. Tenendo conto di ciò, abbiamo ritenuto di poter trascurare questo calcolo e ci siamo quindi riferiti ad un dominio di calcolo soltanto bidimensionale.

Il nostro dominio è quindi costituito da una lastra piana indefinita di spessore costante che, per l'integrazione numerica, è stata sostituita da una lastra piana definita. Naturalmente lo spessore della lastra non figura nelle equazioni differenziali che descrivono il sistema e quindi non è presente nemmeno nel calcolo numerico.

Abbiamo supposto che la lunghezza della piastra in direzione x sia pari a L e la larghezza in direzione y sia pari a M . Supponiamo inoltre che l'immissione della CO₂ avvenga in un punto P_0 di coordinate $1/3 L$ e $1/2 M$, e supponiamo infine che l'estrazione del CH₄ avvenga nel punto P_1 di coordinate $2/3 L$ e $1/2 M$.

Qui di seguito è riportata una rappresentazione grafica del dominio appena descritto.



L'equazione di bilancio di materia per l'anidride carbonica può essere descritta dalla seguente relazione:

$$\begin{aligned} De \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial y^2} \right) - v_x \cdot \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} - v_y \cdot \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial y} + Q \cdot \delta(P - P_0) = \\ = \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial C_{sCO_2}}{\partial t} \end{aligned}$$

Gran parte dei simboli ha un significato ben conosciuto e sono stati descritti per i due modelli precedenti. I termini non ancora descritti sono le velocità di flusso convettivo (v_x e v_y) nelle due direzioni degli assi, e la portata Q di anidride carbonica che viene iniettata nello strato. Il termine $\delta(P - P_0)$ rappresenta la funzione di Dirac bidimensionale centrata sul punto di immissione della CO₂ che abbiamo indicato come P_0 .

Le condizioni ai limiti (una iniziale sul tempo e le altre sul contorno del dominio di integrazione) sono le seguenti:

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall x, y, t = 0 \Rightarrow C_{CO_2} = C_{0CO_2} \\ \forall t, x = 0, x = L \Rightarrow \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} = 0 \\ \forall t, y = 0, y = M \Rightarrow \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial y} = 0 \end{array} \right.$$

L'equazione differenziale può essere discretizzata nel modo seguente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} &= \frac{C_{CO_2 i+1, j, k} - 2C_{CO_2 i, j, k} + C_{CO_2 i-1, j, k}}{\Delta x^2} \\ \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} &= \frac{C_{CO_2 i+1, j, k} - C_{CO_2 i-1, j, k}}{2\Delta x} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial y^2} = \frac{C_{CO_2,i,j+1,k} - 2C_{CO_2,i,j,k} + C_{CO_2,i,j-1,k}}{\Delta y^2}$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial y} = \frac{C_{CO_2,i,j+1,k} - C_{CO_2,i,j-1,k}}{2\Delta y}$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = \frac{C_{i,j,k+1} - C_{i,j,k}}{\Delta t}$$

All'equazione di bilancio di materia descritta in precedenza si deve aggiungere l'equazione di bilancio di materia della specie adsorbita nel carbone:

$$\frac{\partial C_{sCO_2}}{\partial t} = K \cdot a \cdot (C - C_e)$$

Tutti i termini di questa equazione sono ben conosciuti in quanto già utilizzati altrove. Dalla sua discretizzazione si ottiene:

$$C_{sCO_2,i,j,k+1} = C_{sCO_2,i,j,k} + K \cdot a \cdot (C_{CO_2,i,j,k} - C_{eCO_2,i,j,k}) \cdot dt$$

La concentrazione all'equilibrio viene determinata utilizzando l'isoterma di equilibrio di Freundlich-Langmuir. L'equazione utilizzata è analoga a quella del caso precedente:

$$\Theta = \frac{\omega}{L} = \frac{BP}{1 + BP}$$

I dati relativi alle costanti sono stati trovati in letteratura, facendo riferimento all'adsorbimento della CO₂ nel carbone a 130°F. Esplicitando l'equazione di equilibrio nel termine relativo alla concentrazione all'equilibrio si ottiene:

$$C_{eCO_2,i,j,k+1} = \frac{C_{sCO_2,i,j,k+1} / L}{10^{-3} \cdot BRT \cdot \left(1 - C_{sCO_2,i,j,k} / L \right)}$$

Applicando il metodo delle differenze finite si scrivono le equazioni per tutti i punti, sottintendendo che le concentrazioni si riferiscono all'anidride carbonica

- Equazioni intermedie:

$$C_{i,j,k+1} = C_{i,j,k} + \Delta t \cdot \left[\begin{aligned} &De \cdot \left(\frac{C_{i+1,j,k} - 2C_{i,j,k} + C_{i-1,j,k}}{\Delta x^2} + \frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k} + C_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} \right) - \\ &v_x \cdot \left(\frac{C_{i+1,j,k} - C_{i,j,k}}{\Delta x} \right) - v_y \cdot \left(\frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k}}{\Delta y} \right) + Q \cdot \delta \cdot (P - P_0) \\ &- K \cdot a \cdot (C_{i,j,k} - C_{e,i,j,k}) \end{aligned} \right]$$

- Prima e ultima equazione:

$$C_{i,j,k+1} = C_{i,j,k} + \Delta t \cdot \left[\begin{aligned} &De \cdot \left(\frac{C_{i+1,j,k} - 2C_{i,j,k} + C_{i-1,j,k}}{\Delta x^2} + \frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k} + C_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} \right) \\ &+ Q \cdot \delta \cdot (P - P_0) - K \cdot a \cdot (C_{i,j,k} - C_{e,i,j,k}) \end{aligned} \right]$$

Allo stesso modo si può trattare il problema del desorbimento del metano. L'equazione di bilancio di materia per il desorbimento può essere descritta dalla seguente relazione:

$$De \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial y^2} \right) - v_x \cdot \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial x} - v_y \cdot \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial y} + Q \cdot \delta (P - P_1) =$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} + \frac{\partial C_{sCH_4}}{\partial t}$$

Il significato di tutti i simboli di questa equazione è analogo a quello dei simboli utilizzati nell'equazione relativa all'adsorbimento dell'anidride carbonica. Le condizioni al contorno sono anch'esse analoghe e sono le seguenti:

$$\left\{ \begin{aligned} &\forall x, y, t = 0 \Rightarrow C_{CH_4} = C_{0CH_4} \\ &\forall t, x = 0, x = L \Rightarrow \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial x} = 0 \\ &\forall t, y = 0, y = M \Rightarrow \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial y} = 0 \end{aligned} \right.$$

Anche se non strettamente necessario riportiamo di seguito lo schema di discretizzazione adottato per quest'ultima equazione.

$$\frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial x^2} = \frac{C_{CH_4 i+1,j,k} - 2C_{CH_4 i,j,k} + C_{CH_4 i-1,j,k}}{\Delta x^2}$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial x} = \frac{C_{CH_4 i+1, j, k} - C_{CH_4 i-1, j, k}}{2\Delta x}$$

$$\frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial y^2} = \frac{C_{CH_4 i, j+1, k} - 2C_{CH_4 i, j, k} + C_{CH_4 i, j-1, k}}{\Delta y^2}$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial y} = \frac{C_{CH_4 i, j+1, k} - C_{CH_4 i, j-1, k}}{2\Delta y}$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} = \frac{C_{i, j, k+1} - C_{i, j, k}}{\Delta t}$$

Anche in questo caso all'equazione di bilancio di materia in fase gas unisco l'equazione di bilancio di materia della specie adsorbita nel carbone:

$$\frac{\partial C_{sCH_4}}{\partial t} = K \cdot a \cdot (C_e - C)$$

I simboli non hanno bisogno di spiegazione. Dalla discretizzazione si ottiene:

$$C_{sCH_4 i, j, k+1} = C_{sCH_4 i, j, k} + K \cdot a \cdot (C_{CH_4 i, j, k} - C_{eCH_4 i, j, k}) \cdot dt$$

La concentrazione all'equilibrio viene determinata utilizzando l'isoterma di equilibrio di Freundlich-Langmuir. L'equazione utilizzata è analoga a quella del caso precedente:

$$\Theta = \frac{\omega}{L} = \frac{BP}{1 + BP}$$

I dati relativi alle costanti sono stati trovati in letteratura, facendo riferimento all'adsorbimento nel carbone a 130°F. Esplicitando l'equazione di equilibrio nel termine relativo alla concentrazione all'equilibrio si ottiene:

$$C_{eCH_4 i, j, k+1} = \frac{C_{sCH_4 i, j, k+1} / L}{10^{-3} \cdot BRT \cdot \left(1 - C_{sCH_4 i, j, k} / L\right)}$$

Applicando il metodo delle differenze finite si ottengono infine le seguenti equazioni alle differenze per tutti i punti, nelle quali si sottintende che le concentrazioni si riferiscono al metano

- Equazioni intermedie:

$$C_{i,j,k+1} = C_{i,j,k} + \Delta t \cdot \left[\text{De} \cdot \left(\frac{C_{i+1,j,k} - 2C_{i,j,k} + C_{i-1,j,k}}{\Delta x^2} + \frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k} + C_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} \right) - v_x \cdot \left(\frac{C_{i+1,j,k} - C_{i,j,k}}{\Delta x} \right) - v_y \cdot \left(\frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k}}{\Delta y} \right) + Q \cdot \delta \cdot (P - P_1) + K \cdot a \cdot (C_{i,j,k} - C_{e,i,j,k}) \right]$$

- Prima e ultima equazione:

$$C_{i,j,k+1} = C_{i,j,k} + \Delta t \cdot \left[\text{De} \cdot \left(\frac{C_{i+1,j,k} - 2C_{i,j,k} + C_{i-1,j,k}}{\Delta x^2} + \frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k} + C_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} \right) + Q \cdot \delta \cdot (P - P_1) + K \cdot a \cdot (C_{i,j,k} - C_{e,i,j,k}) \right]$$

Le velocità che compaiono nelle due equazioni differenziali vengono determinate introducendo l'equazione di Darcy. L'equazione globale è data da:

$$v = \frac{\Theta \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} + \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial x} + \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial y} + \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial y} \right)$$

Dove:

Θ = permeabilità [m²]

ε = grado di vuoto

T = temperatura [K]

R = costante universale dei gas $\left[\frac{\text{joule}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$

μ = viscosità $\left[\frac{\text{Kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}} \right]$

v = velocità [m/sec]

Le velocità lungo le due componenti sono date da:

$$v_x = \frac{\Theta \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} + \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial x} \right)$$

$$v_y = \frac{\Theta \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial y} + \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial y} \right)$$

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice C1

Riportiamo nelle pagine seguenti un esempio dei risultati ottenuti con il programma di calcolo. I risultati sono stati ottenuti a tre diversi tempi di esposizione: 600, 6000 e 12000 secondi

t= 600.

0.	0.25E-13	0.15E-12	0.14E-11	0.73E-11	0.20E-10	0.28E-10	0.20E-10	0.73E-11	0.14E-11	0.15E-12	0.25E-13
200.	0.40E-13	0.24E-12	0.23E-11	0.12E-10	0.32E-10	0.44E-10	0.32E-10	0.12E-10	0.23E-11	0.24E-12	0.40E-13
400.	0.16E-12	0.96E-12	0.91E-11	0.46E-10	0.12E-09	0.17E-09	0.12E-09	0.46E-10	0.91E-11	0.96E-12	0.16E-12
600.	0.63E-12	0.38E-11	0.36E-10	0.18E-09	0.49E-09	0.68E-09	0.49E-09	0.18E-09	0.36E-10	0.38E-11	0.63E-12
800.	0.23E-11	0.14E-10	0.13E-09	0.66E-09	0.18E-08	0.24E-08	0.18E-08	0.66E-09	0.13E-09	0.14E-10	0.23E-11
1000.	0.76E-11	0.46E-10	0.43E-09	0.22E-08	0.58E-08	0.80E-08	0.58E-08	0.22E-08	0.43E-09	0.46E-10	0.76E-11
1200.	0.23E-10	0.14E-09	0.13E-08	0.65E-08	0.17E-07	0.24E-07	0.17E-07	0.65E-08	0.13E-08	0.14E-09	0.23E-10
1400.	0.64E-10	0.38E-09	0.36E-08	0.18E-07	0.47E-07	0.65E-07	0.47E-07	0.18E-07	0.36E-08	0.38E-09	0.64E-10
1600.	0.16E-09	0.96E-09	0.89E-08	0.44E-07	0.12E-06	0.16E-06	0.12E-06	0.44E-07	0.89E-08	0.96E-09	0.16E-09
1800.	0.37E-09	0.22E-08	0.20E-07	0.99E-07	0.26E-06	0.35E-06	0.26E-06	0.99E-07	0.20E-07	0.22E-08	0.37E-09
2000.	0.76E-09	0.45E-08	0.41E-07	0.20E-06	0.51E-06	0.70E-06	0.51E-06	0.20E-06	0.41E-07	0.45E-08	0.76E-09
2200.	0.14E-08	0.83E-08	0.75E-07	0.36E-06	0.92E-06	0.12E-05	0.92E-06	0.36E-06	0.75E-07	0.83E-08	0.14E-08
2400.	0.24E-08	0.14E-07	0.13E-06	0.60E-06	0.15E-05	0.20E-05	0.15E-05	0.60E-06	0.13E-06	0.14E-07	0.24E-08
2600.	0.36E-08	0.21E-07	0.19E-06	0.89E-06	0.21E-05	0.28E-05	0.21E-05	0.89E-06	0.19E-06	0.21E-07	0.36E-08
2800.	0.50E-08	0.29E-07	0.26E-06	0.12E-05	0.28E-05	0.34E-05	0.28E-05	0.12E-05	0.26E-06	0.29E-07	0.50E-08
3000.	0.62E-08	0.36E-07	0.31E-06	0.14E-05	0.32E-05	0.35E-05	0.32E-05	0.14E-05	0.31E-06	0.36E-07	0.62E-08
3200.	0.68E-08	0.40E-07	0.35E-06	0.16E-05	0.34E-05	0.22E-05	0.34E-05	0.16E-05	0.35E-06	0.40E-07	0.68E-08
3400.	0.68E-08	0.40E-07	0.35E-06	0.16E-05	0.34E-05	0.22E-05	0.34E-05	0.16E-05	0.35E-06	0.40E-07	0.68E-08
3600.	0.62E-08	0.36E-07	0.31E-06	0.14E-05	0.32E-05	0.35E-05	0.32E-05	0.14E-05	0.31E-06	0.36E-07	0.62E-08
3800.	0.50E-08	0.29E-07	0.26E-06	0.12E-05	0.28E-05	0.34E-05	0.28E-05	0.12E-05	0.26E-06	0.29E-07	0.50E-08
4000.	0.36E-08	0.21E-07	0.19E-06	0.89E-06	0.21E-05	0.28E-05	0.21E-05	0.89E-06	0.19E-06	0.21E-07	0.36E-08
4200.	0.24E-08	0.14E-07	0.13E-06	0.60E-06	0.15E-05	0.20E-05	0.15E-05	0.60E-06	0.13E-06	0.14E-07	0.24E-08
4400.	0.14E-08	0.83E-08	0.75E-07	0.36E-06	0.92E-06	0.12E-05	0.92E-06	0.36E-06	0.75E-07	0.83E-08	0.14E-08
4600.	0.76E-09	0.45E-08	0.41E-07	0.20E-06	0.51E-06	0.70E-06	0.51E-06	0.20E-06	0.41E-07	0.45E-08	0.76E-09
4800.	0.37E-09	0.22E-08	0.20E-07	0.99E-07	0.26E-06	0.35E-06	0.26E-06	0.99E-07	0.20E-07	0.22E-08	0.37E-09
5000.	0.16E-09	0.96E-09	0.89E-08	0.44E-07	0.12E-06	0.16E-06	0.12E-06	0.44E-07	0.89E-08	0.96E-09	0.16E-09
5200.	0.64E-10	0.38E-09	0.36E-08	0.18E-07	0.47E-07	0.65E-07	0.47E-07	0.18E-07	0.36E-08	0.38E-09	0.64E-10
5400.	0.23E-10	0.14E-09	0.13E-08	0.65E-08	0.17E-07	0.24E-07	0.17E-07	0.65E-08	0.13E-08	0.14E-09	0.23E-10
5600.	0.76E-11	0.46E-10	0.43E-09	0.22E-08	0.58E-08	0.80E-08	0.58E-08	0.22E-08	0.43E-09	0.46E-10	0.76E-11
5800.	0.23E-11	0.14E-10	0.13E-09	0.66E-09	0.18E-08	0.24E-08	0.18E-08	0.66E-09	0.13E-09	0.14E-10	0.23E-11
6000.	0.63E-12	0.38E-11	0.36E-10	0.18E-09	0.49E-09	0.68E-09	0.49E-09	0.18E-09	0.36E-10	0.38E-11	0.63E-12
6200.	0.16E-12	0.96E-12	0.90E-11	0.46E-10	0.12E-09	0.17E-09	0.12E-09	0.46E-10	0.90E-11	0.96E-12	0.16E-12
6400.	0.36E-13	0.22E-12	0.21E-11	0.11E-10	0.29E-10	0.40E-10	0.29E-10	0.11E-10	0.21E-11	0.22E-12	0.36E-13
6600.	0.78E-14	0.47E-13	0.45E-12	0.23E-11	0.62E-11	0.86E-11	0.62E-11	0.23E-11	0.45E-12	0.47E-13	0.78E-14
6800.	0.15E-14	0.92E-14	0.88E-13	0.45E-12	0.12E-11	0.17E-11	0.12E-11	0.45E-12	0.88E-13	0.92E-14	0.15E-14
7000.	0.28E-15	0.17E-14	0.16E-13	0.83E-13	0.22E-12	0.31E-12	0.22E-12	0.83E-13	0.16E-13	0.17E-14	0.28E-15
7200.	0.46E-16	0.28E-15	0.27E-14	0.14E-13	0.38E-13	0.53E-13	0.38E-13	0.14E-13	0.27E-14	0.28E-15	0.46E-16
7400.	0.72E-17	0.44E-16	0.42E-15	0.22E-14	0.59E-14	0.82E-14	0.59E-14	0.22E-14	0.42E-15	0.44E-16	0.72E-17
7600.	0.10E-17	0.64E-17	0.61E-16	0.32E-15	0.86E-15	0.12E-14	0.86E-15	0.32E-15	0.61E-16	0.64E-17	0.10E-17
7800.	0.14E-18	0.87E-18	0.83E-17	0.43E-16	0.12E-15	0.16E-15	0.12E-15	0.43E-16	0.83E-17	0.87E-18	0.14E-18
8000.	0.18E-19	0.11E-18	0.11E-17	0.54E-17	0.15E-16	0.21E-16	0.15E-16	0.54E-17	0.11E-17	0.11E-18	0.18E-19
8200.	0.21E-20	0.13E-19	0.12E-18	0.64E-18	0.17E-17	0.24E-17	0.17E-17	0.64E-18	0.12E-18	0.13E-19	0.21E-20
8400.	0.23E-21	0.14E-20	0.14E-19	0.71E-19	0.19E-18	0.27E-18	0.19E-18	0.71E-19	0.14E-19	0.14E-20	0.23E-21
8600.	0.24E-22	0.15E-21	0.14E-20	0.74E-20	0.20E-19	0.28E-19	0.20E-19	0.74E-20	0.14E-20	0.15E-21	0.24E-22
8800.	0.24E-23	0.14E-22	0.14E-21	0.73E-21	0.20E-20	0.28E-20	0.20E-20	0.73E-21	0.14E-21	0.14E-22	0.24E-23
9000.	0.22E-24	0.13E-23	0.13E-22	0.67E-22	0.18E-21	0.25E-21	0.18E-21	0.67E-22	0.13E-22	0.13E-23	0.22E-24
9200.	0.19E-25	0.12E-24	0.11E-23	0.58E-23	0.16E-22	0.22E-22	0.16E-22	0.58E-23	0.11E-23	0.12E-24	0.19E-25
9400.	0.15E-26	0.95E-26	0.91E-25	0.47E-24	0.13E-23	0.18E-23	0.13E-23	0.47E-24	0.91E-25	0.95E-26	0.15E-26
9600.	0.12E-27	0.73E-27	0.71E-26	0.37E-25	0.10E-24	0.14E-24	0.10E-24	0.37E-25	0.71E-26	0.73E-27	0.12E-27
9800.	0.89E-29	0.55E-28	0.53E-27	0.27E-26	0.75E-26	0.10E-25	0.75E-26	0.27E-26	0.53E-27	0.55E-28	0.89E-29
10000.	0.29E-29	0.18E-28	0.17E-27	0.90E-27	0.25E-26	0.34E-26	0.25E-26	0.90E-27	0.17E-27	0.18E-28	0.29E-29

t= 6000.

0.	0.21E-06	0.22E-06	0.22E-06	0.23E-06	0.24E-06	0.24E-06	0.24E-06	0.23E-06	0.22E-06	0.22E-06	0.21E-06
200.	0.22E-06	0.22E-06	0.23E-06	0.23E-06	0.24E-06	0.24E-06	0.24E-06	0.23E-06	0.23E-06	0.22E-06	0.22E-06
400.	0.22E-06	0.22E-06	0.23E-06	0.24E-06	0.25E-06	0.25E-06	0.25E-06	0.24E-06	0.23E-06	0.22E-06	0.22E-06
600.	0.23E-06	0.23E-06	0.24E-06	0.25E-06	0.25E-06	0.26E-06	0.25E-06	0.25E-06	0.24E-06	0.23E-06	0.23E-06
800.	0.24E-06	0.24E-06	0.25E-06	0.25E-06	0.26E-06	0.26E-06	0.26E-06	0.25E-06	0.25E-06	0.24E-06	0.24E-06
1000.	0.25E-06	0.25E-06	0.26E-06	0.27E-06	0.27E-06	0.28E-06	0.27E-06	0.27E-06	0.26E-06	0.25E-06	0.25E-06
1200.	0.26E-06	0.26E-06	0.27E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.29E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.27E-06	0.26E-06	0.26E-06
1400.	0.28E-06	0.28E-06	0.29E-06	0.29E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.29E-06	0.29E-06	0.28E-06	0.28E-06
1600.	0.29E-06	0.29E-06	0.30E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.30E-06	0.29E-06	0.29E-06
1800.	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.32E-06	0.32E-06	0.32E-06	0.32E-06	0.32E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06
2000.	0.32E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.32E-06
2200.	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06
2400.	0.35E-06	0.35E-06	0.35E-06	0.35E-06	0.34E-06	0.33E-06	0.34E-06	0.35E-06	0.35E-06	0.35E-06	0.35E-06
2600.	0.36E-06	0.36E-06	0.36E-06	0.35E-06	0.33E-06	0.32E-06	0.33E-06	0.35E-06	0.36E-06	0.36E-06	0.36E-06
2800.	0.37E-06	0.37E-06	0.37E-06	0.35E-06	0.32E-06	0.29E-06	0.32E-06	0.35E-06	0.37E-06	0.37E-06	0.37E-06
3000.	0.37E-06	0.37E-06	0.37E-06	0.35E-06	0.31E-06	0.25E-06	0.31E-06	0.35E-06	0.37E-06	0.37E-06	0.37E-06
3200.	0.38E-06	0.38E-06	0.37E-06	0.35E-06	0.30E-06	0.15E-06	0.30E-06	0.35E-06	0.37E-06	0.38E-06	0.38E-06
3400.	0.38E-06	0.38E-06	0.37E-06	0.35E-06	0.30E-06	0.15E-06	0.30E-06	0.35E-06	0.37E-06	0.38E-06	0.38E-06
3600.	0.37E-06	0.37E-06	0.37E-06	0.35E-06	0.31E-06	0.25E-06	0.31E-06	0.35E-06	0.37E-06	0.37E-06	0.37E-06
3800.	0.37E-06	0.37E-06	0.36E-06	0.35E-06	0.32E-06	0.29E-06	0.32E-06	0.35E-06	0.36E-06	0.37E-06	0.37E-06
4000.	0.36E-06	0.36E-06	0.35E-06	0.35E-06	0.33E-06	0.31E-06	0.33E-06	0.35E-06	0.35E-06	0.36E-06	0.36E-06
4200.	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.33E-06	0.32E-06	0.33E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06	0.34E-06
4400.	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.32E-06	0.32E-06	0.32E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06	0.33E-06
4600.	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.32E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.32E-06	0.31E-06	0.31E-06	0.31E-06
4800.	0.29E-06	0.29E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.30E-06	0.29E-06	0.29E-06
5000.	0.27E-06	0.27E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.28E-06	0.27E-06	0.27E-06
5200.	0.25E-06	0.25E-06	0.26E-06	0.26E-06	0.26E-06	0.27E-06	0.26E-06	0.26E-06	0.26E-06	0.25E-06	0.25E-06
5400.	0.23E-06	0.23E-06	0.23E-06	0.24E-06	0.24E-06	0.25E-06	0.24E-06	0.24E-06	0.23E-06	0.23E-06	0.23E-06
5600.	0.20E-06	0.21E-06	0.21E-06	0.22E-06	0.22E-06	0.22E-06	0.22E-06	0.22E-06	0.21E-06	0.21E-06	0.20E-06
5800.	0.18E-06	0.18E-06	0.19E-06	0.19E-06	0.20E-06	0.20E-06	0.20E-06	0.19E-06	0.19E-06	0.18E-06	0.18E-06
6000.	0.16E-06	0.16E-06	0.17E-06	0.17E-06	0.18E-06	0.18E-06	0.18E-06	0.17E-06	0.17E-06	0.16E-06	0.16E-06
6200.	0.14E-06	0.14E-06	0.15E-06	0.15E-06	0.16E-06	0.16E-06	0.16E-06	0.15E-06	0.15E-06	0.14E-06	0.14E-06
6400.	0.12E-06	0.12E-06	0.13E-06	0.13E-06	0.14E-06	0.14E-06	0.14E-06	0.13E-06	0.13E-06	0.12E-06	0.12E-06
6600.	0.10E-06	0.10E-06	0.11E-06	0.11E-06	0.12E-06	0.12E-06	0.12E-06	0.11E-06	0.11E-06	0.10E-06	0.10E-06
6800.	0.87E-07	0.88E-07	0.91E-07	0.95E-07	0.98E-07	0.10E-06	0.98E-07	0.95E-07	0.91E-07	0.88E-07	0.87E-07
7000.	0.73E-07	0.74E-07	0.76E-07	0.80E-07	0.83E-07	0.84E-07	0.83E-07	0.80E-07	0.76E-07	0.74E-07	0.73E-07
7200.	0.60E-07	0.61E-07	0.63E-07	0.66E-07	0.69E-07	0.69E-07	0.69E-07	0.66E-07	0.63E-07	0.61E-07	0.60E-07
7400.	0.49E-07	0.50E-07	0.52E-07	0.54E-07	0.56E-07	0.57E-07	0.56E-07	0.54E-07	0.52E-07	0.50E-07	0.49E-07
7600.	0.40E-07	0.41E-07	0.42E-07	0.44E-07	0.46E-07	0.46E-07	0.46E-07	0.44E-07	0.42E-07	0.41E-07	0.40E-07
7800.	0.32E-07	0.33E-07	0.34E-07	0.35E-07	0.37E-07	0.37E-07	0.37E-07	0.35E-07	0.34E-07	0.33E-07	0.32E-07
8000.	0.26E-07	0.26E-07	0.27E-07	0.28E-07	0.29E-07	0.30E-07	0.29E-07	0.28E-07	0.27E-07	0.26E-07	0.26E-07
8200.	0.20E-07	0.20E-07	0.21E-07	0.22E-07	0.23E-07	0.23E-07	0.23E-07	0.22E-07	0.21E-07	0.20E-07	0.20E-07
8400.	0.16E-07	0.16E-07	0.16E-07	0.17E-07	0.18E-07	0.18E-07	0.18E-07	0.17E-07	0.16E-07	0.16E-07	0.16E-07
8600.	0.12E-07	0.12E-07	0.13E-07	0.13E-07	0.14E-07	0.14E-07	0.14E-07	0.13E-07	0.13E-07	0.12E-07	0.12E-07
8800.	0.93E-08	0.94E-08	0.98E-08	0.10E-07	0.11E-07	0.11E-07	0.11E-07	0.10E-07	0.98E-08	0.94E-08	0.93E-08
9000.	0.71E-08	0.72E-08	0.75E-08	0.79E-08	0.82E-08	0.83E-08	0.82E-08	0.79E-08	0.75E-08	0.72E-08	0.71E-08
9200.	0.55E-08	0.56E-08	0.58E-08	0.61E-08	0.63E-08	0.64E-08	0.63E-08	0.61E-08	0.58E-08	0.56E-08	0.55E-08
9400.	0.43E-08	0.44E-08	0.46E-08	0.48E-08	0.50E-08	0.51E-08	0.50E-08	0.48E-08	0.46E-08	0.44E-08	0.43E-08
9600.	0.36E-08	0.36E-08	0.38E-08	0.40E-08	0.41E-08	0.42E-08	0.41E-08	0.40E-08	0.38E-08	0.36E-08	0.36E-08
9800.	0.32E-08	0.32E-08	0.33E-08	0.35E-08	0.37E-08	0.37E-08	0.37E-08	0.35E-08	0.33E-08	0.32E-08	0.32E-08
10000.	0.31E-08	0.31E-08	0.33E-08	0.34E-08	0.36E-08	0.36E-08	0.36E-08	0.34E-08	0.33E-08	0.31E-08	0.31E-08

Parte seconda

La desolforazione a caldo del syngas

Ricerca Bibliografica – Desolforazione a caldo

Questo lavoro di ricerca bibliografica è mirato all'ottenimento di informazioni relative processi di cattura dell'idrogeno solforato mediante reazione con ossidi metallici. Nella ricerca è stato dato particolare risalto ai dati relativi alle ferriti e agli ossidi di zinco che operano a caldo.

Come già detto in precedenza, per le ricerche bibliografiche condotte su ambedue gli argomenti di questa relazione si è seguita una medesima tecnica.

Inizialmente si è condotta la ricerca sull'intera rete, individuando tutti gli articoli che sembravano di interesse per la ricerca che si doveva condurre e scaricando quindi quelli che sono messi a disposizione gratuitamente dai vari siti web. I file di questo tipo relativi all'argomento "Desolforazione a caldo" sono riportati nella cartella generale denominata "Web - DES". Ogni file presente in questa cartella è individuato di seguito con il nome dell'articolo, l'anno di pubblicazione e il numero delle pagine contenute. Per ogni articolo è poi riportato un piccolo riassunto tratto dall'*abstract*, che cerca di spiegare sinteticamente lo scopo dell'articolo e il contenuto, ma non vuole essere una sua traduzione. Per questioni di semplicità non è stato riportato il sito di provenienza dei file, anche perché è abbastanza semplice risalirvi.

Successivamente la ricerca è stata estesa ai database accessibili tramite il sistema universitario, quali Ovid e Science Direct. Questi articoli sono stati raccolti nelle due cartelle "Ovid – DES" e "Science Direct – DES". Quest'ultima cartella contiene articoli completi in formato pdf che sono descritti qui di seguito nel modo appena illustrato. A differenza di questi, i riferimenti trovati con Ovid presentano soltanto una pagina HTML contenente l'abstract. E' stato tuttavia possibile recuperare l'articolo completo tutte le volte che ciò è parso necessario.

Gli articoli di carattere più generale e di minore rilevanza, ma comunque attinenti alla ricerca, sono presentati e catalogati come *Altri*.

Vogliamo segnalare che la catalogazione degli articoli trovati non è stata fatta utilizzando le solite notazioni bibliografiche, cioè in ordine cronologico o alfabetico. Si è preferito disporre gli articoli nell'ordine dato dalla loro rilevanza per l'argomento di ricerca che viene qui trattato. Si è pensato che ciò sia più utile in modo da velocizzare la ricerca all'utente finale a cui questo lavoro è destinato.

Di seguito sono elencati gli articoli sulla desolforazione di syngas che sono salvati nella cartella 'Desolforazione syngas' del cd allegato. Sono riportati il nome del file e una breve spiegazione del contenuto.

Cartella: \Desolforazione Syngas\Science Direct

'Modelling of performance of zinc ferrites as high temperature desulfurizing sorbents un a fixed bed reactor - 1997 - 7pp'

Si riporta uno studio sulle prestazioni di un sistema di desolforazione a caldo che utilizza ferriti di zinco. I sorbenti sono stati preparati a partire da una miscela di ossidi che sono stati calcinati tra 650 e 1100°C.

‘Bench-Scale Testing of Zinc Ferrite Sorbent for Hot Gas Clean-up - 2007 - 6pp’

Studio sul comportamento di ferriti di zinco come sorbenti per la desolforazione di syngas a caldo. Sono stati valutati i metodi di preparazione, la capacità e l'efficienza di desolforazione in un intervallo di temperature tra 350 e 400°C.

‘Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization - 2005 - 5pp’

E' riportato uno studio termogravimetrico sulla cinetica della desolforazione a caldo di syngas da parte di ossidi di ferro. Lo studio è stato condotto a temperature tra 500 e 800°C.

‘Transition metal oxides for hot gas desulphurisation - 1997 - 12pp’

Studio sulle capacità di desolforazione a caldo da parte di ossidi di zinco supportati in ossidi di titanio.

‘Two-stage desulfurization process for hot gas ultra cleanup in IGCC - 2005 - 8pp’

L'articolo studia un sistema di desolforazione a caldo in due stadi. Il primo stadio avviene in un reattore a letto fluidizzato mentre il secondo, che rimuove quasi completamente l'idrogeno solforato, avviene in un reattore a letto fisso. Viene analizzato anche quale sia il sorbente migliore per tale sistema.

‘Hot gas clean up - sulfur recovery - Technical, environmental and economics issues - 1995 - 10pp’

L'articolo fa una panoramica sulle tecniche di purificazione del syngas da particolato e zolfo, utilizzando, per quest'ultimo, degli ossidi metallici. Sono valutati anche gli aspetti economici e ambientali.

‘Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor - 1999 - 11pp’

Si riporta uno studio degli effetti sulla desolforazione a caldo di syngas, del drogaggio di ossidi di zinco con titanio e rame. Lo studio è stato condotto a 600°C in un reattore a letto fisso.

‘Potential for preparation of hot gas clean-up from spent hydroprocessing catalysts - 1995 - 10pp’

Studio sulla possibilità di utilizzo di catalizzatori disattivati, già usati in reattori di Hydroprocessing, ma potenzialmente validi per la rimozione a caldo di zolfo da syngas.

‘Recent progress in japan on hot gas clean up of hydrogen chloride, hydrogen sulfide and ammonia in coal derived fuel gas - 2008 - 35pp’

L'articolo riassume i progressi fatti in Giappone in relazione alla rimozione di HCl, H₂S e NH₃ da syngas. Per la rimozione di H₂S si rivedono le caratteristiche di stabilità e durata degli ossidi di ferro e zinco.

‘Hydrogen sulfide removal from coal gas by zinc titanate sorbent - 1999 - 10pp’

Modellazione matematica per la reazione tra titanato di zinco in pellet e acido solfidrico ad alta temperatura. L'equazione che modella la reazione è risolta col metodo delle differenze finite, ottenendo il profilo di concentrazione nel pellet.

‘A MS, SEM-EDX and XRD study of Ti or Cu-doped zinc ferrites as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization - 1999 - 10pp’

Studio sulle capacità degli ossidi di titanio e rame di portare un miglioramento nella reattività di sorbenti a base di ferriti di zinco, durante la rimozione a caldo di H₂S. Lo studio

mostra come l'aggiunta di questi composti modifichi sensibilmente la struttura dei ferriti di zinco, spiegandone l'aumentata reattività.

'Effect of Calcium Oxide Additive on the Performance of Iron Oxide sorbent for high temperature coal gas desulfurization - 2007 - 5pp'

In questo articolo viene studiato l'effetto che l'aggiunta di ossido di calcio ha sul comportamento di sorbenti a base di ossidi di ferro utilizzati per la rimozione a caldo di H₂S.

Cartella: \Desolforazione Syngas\OVID (abstract se non diversamente specificato)

'A critical review of syngas cleaning technologies - fundamental limitations and practical problems'

L'articolo presenta un sommario del lavoro svolto nel 'Centro tecnologico per basse emissioni' negli ultimi anni e riporta lo stato dell'arte sulla purificazione del syngas con riguardo particolare all'abbattimento di polveri. Full Text.

'IGCC syngas treating systems'

L'articolo presenta una panoramica sulle tecnologie di purificazione del Syngas a freddo e a caldo comparando le differenze.

'Modeling and analysis of S-sorption with ZnO in a transport reactor'

Modellazione e analisi dell'assorbimento di H₂S su ZnO con dati cinetici e idrodinamici. Il modello è stato verificato con l'ausilio di un reattore pilota a 2100 kPa e 811 K su una corrente di azoto contenente l'1% di H₂S. Full Text.

'Research improvement in Zn-based sorbent for hot gas desulfurization'

E' riportato uno studio su due sorbenti a base di zinco per la desolforazione a caldo di gas di sintesi. Sono state indagate temperature di prova tra 600 e 800 °C in un reattore di laboratorio a letto fisso. Full Text.

'Effect investigation of ZnO additive on Mn-Fe-gamma-Al₂O₃ sorbents for hot gas desulfurization' Full Text.

E' stato condotto uno studio approfondito sugli effetti che il rapporto molare fra Mn e Fe adsorbiti su allumina ha sulle capacità adsorbenti a 500-650 °C durante la desolforazione. Gli esperimenti hanno inoltre mostrato come la capacità di rimozione dello zolfo aumenti con l'aggiunta di ZnO.

'Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (gamma-Al₂O₃, α-Fe₂O₃, V₂O₅)'

Studio sperimentale sulle reazioni di decomposizione di H₂S su ossidi metallici nell'intervallo di temperatura tra 500 e 900°C. Sono stati rilevati dati per indagare sull'ordine di reazione e sulle energie di attivazione. Full Text.

'Structural changes in zinc ferrites as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization'

Studio sul comportamento di ferriti di zinco durante la desolforazione a caldo, condotto con l'ausilio della spettrometria di massa e della diffrazione a raggi X. Analisi del cambiamento di struttura durante la calcinazione ad alte temperature. Full Text.

‘A study of kinetic effects due to using microfibrinous entrapped zinc oxide sorbents for hydrogen sulfide removal’

L’articolo propone un modello per la caratterizzazione di curve di conversione ottenute per la desolforazione di syngas in reattori a letto fisso. Il modello è stato verificato sperimentalmente a 400 °C. Il modello investiga il comportamento delle micro-particelle di ZnO. Full Text.

‘A study on sulphidation and regeneration of Z-Sorb III sorbent for H₂S removal from simulated ELCOGAS IGCC syngas’

La desolforazione e rigenerazione di un sorbente (Z-Sorb III) per H₂S è stata studiata in un reattore a letto fisso ad alta temperatura e pressione. Si studiano inoltre i parametri che influenzano l’utilizzabilità del sorbente. Full Text.

‘Ab initio molecular dynamics study of H₂S dissociation on the Fe₍₁₁₀₎ surface’

L’adsorbimento di H₂S su Fe₍₁₁₀₎ è stato studiato in un ampio intervallo di temperature: 298, 800, 1000 1808 K. Sono stati identificati anche gli stadi di reazione.

‘An advanced coal gasification desulfurization process’

Studio sulla desolforazione durante la gassificazione di carbone, con l’ausilio di sorbenti a base di calcio. I sorbenti erano iniettati nel letto fluido durante la gassificazione.

‘An LCAO-LDF study of the chemisorption of H₂O and H₂S on ZnO₍₀₀₀₁₎ and ZnO₍₁₀₁₀₎’

Si riporta uno studio sul chemiadsorbimento molecolare e dissociativo di H₂O e H₂S sulla superficie di ZnO₍₀₀₀₁₎ e Zn₍₁₀₁₀₎. Full Text.

‘Cerium-manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn sorbents’

Studio sull’attività nell’assorbimento di H₂S ad alta temperatura su ossidi di Cerio-Manganese condotto in un reattore a letto fisso. Full Text.

‘Chemisorption of hydrogen sulphide on zinc oxide modified aluminum-substituted SBA-15’

Prove di desolforazione su ossido zinco supportato in allumina, sono state condotte in un gas a bassa concentrazione di H₂S. Sono stati studiati gli effetti sulla capacità di desolforazione. Full Text.

‘Coal gasification gas cleanup’

Descrizione delle problematiche relative alla formazione di H₂S e NH₃ durante la gassificazione di carbone per la produzione di energia. Le quantità di H₂S e N H₃ possono essere sensibilmente ridotte con l’aggiunta di sorbenti per la loro cattura.

‘Desulfurization performance with ZnO nanocrystalline to eliminate H₂S at room temperature’

Studio sulla capacità di desolforazione di polvere nanocristallina di ZnO a temperatura ambiente. Polvere di diverse granulometrie è stata usata per la ricerca e comparata con ZnO puro, mostrando migliori risultati.

‘Development of hot fuel gas desulfurization for coal gasification combined cycle power generation’

Studio sulla desolfurazione a caldo di syngas per uso in centrali di produzione energetica a ciclo combinato. Lo studio mette in evidenza i vantaggi dell'uso di ossidi di ferro in un letto fluido rispetto al processo a base di ossidi di calcio.

'Gas-solid reaction modeling as applied to the fine desulfurization of gaseous feedstocks'

Studio e modellazione matematica per la rimozione di impurità da syngas in un letto fisso. Il letto contiene particelle di ossido di zinco per la rimozione dello zolfo. Full Text.

'H₂S adsorption onto clean and oxygen covered iron films'

Studio cinetico a bassa pressione per l'adsorbimento di H₂S su superfici di ferro 'pulite' e ferro con (film di) ossido. Lo studio mostra come la presenza del film di ossido incrementi l'adsorbimento di H₂S. Full Text.

'H₂S dissociation on the Fe₍₁₀₀₎ surface- an ab initio molecular dynamics study'

Studio sull'adsorbimento di H₂S su Fe₍₁₀₀₎ a 298 e 1808 [K]. Lo studio mostra la dissociazione dello zolfo e dell'idrogeno con un meccanismo dipendente dalla temperatura.

'High temperature removal of H₂S over iron oxide supported on SiC sorbent'

Studio sulla capacità di rimozione di H₂S da gas esausti ad alta temperatura con ossido di ferro supportato in carburo di silicio.

'Hot gas clean-up improves IGCC efficiency'

Studio sulla purificazione a caldo di gas di sintesi (Hot Gas Clean Up) per migliorare l'efficienza di un impianto combinato di gassificazione e produzione di energia. I calcoli sono stati eseguiti con l'ausilio di software quali Aspen Plus e Cycle III.

'Interaction of H₂S with the surface of the oxides TiO₂, SnO₂, and ZnO'

Studio sull'interazione di H₂S e la superficie degli ossidi di Titanio, Selenio e Zinco.

'Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles'

Studio sull'assorbimento di H₂S a bassa temperatura su nanoparticelle di ZnO supportate in silicio. Full Text.

'Preparation and reactivity test of nanosize ZnO for removal of H₂S and COS in a gasified fuel gas'

Studio sulla capacità di rimozione di zolfo da syngas, da parte di nanoparticelle di ZnO. Test eseguiti a 500°C e confronto con i risultati ottenuti con ZnO commerciale.

'Testing of iron oxide sorbent for high-temperature coal gas desulfurization'

L'articolo ha studiato come aumentare la durata di esercizio di sorbenti per desolfurazione a caldo di syngas, con l'ausilio di argille opportunamente trattate.

'Vibrational spectroscopy study of zinc-containing mixed oxides as regenerable sulphur sorbents at high temperature'

La ricerca ha studiato il comportamento di diversi tipi di ossido di zinco drogato con Fe, Cu e Ti durante la desolfurazione a caldo di syngas. La ricerca ha studiato inoltre gli effetti di composizione, concentrazione degli ossidi e temperatura di esercizio. Full Text.

Cartella: \Desolfurazione Syngas\WEB (Articoli completi)

‘Regenerating a long life zinc oxide-based sorbent for moving bed reactors - 21pp’

Studio sul miglioramento della durata di sorbenti a base di ossido di zinco, condotto da parte della TDA Research.

‘Regeneration and durability of advanced Zinc Ferrite sorbent for hot coal gas desulfurization - 9pp’

Studio sulla rigenerazione e le prestazioni di desolforazione e rigenerazione di sorbenti a base di ossidi di ferro e zinco.

‘Highly attrition resistant zinc oxide based sorbents for H₂S removal - 15pp’

L’obiettivo principale della ricerca era lo sviluppo di un sorbente a base di ossidi di Zinco, per la rimozione di H₂S a caldo, che sia resistente a vari cicli di esercizio.

‘Mixed-oxide sorbents for high temperature removal of hydrogen sulfide - 9pp’

E’ stato studiato il comportamento relativo all’assorbimento a caldo di H₂S da parte di diversi ossidi, quali ossidi di Zn, Cu, Fe, Al e loro miscele. Le prove sono state condotte in un intervallo di temperatura tra 538 e 650°C.

‘Kinetics study of reduction-sulfidation of ZnO and Zinc Titanate powders in a drop-tube furnace - 80pp tesi’

Tesi di laurea svolta in Massachusetts sulla desolforazione a caldo di syngas da parte di ossidi di Zinco. I test sono stati condotti a temperature tra 620 e 910 °C in un reattore tubolare in condizioni di flusso laminare.

‘The development of hot gas desulphurisation system for gasification combined cycle power generation - 2000 - 43pp’

Scopo della ricerca era quello di valutare le prestazioni dello ‘Smovent process’ per la desolforazione di syngas e reperire dati sufficienti per progettare un impianto pilota. I sorbenti usati erano a base di zinco.

‘A novel H₂S sorbent for entrained-fluidized bed reactors – 2000 - 10pp’

Studio da parte della *TDA research* condotto su un sorbente per la rimozione a caldo di H₂S. La rimozione dell’inquinante arriva a valori inferiori a 20 ppm; le condizioni di esercizio erano 19 atm e 510 °C.

‘Advanced hot gas desulfurization sorbents - 8pp’

Lo scopo della ricerca era sviluppare un metodo avanzato per la desolforazione di gas caldi per applicazioni a temperature relativamente basse, 343-538 °C. I sorbenti usati erano a base di Zinco.

‘Ceria Zirconia Oxide high temperature desulfurization sorbent - 2004 -146pp’

Tesi di laurea sulle capacità di rimozione di H₂S da parte di ossidi di Cerio e Zirconio da gas ad alta temperatura.

‘Desulfurization process for Chevron Texaco quench gasifier syngas - 16pp’

Descrizione del processo di desolforazione a caldo di syngas della Chevron Texaco. Il sorbente usato nel reattore è a base di ossidi di Zinco.

‘Hot gas desulfurization using transport reactors - 11pp’

L’articolo rivede l’evoluzione della desolforazione a caldo e include risultati riguardanti l’adsorbimento di H₂S e sui sorbenti rigenerati. I dati riguardano gli esperimenti condotti nel reattore della Morgantown Energy Technology Center.

‘Kinetics of Mn based sorbents for hot coal gas desulfurization - 124pp’

Modellazione matematica per la desolforazione a caldo di syngas da parte di ossidi di Manganese.

‘Manganese based sorbents for coal gas desulfurization - 13pp’

Indagine sulla capacità di rimozione di H₂S da parte di sorbenti a base di ossido di Manganese su syngas.

Nella cartella ‘\Desolforazione Syngas\Altri’ sono inoltre presenti altri articoli più generali e alcune presentazioni Power Point il cui contenuto è facilmente individuabile dal nome del file

I Modelli Matematici

In questa parte del lavoro saranno illustrati i principi su cui si basa la stesura dei modelli matematici relativi al processo di desolfurazione a caldo del gas di sintesi.

Questo processo consiste essenzialmente nella reazione dell'idrogeno solforato presente nel gas con un composto solido capace di reagire con esso. I reagenti che mostrano questa caratteristica sono numerosi e la letteratura è abbastanza ricca di ricerche condotte su composti di queste caratteristiche. Una rapida scorsa alla bibliografia riportata in questa relazione potrà essere utile per confermare questa affermazione.

Perché un certo reagente solido possa candidarsi ad essere utilizzato in un processo di desolfurazione a caldo, esso deve presentare alcune caratteristiche.

La più importante è che debba mostrare un'elevata reattività nei confronti dell'idrogeno solforato ad una temperatura non particolarmente alta. La reazione dovrà infatti essere condotta all'interno di un reattore ed è abbastanza evidente che le perdite di calore in questa apparecchiatura saranno tanto più alte quanto più è alta la temperatura della reazione.

Un'altra importante caratteristica è che la reazione deve essere reversibile e che la reazione inversa possa essere condotta ad una temperatura non molto più alta rispetto a quella della reazione diretta. La reversibilità della reazione permette di riutilizzare lo stesso sorbente per un numero sufficientemente elevato di cicli di cattura dell'idrogeno solforato. E' inoltre importante che la reazione inversa non si trovi a competere con altre reazioni parassite.

Il sorbente deve inoltre essere stabile. L'aspetto principale è che non deve essere modificato in modo sostanziale durante la reazione inversa, di rigenerazione. E' chiaro che una elevata stabilità permette di prevedere che il sorbente sarà utilizzato per un numero molto elevato di cicli di reazione e di rigenerazione.

Naturalmente il sorbente deve presentare caratteristiche chimiche e strutturali che favoriscano l'evoluzione della reazione. Trattandosi di una reazione che avviene fra due (o più) componenti presenti in fasi diverse, appare chiaro che la sua velocità globale dipende non soltanto dalla velocità di fenomeni di tipo chimico, ma anche dalla velocità degli stadi fisici connessi al trasporto di materia. Per essere più espliciti, la velocità globale della reazione sarà più elevata se è bassa la resistenza al trasporto di materia all'esterno della particella oppure la resistenza alla diffusione all'interno della particella. Il processo potrà quindi essere gestito più facilmente utilizzando particelle di minori dimensioni, che hanno una maggiore porosità, etc.

Potremmo dilungarci ancora sulle caratteristiche richieste per il sorbente, ma gli aspetti ora descritti sono quelli che ci interessano più direttamente nella modellazione.

Le sostanze che presentano caratteristiche simili a quelle ora descritte sono numerose. Tuttavia i sorbenti che sono effettivamente utilizzati nella pratica industriale o nella sperimentazione su impianti pilota di taglia elevata, si riducono a due: l'ossido di zinco e i ferriti di zinco. Ambedue questi reagenti sono di solito supportati su un solido che si comporta da inerte rispetto alla reazione di desolfurazione.

In questo studio non ci siamo occupati dei ferriti di zinco, ma soltanto dell'ossido di zinco in quanto questo composto è stato studiato per via sperimentale in ricerche collaterali a questa, condotte da altri soggetti: Dipartimento di Chimica dell'Università di Cagliari e Sotacarbo SpA.

Sono stati proposti due diversi tipi di modelli matematici, relativi rispettivamente alla fase di desolforazione e a quella di rigenerazione. Ambedue i casi sono stati studiati inizialmente per il caso di una fluidodinamica di tipo plug flow (PFR). I modelli proposti per questi due casi sono stati integrati per via numerica adottando un metodo per differenze finite con due differenti strategie di calcolo: esplicita ed implicita. Questi modelli si adattano bene a descrivere il comportamento dei reattori sperimentali da laboratorio che hanno un'altezza del letto molto più grande rispetto al diametro. I reattori industriali sono invece più tozzi e per essi l'ipotesi di comportamento PFR può non essere adeguata. Si è perciò proceduto alla stesura e alla messa a punto di un modello bidimensionale.

In definitiva, questo lavoro ha portato alla messa a punto dei quattro modelli matematici che saranno illustrati più avanti.

Modello del processo di desolfurazione (1° modello: esplicito)

Il modello fisico del sistema reagente si basa sulle seguenti assunzioni.

Il reattore è un reattore eterogeneo a letto fisso. Il letto è costituito da particelle sferiche di ZnO supportato su Allumina. Si è tuttavia supposto, nell'esecuzione dei bilanci di materia e di entalpia, che la presenza del solido non modifichi i profili delle diverse entità. In pratica abbiamo assunto che il sistema possa essere considerato come pseudo-omogeneo.

Il reattore è di forma cilindrica e di tipo monodimensionale. I valori di tutti i parametri fisici (temperatura, concentrazione, altre proprietà fisiche, velocità del gas, etc.) assumono lo stesso valore in tutti i punti della stessa sezione. Si è tuttavia preferito non adottare il semplice modello fluidodinamico PFR, che pure sarebbe in accordo con questa assunzione, in quanto non capace di descrivere correttamente eventuali profili in direzione longitudinale. Si è quindi adottato un modello con dispersione longitudinale, sia per quanto riguarda il bilancio del reagente gassoso, sia per quanto riguarda il bilancio di entalpia.

Il reagente solido è costituito da particelle sferiche di ZnO supportato su allumina. Le particelle hanno dimensione caratteristica fra i 3 e 4 mm e sono disposte a costituire un letto fisso. La reazione che si svolge nel letto è la seguente



La reazione è naturalmente di tipo eterogeneo e pertanto abbiamo dovuto fare delle ipotesi sul modello cinetico globale. Come approccio iniziale, si è deciso di riferirsi ad un modello cinetico abbastanza semplice che è detto “Modello a Nucleo non Reagente” (traduzione italiana della definizione “Shrinking Core Model” spesso riferita con la sigla SCM). Nel modello si fa l'ipotesi che la reazione avvenga su una superficie concentrica alla superficie esterna della sfera. Questa superficie delimita quindi un volume interno (core) costituito da materiale non reagito e un volume più esterno costituito da materiale completamente trasformato nel prodotto finale.

Si vedrà in seguito, dall'analisi dei risultati ottenuti da altri gruppi di ricerca che lavorano sullo stesso progetto, che il modello SCM non spiega appieno alcuni comportamenti delle particelle utilizzate nella reazione.

Il reattore è condotto alla pressione atmosferica. Si suppone inoltre che le perdite di carico nel letto siano trascurabili lungo tutto il reattore.

Il reattore non è isoterma e scambia calore con l'esterno attraverso le pareti. Si è tuttavia supposto che le pareti siano coibentate.

Per il sistema così descritto sono state scritte le equazioni di bilancio di materia e l'equazione di bilancio di entalpia.

Per semplificare i calcoli, si è supposto che il gas inviato al reattore sia costituito da quattro componenti: acqua, idrogeno, idrogeno solforato ai quali si aggiunge un quarto pseudo-componente costituito dalla somma di tutti i componenti che non subiscono trasformazioni nel reattore in questione. Nella versione riportata in questa relazione è stata scritta la sola equazione di bilancio di materia relativa all'idrogeno solforato. Le equazioni di bilancio di materia relative all'acqua, ZnO e ZnS sono state sostituite dalle relazioni stechiometriche derivate dalla reazione di cattura dell'idrogeno solforato. Il bilancio di materia relativo allo pseudo-componente, dal momento che esso non reagisce, è piuttosto banale.

Il bilancio di materia viene scritto per un elemento infinitesimo nella direzione longitudinale del reattore (z) e finito nelle altre due dimensioni spaziali. Il bilancio è scritto per il transitorio.

La forma generale di un bilancio di questo tipo per l'idrogeno solforato è la seguente:

Accumulo = portata entrante nella sezione z – portata uscente dalla sezione z+Δz – portata trasformata per reazione

Date le assunzioni fatte sulla fluidodinamica del sistema reagente, le due portate scambiate dall'elemento sono date dalla somma della portata scambiata per convezione e quella scambiata per diffusione turbolenta nella stessa direzione. Per il sistema che qui esaminiamo e dopo alcune semplici trasformazioni algebriche l'equazione di bilancio si trasforma quindi nella seguente equazione differenziale a derivate parziali di secondo ordine avente la concentrazione di H₂S come variabile dipendente e il tempo e la variabile spaziale z come variabili indipendenti.

$$D \cdot \frac{\partial^2 C_{H_2S}}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C_{H_2S}}{\partial z} + R_{H_2S} \cdot S \cdot \rho_s \cdot (1 - \theta) = \frac{\partial C_{H_2S}}{\partial t}$$

In questa equazione i simboli hanno il seguente significato:

z	variabile spaziale
t	variabile temporale
C _{H₂S}	concentrazione di H ₂ S
D	coefficiente di dispersione longitudinale
u	velocità superficiale del gas nella sezione del reattore
S	superficie della sezione del reattore
ρ _s	densità del reagente solido
θ	grado di vuoto del letto nel reattore
R _{H₂S}	velocità di reazione di H ₂ S riferita all'unità di massa di reagente solido

Come si è detto in precedenza, per esprimere questo parametro si è fatto ricorso al modello del nucleo non reagente. L'equazione che descrive la variazione del grado di conversione della particella solida con il tempo di esposizione non è, in questo modello, molto semplice. Tuttavia l'espressione della velocità di reazione può essere espressa in modo simbolico mediante la semplice equazione seguente, nella quale il termine K_a deriva dalla composizione di tre termini cinetici: quello relativo alla cinetica della reazione chimica, il termine di diffusione del reagente all'interno dello strato di solido già trasformato (ZnS) e quello di trasporto di materia nel film gassoso esterno alla particella solida.

$$R_{H_2S} = -\frac{1}{\rho_s} \cdot C_{H_2S} \cdot K_a$$

L'equazione differenziale precedente può essere integrata se vengono fornite tre condizioni al contorno, una per il tempo e due per la coordinata spaziale.

La condizione per il tempo è una condizione iniziale del tipo

$$t = 0 \quad C_{H_2S} = C_{H_2S_{iniz.}}$$

Per la coordinata spaziale sono state adottate le condizioni di Danquerts scritte in forma semplificata:

$$z = 0 \quad C_{H_2S} = C_{H_2S_{iniz}}$$

$$z = L \quad \frac{\partial C_{H_2S}}{\partial z} = 0$$

Alle precedenti equazioni di bilancio di materia deve essere aggiunta l'equazione di bilancio di energia (in realtà compare la sola funzione termodinamica entalpia) nel quale è stato trascurato il termine di dispersione longitudinale. Una volta sviluppato, il bilancio conduce alla seguente equazione differenziale a derivate parziali del primo ordine:

$$\sum_i f_i \cdot C_{p_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = R_{H_2S} \cdot \rho_S \cdot (-\Delta H_R) - \pi \cdot D_R \cdot U \cdot (T - T_e) - \\ - \rho_S \cdot (1 - \vartheta) \cdot C_{p_{sol}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

In questa equazione i simboli hanno il seguente significato:

z	variabile spaziale
t	variabile temporale
T	temperatura
f_i	portata del componente i-esimo
C_{p_i}	calore specifico del componente i-esimo
$C_{p_{sol}}$	calore specifico della particella solida
ΔH_R	variazione di entalpia connessa alla reazione chimica
D_R	diametro del reattore
U	coefficiente globale di scambio termico attraverso la parete del reattore

Questa volta le condizioni ai limiti sono soltanto due, una per ciascuna variabile e sono ambedue delle condizioni iniziali.

$$t = 0 \quad T_{H_2S} = T_{H_2S_{iniz.}}$$

$$z = 0 \quad T_{H_2S} = T_{H_2S_{iniz.}}$$

A queste condizioni si aggiunge comunque la seconda condizione di Danquerts per la variabile spaziale longitudinale, che viene espressa nella forma seguente:

$$z = L \quad \frac{\partial T_{H_2S}}{\partial z} = 0$$

Le equazioni differenziali precedenti sono state risolte per via numerica con il metodo alle differenze finite. Sono stati testati diversi schemi di discretizzazione di cui parleremo qui di seguito. In tutti i casi si è comunque fatto riferimento ad una griglia bidimensionale in t e z con passi di integrazione che abbiamo indicato come Δh e Δz .

La prima parte del lavoro è stata condotta mediante l'uso di un metodo di discretizzazione completamente esplicito. Per semplificare, all'interno dell'intervallo temporale fra t e $t+dt$, la discretizzazione delle derivate parziali fatte rispetto alla variabile spaziale z sono state eseguite nel primo estremo dell'intervallo. Se indichiamo con i l'indice relativo alla

variabile spaziale e con j l'indice relativo alla variabile temporale, le derivate risultano discretizzate nel modo seguente.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta h} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{i+1,j} - C_{i,j}}{\Delta z} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta z^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta h} \quad \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta z} \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{\Delta z^2}$$

L'equazione di bilancio di materia per l'idrogeno solforato è stata quindi trasformata sostituendo le derivate scritte come ora visto in termini discreti e operando alcune sostituzioni di variabile che rendono il tutto più facilmente gestibile. Si ottiene infine la seguente equazione

$$C_{i,j+1} = -\alpha_{i,j} \cdot C_{i+1,j} + (1 - \beta_{i,j}) \cdot C_{i,j} - \gamma_{i,j} \cdot C_{i-1,j}$$

I diversi termini dell'alfabeto greco hanno il seguente significato

$$\alpha_{i,j} = \left(\frac{D_{i,j}}{2\Delta z} - \frac{A_{i,j}}{\Delta z^2} \right) \cdot \Delta y$$

$$\beta_{i,j} = \left(\frac{2A_{i,j}}{\Delta z^2} + F_{i,j} \right) \cdot \Delta y$$

$$\gamma_{i,j} = - \left(\frac{D_{i,j}}{2\Delta z} + \frac{A_{i,j}}{\Delta z^2} \right) \cdot \Delta y$$

I termini A, D e F sono gli usuali coefficienti dell'equazione differenziale a derivate parziali di secondo ordine secondo lo schema

$$A_{i,j} = D$$

$$D_{i,j} = u$$

$$F_{i,j} = K_a \cdot S \cdot (1 - \vartheta)$$

Le condizioni ai limiti sono state discretizzate nel modo seguente.

Per $z=L$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2\Delta z} = 0 \quad C_{i+1,j} = C_{i-1,j}$$

E quindi l'equazione generale diventa

$$C_{i,j+1} = (-\alpha_{i,j} - \gamma_{i,j}) \cdot C_{i+1,j} + (1 - \beta_{i,j}) \cdot C_{i,j}$$

Lo stesso procedimento è stato adottato per il bilancio di energia. Nei calcoli sono state effettuate le seguenti sostituzioni di variabile

$$aa_{i,j} = \sum_i f_i \cdot Cp_i$$

$$bb_{i,j} = R_{H_2S} \cdot \rho \cdot (-\Delta H)$$

$$cc_{i,j} = -6.28 \cdot r_{reatt} \cdot U$$

$$dd_{i,j} = -\rho \cdot (1 - \vartheta) \cdot C_{p_{sol}}$$

Che ci permettono di semplificare l'equazione differenziale nel modo seguente

$$aa_{i,j} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = bb_{i,j} + cc_{i,j} \cdot (T - T_e) + dd_{i,j} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Discretizzando in modo completamente esplicito come fatto in precedenza, si ottiene quindi la seguente equazione

$$aa_{i,j} \cdot \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta z} = bb_{i,j} + cc_{i,j} \cdot (T_{i,j} - T_e) + dd_{i,j} \cdot \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta h}$$

Questa equazione può infine essere espressa nella seguente forma esplicita

$$T_{i,j+1} = \frac{\Delta h}{dd_{i,j}} \left[aa_{i,j} \cdot \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta z} - bb_{i,j} - cc_{i,j} (T_{i,j} - T_e) \right] + T_{i,j}$$

Anche in questo caso abbiamo discretizzando nel modo seguente la seconda equazione di Danquerts, per $z=L$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

$$\frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta z} = 0$$

$$T_{i+1,j} = T_{i-1,j}$$

Ottenendo quindi la seguente equazione esplicita generale:

$$T_{i,j+1} = \frac{\Delta h}{dd_{i,j}} \left[-bb_{i,j} - cc_{i,j} (T_{i,j} - T_e) \right] + T_{i,j}$$

Infine, per quanto riguarda la cinetica di conversione della particella solida di ZnO, abbiamo utilizzato il modello del nucleo non reagente. L'equazione finale del modello, nella sua forma più generale, lega nel modo seguente il tempo di esposizione al grado di conversione della particella.

$$t = \tau_1 \cdot x + \tau_2 \cdot \left[1 - 3 \cdot (1 - x)^{2/3} + 2 \cdot (1 - x) \right] + \tau_3 \cdot \left[1 - (1 - x)^{1/3} \right]$$

I termini τ_1 , τ_2 e τ_3 presenti in questa equazione rappresentano il valore del tempo che sarebbe necessario per raggiungere la conversione completa quando fosse controllante la diffusione esterna, la diffusione interna e la reazione chimica, rispettivamente. I tre termini sono espressi mediante le seguenti definizioni.

$$\tau_1 = \frac{\rho_s \cdot R}{3 \cdot b \cdot k_g \cdot C_{H_2S}}$$

$$\tau_2 = \frac{\rho_s \cdot R^2}{6 \cdot b \cdot D_e \cdot C_{H_2S}}$$

$$\tau_3 = \frac{\rho_s \cdot R}{6 \cdot b \cdot k_s \cdot C_{H_2S}}$$

La velocità di reazione può essere espressa come velocità di conversione derivando l'equazione precedente. Dopo alcuni semplici passaggi si ottiene l'equazione differenziale seguente.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\left[\tau_1 + 2 \cdot \tau_2 \cdot ((1-x)^{-1/3} - 1) + \frac{\tau_3}{3} \cdot (1-x)^{-2/3} \right]}$$

Questa equazione differenziale è stata risolta in modo esplicito nel nostro modello numerico, utilizzando l'espressione di Eulero nel modo seguente.

$$x_{i,j+1} = x_{i,j} + \frac{\Delta h}{\left[\tau_1 + 2 \cdot (\tau_2 \cdot (1 - x_{i,j})^{-1/3} - 1) + \frac{\tau_3}{3} \cdot (1 - x_{i,j})^{-2/3} \right]}$$

Per poter condurre l'integrazione abbiamo dovuto infine stimare alcuni parametri fisici. Per alcuni di essi, illustriamo di seguito le procedure adottate.

Diffusività. La diffusività effettiva dell'H₂S all'interno dello strato di solido che circonda la particella è stata calcolata dalla combinazione delle due diffusività effettive, molecolare e di Knudsen.

La diffusività molecolare è stata stimata con le classiche relazioni teoriche derivate dalla teoria cinetica della materia, assumendo che il sistema sia costituito da soli H₂S e N₂. Calcolando in questo modo alcuni valori a diverse temperature e applicando ai risultati un procedimento di regressione, si è ottenuta una relazione del tipo

$$D_{A,B} = \alpha T^\beta$$

La diffusività di Knudsen è stata stimata con la relazione usuale assumendo per la superficie specifica e per la porosità i valori riportati sulla scheda tecnica del materiale sorbente.

La tortuosità, utilizzando un procedimento molto frequente nell'ambito dello studio dei catalizzatori, è stata assunta uguale all'inverso della porosità.

Diffusione esterna. Per il calcolo del coefficiente di trasporto di materia nel film gassoso che circonda la particella solida, è stata utilizzata la correlazione proposta per i letti catalitici:

$$j_d = \alpha Re^{-\beta} \psi$$

Il valore assunto dai due parametri α e β (diversi da quelli dell'equazione precedente) dipende dal valore del numero di Reynolds, che viene calcolato assumendo come parametro di velocità quella superficiale. È stato inoltre assunto che il fattore di forma ψ sia pari al valore 1, caratteristico dei corpi cilindrici. Gli altri parametri fisici (viscosità e diffusività molecolare) sono stati stimati con relazioni teoriche. Si è infine assunto che per il gas possa essere usata l'equazione di stato dei gas a comportamento ideale.

Entalpia di reazione. Nei calcoli, come si evince dalle equazioni di bilancio di entalpia prima riportate, è stata utilizzata l'entalpia di reazione alle condizioni standard. I valori delle entalpie di formazione sono stati ottenuti dalla raccolta curata da Ihsan Barin (*"Thermochemical data of pure substances"*).

Procedimento di calcolo. Il sistema di equazioni differenziali di cui si compone il modello è stato risolto per via numerica utilizzando il semplice metodo di "Eulero Migliorato", nella sua forma iterativa. Il procedimento di calcolo può essere schematizzato in modo semplice con il seguente diagramma logico:

1. Si assumono tutte le condizioni iniziali: le caratteristiche fisiche all'ingresso del reattore e i profili di X , T e C al tempo zero per tutto il reattore;
2. Si stima il valore del grado di conversione al tempo $t+dt$ ($X_{i,j+1}$) col metodo di Eulero;
3. Si calcola il valore di $X_{i,j+1}$ col metodo di Eulero Migliorato;
4. Si calcola il valore di $T_{i,j+1}$ col metodo di Eulero Migliorato;
5. Si calcola il valore della concentrazione $C_{H_2S,i,j+1}$ e delle altre concentrazioni col metodo di Eulero Migliorato;
6. Si itera il calcolo lungo tutto il reattore a partire dal punto 3;
7. Si itera il calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice A.2

Di seguito riportiamo alcune figure ottenute con i risultati del calcolo eseguito con questo modello.

I risultati principali riguardano il valore della concentrazione di H₂S, del grado di conversione dello ZnO e della temperatura del letto. Abbiamo riportato qui soltanto una serie di risultati. I tempi di calcolo, per ragioni di stabilità del metodo numerico adottato che saranno spiegate meglio nel capitolo successivo, sono infatti molto lunghi. Le figure successive comportano ad esempio un tempo di calcolo di circa due ore.

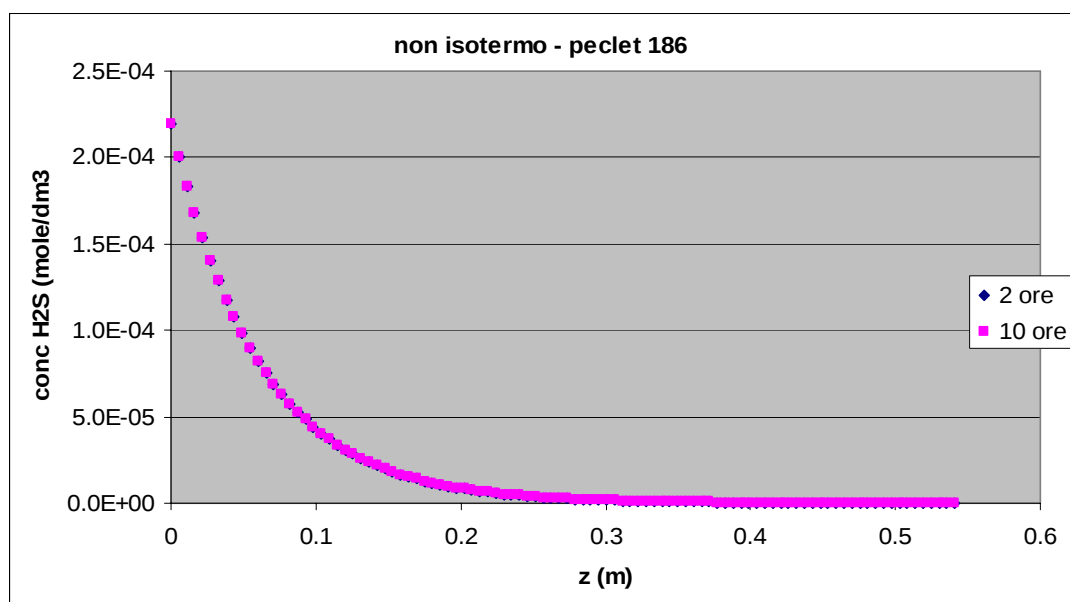


Fig. 1: Andamento della concentrazione H₂S nel gas lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

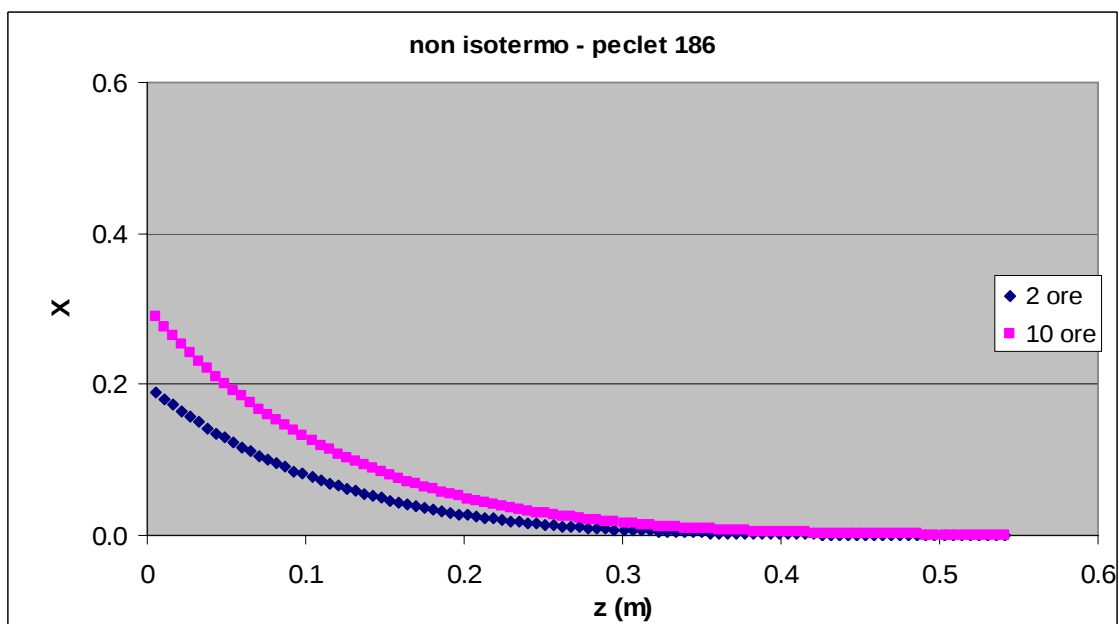


Fig. 2: Andamento del grado di conversione dello ZnO lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

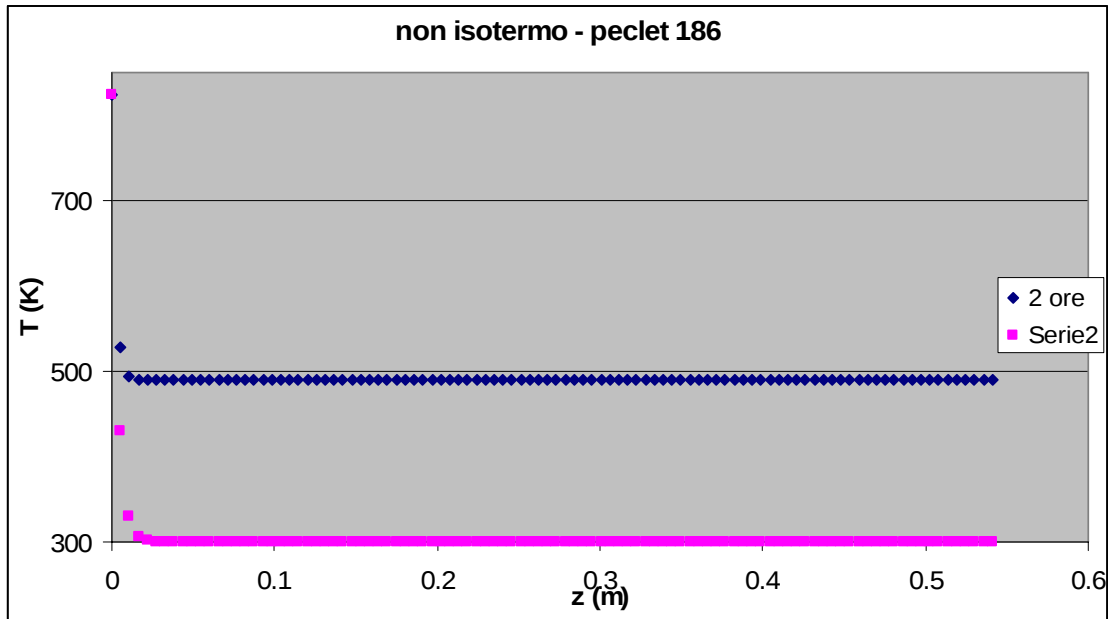


Fig. 3: Andamento della temperatura interna lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

Modello del processo di desolfurazione (2° modello: implicito)

La risoluzione numerica del modello fisico-matematico proposto effettuata nel modo esplicito prima descritto può porre dei problemi di stabilità. E' infatti ben noto che la risoluzione esplicita porta ad un procedimento stabile soltanto se i due passi di integrazione (nel nostro caso quello relativo al tempo e quello relativo alla coordinata longitudinale) rispettano delle disuguaglianze ben definite. Non vogliamo approfondire qui questo argomento, tuttavia ci pare sufficiente ricordare che per l'equazione differenziale che descrive la variazione di C_{H₂S} in funzione del tempo e dello spazio, la disuguaglianza da rispettare è la seguente

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z^2}{2 D}$$

Ad esempio, per un valore del coefficiente di dispersione longitudinale pari a 0,1 cm²/s e un passo di integrazione di 1 cm, il passo di integrazione deve essere inferiore a 5 secondi. Evidentemente, in un caso come questo nel quale l'evoluzione del fenomeno comporta tempi totali nell'ordine delle migliaia di secondi, l'uso di un passo temporale così piccolo può portare dei problemi di tempo di calcolo. Si è quindi optato per la messa a punto, accanto al sistema già descritto, di un sistema di risoluzione numerica di tipo implicito.

Naturalmente la nuova versione del programma di calcolo comporta variazioni che toccano soltanto l'aspetto numerico, mentre rimangono invariate tutte le altre considerazioni fatte per la stesura precedente. In particolare, rimangono invariate tutte le equazioni differenziali con le relative condizioni ai limiti. Rimangono anche invariati i metodi di stima adottati e descritti in precedenza per le diverse costanti fisiche utilizzate.

Riferendoci all'equazione differenziale relativa alla concentrazione C_{H₂S}, nel metodo di discretizzazione di tipo implicito il calcolo delle derivate fatte rispetto a z viene eseguito in una riga intermedia fra la riga (j)-esima e la riga (j+1)-esima. Questa riga dista dalla riga (j)-esima di una quantità pari a θ , valore che è ovviamente compreso fra 0 e 1. Si ottiene così la seguente equazione

$$\begin{aligned} \theta \cdot \alpha_{i,j+1} \cdot C_{i+1,j+1} + (\theta \cdot \beta_{i,j+1} + 1) \cdot C_{i,j+1} + \theta \cdot \gamma_{i,j+1} \cdot C_{i-1,j+1} = \\ (\theta - 1) \cdot \alpha_{i,j} \cdot C_{i+1,j} + [(\theta - 1) \cdot \beta_{i,j} + 1] \cdot C_{i,j} + (\theta - 1) \cdot \gamma_{i,j} \cdot C_{i-1,j} + \delta_{i,j+\theta} \end{aligned}$$

Nella trattazione di questo problema abbiamo supposto di utilizzare per il parametro θ il valore pari all'unità. Questa scelta, come è noto e come descriveremo più in là, dà luogo ad un procedimento di risoluzione completamente implicito. In ogni caso, l'equazione precedente si riduce alla forma riportata di seguito

$$\gamma_{i,j+1} \cdot C_{i-1,j+1} + (\beta_{i,j+1} + 1) \cdot C_{i,j+1} + \alpha_{i,j+1} \cdot C_{i+1,j+1} = C_{i,j} + \delta_{i,j+1}$$

Questa stessa equazione può essere ottenuta molto semplicemente ricordando che le derivate possono essere discretizzate nel modo seguente.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta h} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1}}{\Delta z}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta z^2}$$

Nell'ipotesi che i coefficienti delle incognite (i vari termini di concentrazione) assumano valori costanti o, almeno, che non dipendano dal tempo, la precedente equazione costituisce l'elemento generico di un sistema di equazioni lineari. Tutti i termini di questo sistema contengono tre sole incognite. Accoppiando alle equazioni così scritte anche la discretizzazione delle condizioni ai limiti per $z=0$ e per $z=L$ si ottiene un sistema in cui la prima e l'ultima equazione contengono soltanto due incognite. Il sistema è quindi lineare per quanto detto ed è un sistema a banda di tipo tridiagonale. La risoluzione di questo tipo di sistema è particolarmente semplice in quanto esistono metodi che permettono di evitare i procedimenti per tentativi o quelli che prevedono procedimenti di eliminazione. In particolare, per questo particolare caso, abbiamo utilizzato il metodo di risoluzione proposto da Thomas. In pratica, la risoluzione procede riga per riga (nel metodo esplicito si procedeva punto per punto) e il calcolo dei valori nella riga $(j+1)$ può essere fatto dopo che tutti i valori della riga (j) sono conosciuti.

I valori dei parametri riportati nella equazione precedente come coefficienti dei vari termini di concentrazione hanno il significato seguente

$$\alpha_{i,j+1} = \left(\frac{D_{i,j+1}}{2\Delta z} - \frac{A_{i,j+1}}{\Delta z^2} \right) \cdot \Delta y$$

$$\beta_{i,j+1} = \left(\frac{2A_{i,j+1}}{\Delta z^2} + F_{i,j+1} \right) \cdot \Delta y$$

$$\gamma_{i,j+1} = - \left(\frac{D_{i,j+1}}{2\Delta z} + \frac{A_{i,j+1}}{\Delta z^2} \right) \cdot \Delta y$$

$$\delta_{i,j+1} = G_{i,j+1} \cdot \Delta y$$

Un procedimento analogo a quello ora descritto può essere adottato per l'equazione differenziale che deriva dall'esecuzione del bilancio di entalpia. Partendo da quella equazione e utilizzando lo schema di discretizzazione completamente implicito, si ottengono le seguenti derivate scritte in forma discreta

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta h} \quad \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{i+1,j+1} - T_{i-1,j+1}}{\Delta z}$$

Sostituendo queste derivate nell'equazione di bilancio di entalpia, si ottiene la seguente equazione alle differenze

$$\frac{aa_{i,j+1}}{2 \cdot \Delta z} \cdot T_{i-1,j+1} + \left[ee_{i,j+1} + \frac{dd_{i,j+1}}{\Delta h} \right] \cdot T_{i,j+1} - \frac{aa_{i,j+1}}{2 \cdot \Delta z} \cdot T_{i+1,j+1} = G_{i,j+1} + \frac{dd_{i,j+1}}{\Delta h} \cdot T_{i,j}$$

I valori delle costanti sono definiti nel modo seguente

$$\begin{aligned} aa_{i,j+1} &= \sum_i f \cdot Cp & bb_{i,j+1} &= R_{H_2S} \cdot \rho \cdot (-\Delta H) & cc_{i,j} &= -6.28 \cdot r_{reatt} \cdot U \\ dd_{i,j+1} &= -\rho \cdot (1 - \theta) \cdot Cp_{sol} \end{aligned}$$

Accoppiando queste equazioni alle condizioni al contorno per $z=0$ e per $z=L$ si ottiene anche questa volta un sistema lineare tridiagonale che può essere risolto con il metodo di Thomas.

Procedimento di calcolo. Il sistema di equazioni differenziali di cui si compone il modello è stato risolto riga per riga con un procedimento numerico diretto. Il procedimento di calcolo può essere schematizzato in modo semplice con il seguente diagramma logico:

1. Si assumono tutte le condizioni iniziali: le caratteristiche fisiche all'ingresso del reattore e i profili di X , T e C al tempo zero per tutto il reattore;
2. Si stima il valore del grado di conversione al tempo $t+dt$ ($X_{i,j+1}$) su tutta la riga col metodo di Eulero;
3. Si calcola il valore di $T_{i,j+1}$ su tutta la riga col metodo di Thomas;
4. Si calcola il valore della concentrazione $C_{H_2S,i,j+1}$ su tutta la riga col metodo di Thomas;
5. Si itera il calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice B2.

Di seguito sono riportati alcuni risultati del calcolo. Sarà riportato prima il risultato ottenuto per un sistema isoterma e per una dispersione longitudinale definita da un numero di Péclet pari a 186. Successivamente saranno riportati due risultati relativi ad un sistema non isoterma per due diversi valori di Péclet uguali a 186 e 18,6 rispettivamente.

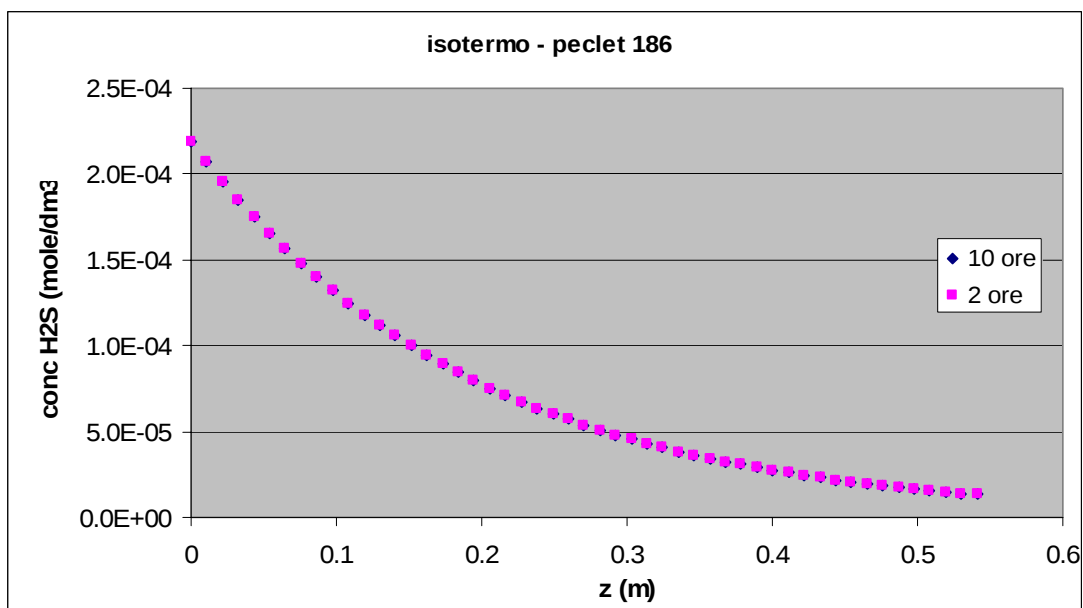


Fig. 1: Andamento della concentrazione H_2S nel gas lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema isoterma

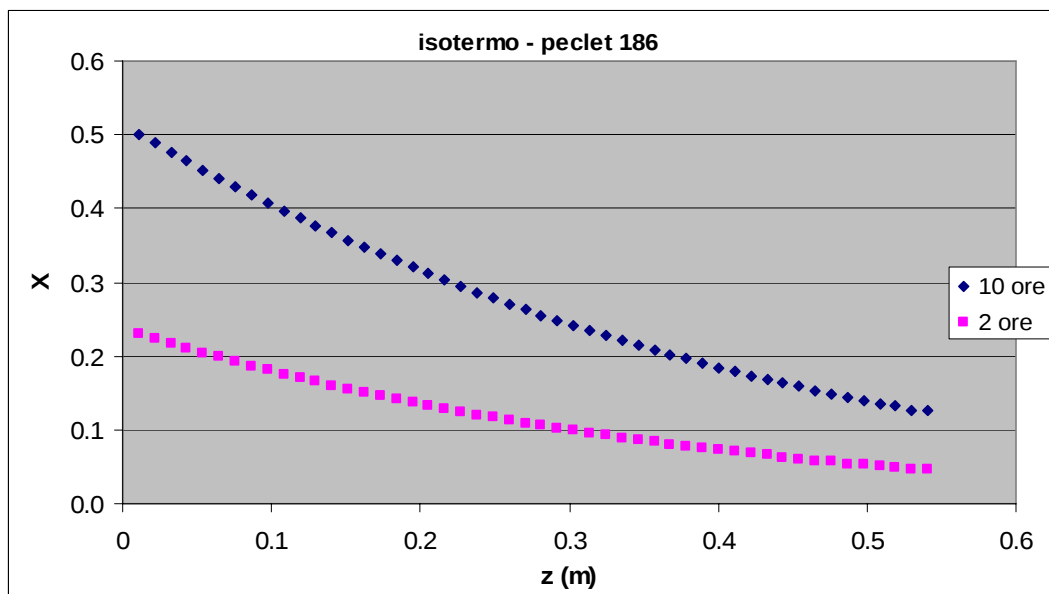


Fig. 2: Andamento del grado di conversione dello ZnO lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema isoterma

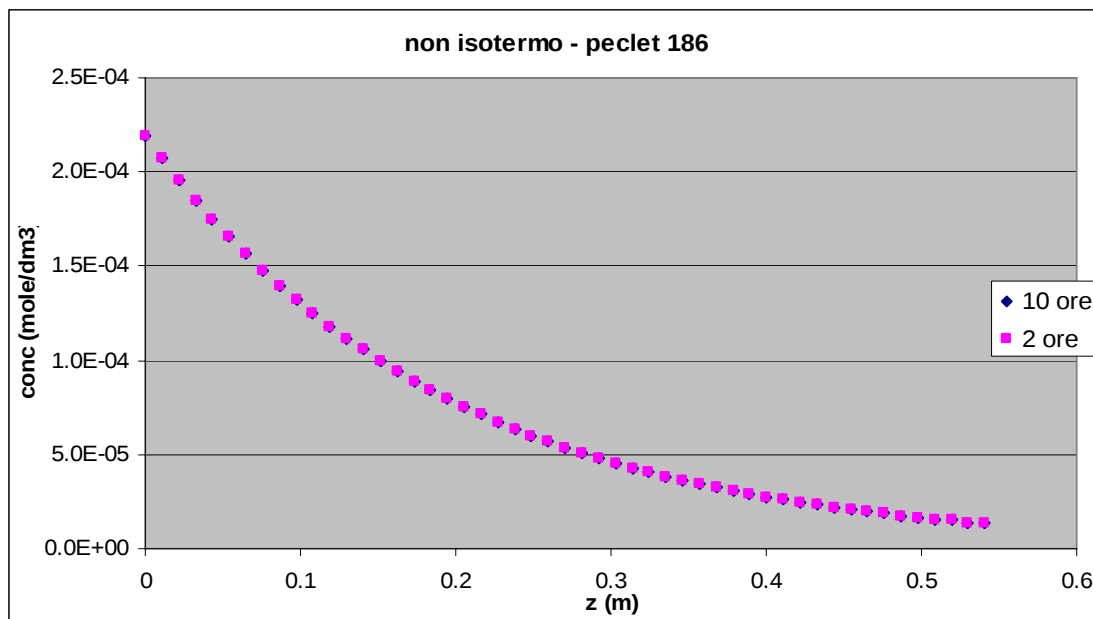


Fig. 3: Andamento della concentrazione H₂S nel gas lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

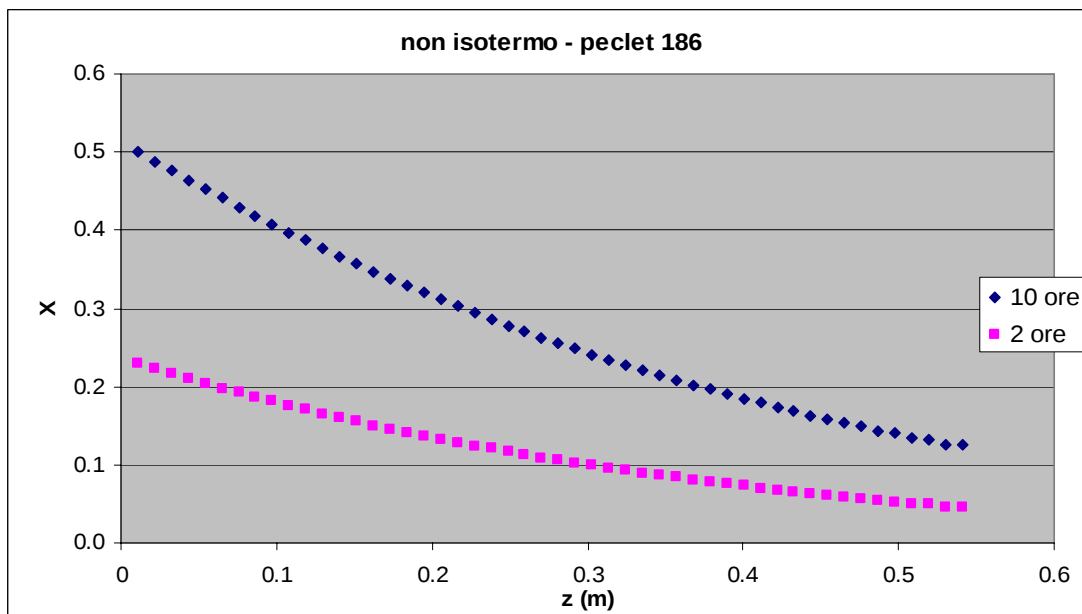


Fig. 4: Andamento del grado di conversione dello ZnO lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

Le due coppie di figure sopra riportate mettono in evidenza che, per i dati di ingresso utilizzati nel nostro modello, non ci sono grandi differenze fra i risultati ottenuti con il sistema isoterma e non isoterma. Ciò deriva principalmente dal fatto che la diffusività e il coefficiente di scambio di materia variano poco in funzione della temperatura e che la costante della cinetica chimica è stata assunta, in mancanza di dati certi, invariabile con la temperatura.

Vogliamo evidenziare inoltre che, contrariamente a quanto ci si aspetterebbe visto che è stato utilizzato lo stesso modello, i due risultati ottenuti col calcolo condotto usando il metodo esplicito e il metodo implicito non sono coincidenti per quanto siano abbastanza simili. Come noto la ragione principale è da ricercare nell'effetto degli errori di troncamento (e di arrotondamento) compiuti durante il calcolo.

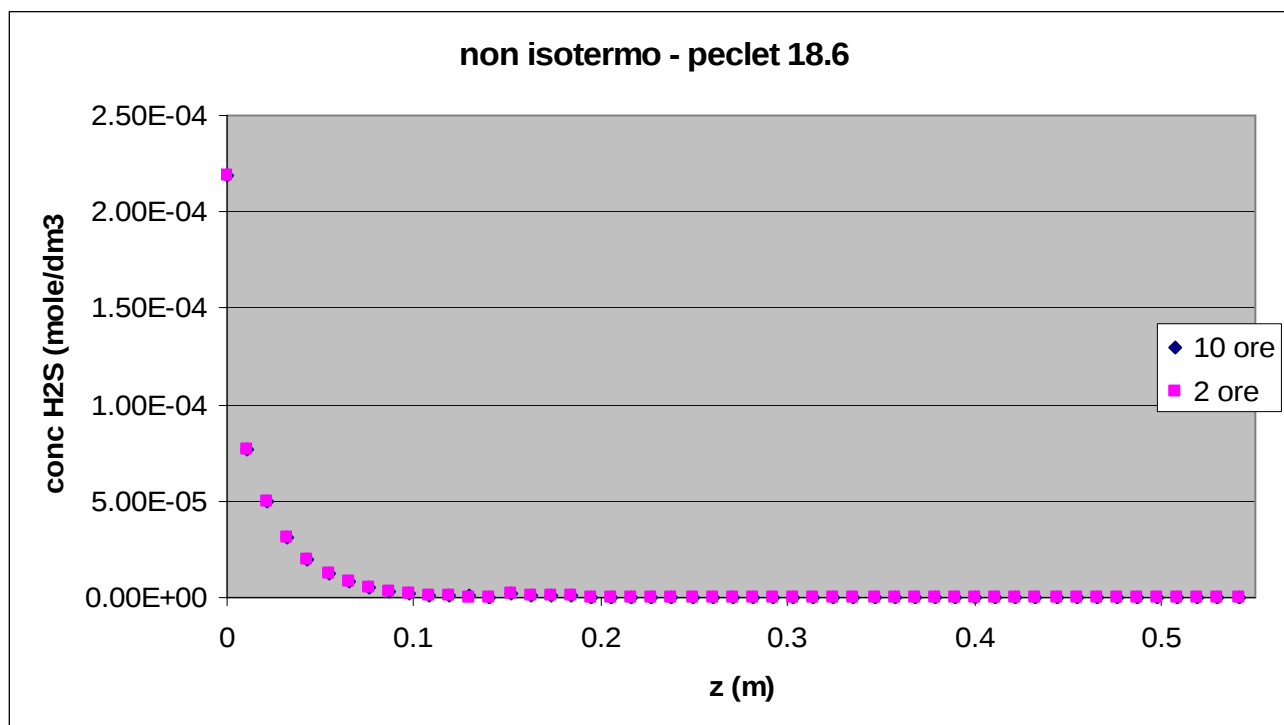


Fig. 5: Andamento della concentrazione H₂S nel gas lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

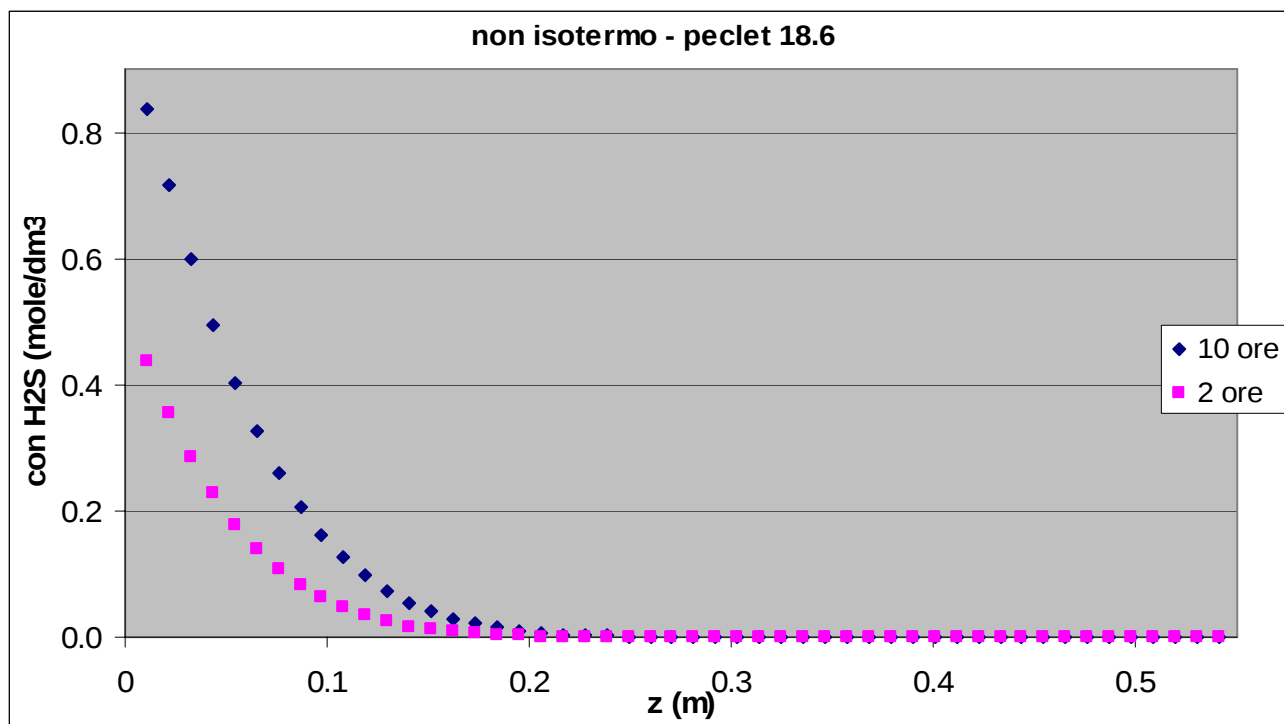
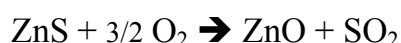


Fig. 6: Andamento del grado di conversione dello ZnO lungo il reattore a due diversi tempi di esposizione in un sistema non isoterma

Modello del processo di rigenerazione del sorbente (modello implicito)

La rigenerazione del sorbente utilizzato per la desolfurazione a caldo del syngas può costituire un problema anche molto complicato a seconda del sorbente utilizzato e delle condizioni operative adottate. Particolarmente delicata può essere, ad esempio, la rigenerazione di sorbenti come i ferriti nei quali la reazione di cattura dell'idrogeno solforato comporta una reazione in cui il ferro cambia numero di ossidazione (ossido – riduzione). Tuttavia, anche in un caso meno critico come quello qui esaminato in cui si utilizza come sorbente l'ossido di zinco supportato su un solido inerte, durante la rigenerazione possono verificarsi fenomeni negativi, in particolare la mancata ossidazione dello ZnS oppure la produzione di composti diversi dallo ZnO. Se questo accade, la parte di ZnS non ossidata risulta incapace di partecipare alla reazione di cattura dell'idrogeno solforato, diminuendo quindi l'attività del sorbente.

Alcuni di questi fenomeni sono tuttavia di difficile modellazione soprattutto perché manca ancora una conoscenza sperimentale adeguata per poter legare la velocità del fenomeno a parametri fisici certi. Si preferisce quindi, in questa prima fase, fare riferimento soltanto al cuore del problema che è costituito dalla modellazione della reazione di ossidazione dell'idrogeno solforato. La reazione a cui facciamo riferimento in questa relazione è la seguente



nella quale lo zinco e lo zolfo sono ossidati rispettivamente a ZnO e a SO₂.

Questa reazione di rigenerazione viene condotta ad elevata temperatura (più elevata di quella di solfurazione) nello stesso letto che è stato utilizzato in precedenza per la cattura dell'idrogeno solforato. Come gas di rigenerazione può essere utilizzata aria. Tuttavia, di solito, per evitare eccessivi shock termici dovuti all'elevata esotermicità di questa reazione, si preferisce utilizzare miscele di azoto ed aria che contengono basse concentrazioni di ossigeno.

In questa modellazione abbiamo supposto di utilizzare una miscela di azoto e ossigeno con una frazione volumetrica di ossigeno pari a 0,04. Questa miscela viene alimentata alla temperatura di 400 °C.

Il modello del reattore di rigenerazione è simile a quello già descritto per la solfurazione dello ZnO. In particolare, se si effettua il bilancio di materia con le stesse avvertenze già adottate per quel problema, si ottiene la stessa equazione differenziale, nella quale però compare la concentrazione dell'ossigeno al posto di quella dell'idrogeno solforato.

$$D \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z} + R_{\text{O}_2} \cdot S \cdot \rho_s \cdot (1 - \vartheta) = \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t}$$

In questa equazione compare la velocità di consumo dell'ossigeno riferita all'unità di massa del solido reagente. Abbiamo descritto questo termine con la seguente equazione, nella quale i singoli termini hanno significato analogo a quello già visto per il caso della solfurazione.

$$R_{\text{O}_2} = -\frac{1}{\rho_s} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot K_a$$

Anche per l'integrazione di questa equazione differenziale è necessario fornire tre condizioni al contorno, una per il tempo e due per la coordinata spaziale. La condizione per il tempo è una condizione iniziale del tipo

$$t = 0 \quad C_{O_2} = C_{O_2 \text{iniz.}}$$

Per la coordinata spaziale sono state adottate le due condizioni di Danquerts scritte in forma semplificata nel modo seguente:

$$z = 0 \quad C_{O_2} = C_{O_2 \text{iniz}}$$

$$z = L \quad \frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} = 0$$

Alle precedenti equazioni di bilancio di materia deve essere aggiunta l'equazione di bilancio di energia nel quale è stato trascurato il termine di dispersione longitudinale. Una volta sviluppato, il bilancio conduce alla seguente equazione differenziale a derivate parziali del primo ordine:

$$\begin{aligned} \sum_i f_i \cdot C_{p_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = R_{O_2} \cdot \rho_s \cdot (-\Delta H_R) - \pi \cdot D_R \cdot U \cdot (T - T_e) - \\ - \rho_s \cdot (1 - \vartheta) \cdot C_{p_{sol}} \cdot \frac{\partial T}{dt} \end{aligned}$$

Non ci dilunghiamo sul significato dei simboli perché simile a quello dell'equazione analoga descritta in precedenza.

Per la risoluzione numerica di questo sistema di equazioni abbiamo adottato un metodo di risoluzione completamente implicito. Richiamiamo brevemente che questo significa che la discretizzazione di tutte le derivate (prima e seconda) fatte rispetto alla coordinata spaziale viene eseguita nella riga al tempo $t+dt$ ovvero, se ci riferiamo alla griglia sulla quale si effettua la discretizzazione, sulla riga di coordinata $j+1$. Qui di seguito riportiamo l'espressione numerica delle derivate.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta h} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1}}{\Delta z} \\ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta z^2} \end{aligned}$$

In questo modo, l'equazione differenziale che esprime il bilancio di materia sull'ossigeno si riduce alla forma seguente

$$\gamma_{i,j+1} \cdot C_{i-1,j+1} + (\beta_{i,j+1} + 1) \cdot C_{i,j+1} + \alpha_{i,j+1} \cdot C_{i+1,j+1} = C_{i,j} + \delta_{i,j+1}$$

I coefficienti presenti in questa equazione hanno il seguente significato

$$\alpha_{i,j+1} = \left(\frac{D_{i,j+1}}{2\Delta z} - \frac{A_{i,j+1}}{\Delta z^2} \right) \cdot \Delta y$$

$$\beta_{i,j+1} = \left(\frac{2A_{i,j+1}}{\Delta z^2} + F_{i,j+1} \right) \cdot \Delta y$$

$$\gamma_{i,j+1} = - \left(\frac{D_{i,j+1}}{2\Delta z} + \frac{A_{i,j+1}}{\Delta z^2} \right) \cdot \Delta y$$

$$\delta_{i,j+1} = G_{i,j+1} \cdot \Delta y$$

Nell'ipotesi che i coefficienti delle incognite non dipendano dal tempo, la precedente equazione costituisce l'elemento generico di un sistema di equazioni lineari. Accoppiando alle equazioni così scritte anche la discretizzazione delle condizioni ai limiti per $z=0$ e per $z=L$ si ottiene un sistema di tipo lineare a banda di tipo tridiagonale. Per la risoluzione di questo tipo di sistema (sulle cui proprietà ci siamo dilungati in precedenza) abbiamo utilizzato il metodo di risoluzione proposto da Thomas.

La risoluzione dell'equazione differenziale procede quindi riga per riga e il calcolo dei valori nella riga $(j+1)$ può essere fatto dopo che tutti i valori della riga (j) sono conosciuti.

Un procedimento analogo a quello ora descritto può essere adottato per l'equazione differenziale che deriva dal bilancio di entalpia. Partendo da quella equazione e utilizzando lo schema di discretizzazione completamente implicito, si ottengono le seguenti derivate scritte in forma discreta

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta h} \quad \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{i+1,j+1} - T_{i-1,j+1}}{\Delta z}$$

Sostituendo queste derivate nell'equazione di bilancio di entalpia, si ottiene la seguente equazione alle differenze

$$\frac{aa_{i,j+1}}{2 \cdot \Delta z} \cdot T_{i-1,j+1} + \left[ee_{i,j+1} + \frac{dd_{i,j+1}}{\Delta h} \right] \cdot T_{i,j+1} - \frac{aa_{i,j+1}}{2 \cdot \Delta z} \cdot T_{i+1,j+1} = G_{i,j+1} + \frac{dd_{i,j+1}}{\Delta h} \cdot T_{i,j}$$

I valori delle costanti sono definiti nel modo seguente

$$aa_{i,j+1} = \sum_i f \cdot C_p \quad bb_{i,j+1} = R_{H_2S} \cdot \rho \cdot (-\Delta H) \quad cc_{i,j} = -6.28 \cdot r_{reatt} \cdot U$$

$$dd_{i,j+1} = -\rho \cdot (1 - \theta) \cdot C_{p_{sol}}$$

Accoppiando queste equazioni alle condizioni al contorno per $z=0$ e per $z=L$ si ottiene anche questa volta un sistema lineare tridiagonale che può essere risolto con il metodo di Thomas.

Procedimento di calcolo. Il sistema di equazioni differenziali di cui si compone il modello è stato risolto riga per riga con un procedimento numerico diretto. Il procedimento di calcolo può essere schematizzato in modo semplice con il seguente diagramma logico:

1. Si assumono tutte le condizioni iniziali: le caratteristiche fisiche all'ingresso del reattore e i profili di X , T e C al tempo zero per tutto il reattore;
2. Si stima il valore del grado di conversione al tempo $t+dt$ ($X_{i,j+1}$) su tutta la riga col metodo di Eulero;
3. Si calcola il valore di $T_{i,j+1}$ su tutta la riga col metodo di Thomas;

4. Si calcola il valore della concentrazione $C_{H_2S,i,j+1}$ su tutta la riga col metodo di Thomas;
5. Si itera il calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice C2.

Di seguito sono riportate due figure ottenute con il modello ora descritto per due diversi valori della pressione del sistema.

Nella prima figura è riportata la concentrazione dell'ossigeno e nella seconda il grado di conversione della particella di ZnS a ZnO. Naturalmente le figure hanno soltanto uno scopo esemplificativo in quanto tutti i dati cinetici utilizzati per il calcolo sono stati fissati in base a semplici considerazioni teoriche. In particolare, appare subito evidente che la pressione del sistema non ha effetto sul grado di conversione del solido. Questo comportamento deriva dal fatto che il processo studiato è controllato dalla diffusione all'interno della particella solida.

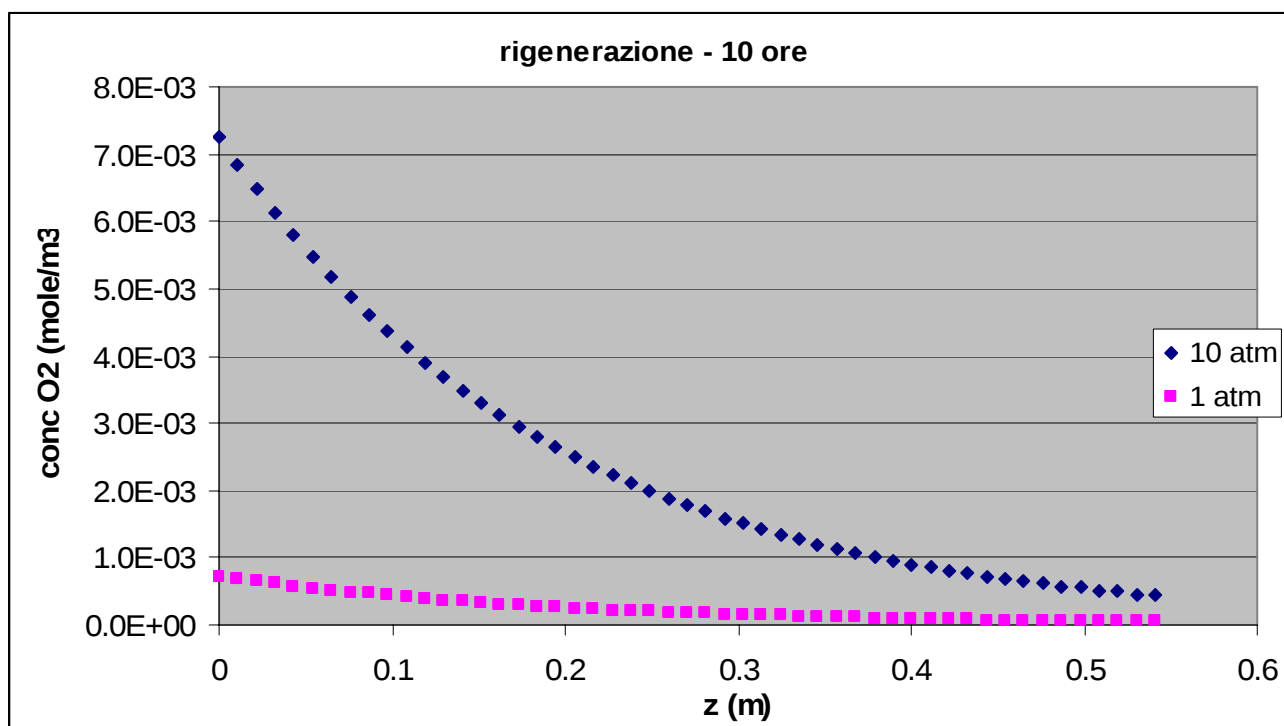


Fig. 2: Andamento del grado della concentrazione di ossigeno lungo il reattore dopo 10 ore di reazione e a due diverse pressioni del sistema

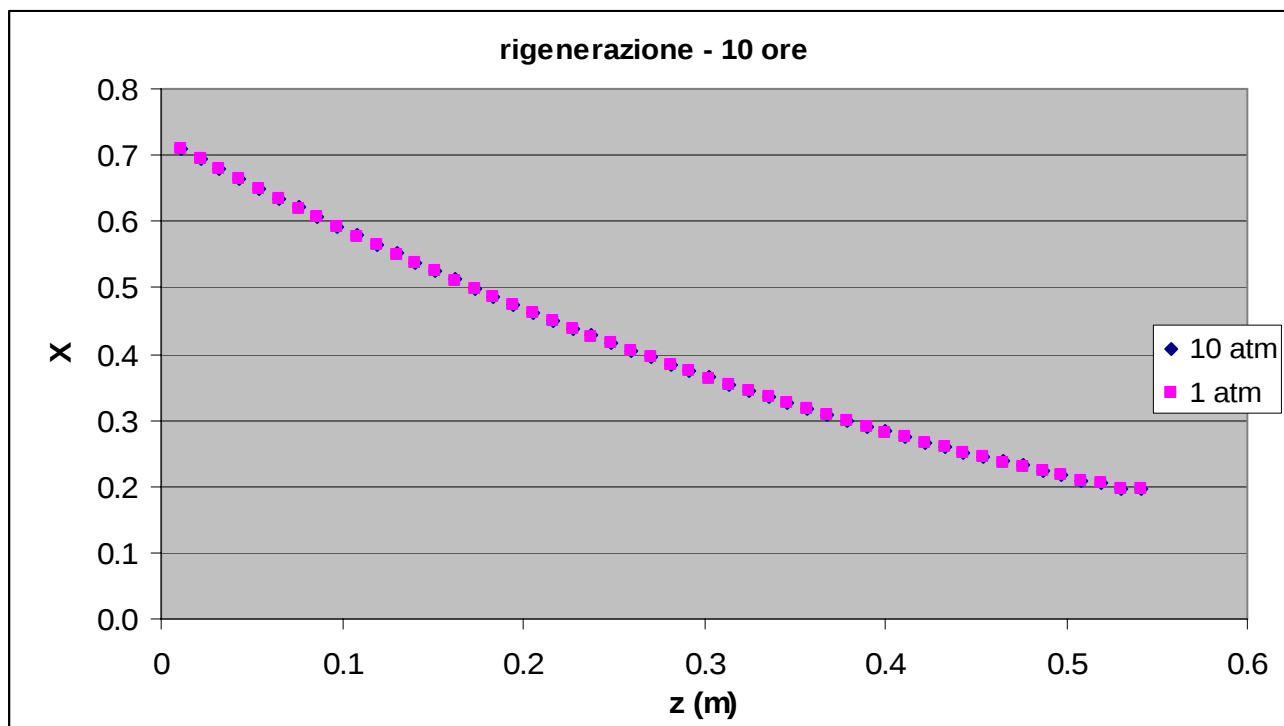


Fig. 2: Andamento del grado di conversione dello ZnS lungo il reattore dopo 10 ore di reazione e a due diverse pressioni del sistema

Modello del processo di desolfurazione (modello bidimensionale)

Nei due casi esaminati in precedenza (desolfurazione e rigenerazione del sorbente) abbiamo utilizzato un modello del reattore di tipo monodimensionale. Questo tipo di modello, sia esso di tipo PF oppure tenga conto anche della dispersione longitudinale, produce risultati che hanno una validità accettabile in molti casi pratici. Sicuramente essi sono validi quando si fa riferimento a reattori impaccati nei quali la dimensione longitudinale è molto maggiore della dimensione radiale. Questo avviene (si fa in modo che avvenga) nella maggior parte dei reattori sperimentali di laboratorio, qualunque sia la scala adottata, nei quali il rapporto fra le due dimensioni è superiore a 5 o anche a 10.

Negli impianti di scala industriale o, talvolta, in quelli di scala pilota, questo non sempre avviene. In questi casi infatti l'ingombro che deriverebbe dal rispettare questi rapporti può non essere considerato accettabile. Si procede quindi a progettare e gestire reattori cilindrici nei quali il rapporto fra lunghezza e raggio può essere anche minore di due. In questo caso è difficile pensare di poter trascurare il flusso di materia (di qualunque tipo esso sia) nella direzione radiale. Si instaurano quindi dei profili di concentrazione nella direzione radiale. All'esistenza di questi profili corrisponde una velocità di reazione non uniforme nella sezione trasversale del reattore e quindi l'esistenza di profili di temperatura nella stessa sezione. Per seguire l'andamento di questi profili è quindi necessario fare riferimento ad un modello del reattore di tipo bidimensionale.

Il bilancio generale di materia è lo stesso che abbiamo descritto all'inizio di questa relazione. Cambia l'elemento su cui effettuare il bilancio. In questo caso infatti l'elemento sarà compreso fra due sezioni del reattore alle quote z e $z+dz$ e, in ciascuna di queste sezioni, nella corona circolare delimitata dalle coordinate radiali r e $r+dr$. Trascuriamo anche in questo caso le variazioni lungo la coordinata angolare (simmetria cilindrica).

Accumulo = portata entrante nella sezione z – portata uscente dalla sezione $z+\Delta z$ + portata entrante nella sezione r – portata uscente dalla sezione $r+\Delta r$ – portata trasformata per reazione

Elaborando l'equazione di bilancio di materia precedente, si ottiene infine la seguente equazione differenziale a derivate parziali

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial(u \cdot C)}{\partial z} + \varepsilon \cdot \left[\frac{D_r}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + D_r \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + D_a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - k_a \cdot C$$

Per l'integrazione di questa equazione differenziale è necessario imporre le seguenti condizioni ai limiti (una iniziale per il tempo e due al contorno per ciascuna delle due coordinate spaziali).

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \forall z & C = C_{iniz} \\ t > 0 & z = 0 & C = C_{iniz} \\ t > 0 & z = z_{maz} & \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \\ t > 0 & r = 0 & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ t > 0 & r = R & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \end{array}$$

Le derivate possono essere discretizzate nel modo seguente, tenendo conto che l'indice i è quello relativo alla coordinata radiale, l'indice j la coordinata assiale e l'indice n è quello relativo al tempo:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{C_{i+1,j}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i-1,j}^n}{\Delta r^2}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i,j+1}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i,j-1}^n}{\Delta z^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_{i+1,j}^n - C_{i-1,j}^n}{2\Delta r} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{i,j+1}^n - C_{i,j-1}^n}{2\Delta z}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j}^{n+1} - C_{i,j}^n}{\Delta h}$$

Le condizioni al contorno precedenti assumono la forma:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad \forall z \quad C_{i,j}^0 &= C_{iniz} \\ t > 0 \quad z = 0 \quad C_{i,0}^n &= C_{iniz} \\ t > 0 \quad z = z_{max} \quad C_{i,j_{max}}^n &= C_{i,j_{max}-1}^n \\ t > 0 \quad r = 0 \quad C_{1,j}^n &= C_{0,j}^n \text{ (ovvero } C_{1,j}^n = C_{-1,j}^n) \\ t > 0 \quad r = R \quad C_{i_{max},j}^n &= C_{i_{max}-1,j}^n \end{aligned}$$

Non ci dilunghiamo molto su queste equazioni. Bisogna però ricordare che tutto quanto è stato detto nei paragrafi precedenti riguardo la simmetria cilindrica e il fatto che l'equazione differenziale originale cade in difetto per $r = 0$, vale anche per questo problema. Di questo aspetto abbiamo tenuto conto nella risoluzione del nostro problema. E' sufficiente ricordare che la precedente equazione differenziale assume in questo punto la forma seguente.

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial(u \cdot C)}{\partial z} + \varepsilon \cdot \left[2 D_r \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + D_a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - k_a \cdot C$$

In forma generale, il bilancio di energia del sistema si scrive nel modo seguente, supponendo che il trasporto di energia avvenga prevalentemente per convezione in direzione assiale e per diffusione in direzione radiale.

$$Q_{rE} + Q_{aE} - Q_{rU} - Q_{aU} + Q_g = Q_a$$

I diversi termini indicati in questa equazione sono definiti nel modo seguente.

Portata di calore entrante in direzione radiale:

$$Q_{rE} = -k_e \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2\pi r \cdot dz$$

Quantità di calore uscente in direzione radiale:

$$Q_{rU} = -k_e \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(T + \frac{\partial T}{\partial r} dr \right) \cdot 2\pi(r + dr) \cdot dz$$

Quantità di calore entrante in direzione assiale:

$$Q_{aE} = u \cdot 2\pi r \cdot dr \cdot C_p \cdot (T - T_0)$$

Quantità di calore uscente in direzione assiale:

$$Q_{aU} = u \cdot 2\pi r \cdot dr \cdot \rho \cdot C_p \cdot \left[\left(T + \frac{\partial T}{\partial z} - T_0 \right) - T_0 \right]$$

Quantità di calore generata:

$$Q_g = 2\pi r \cdot dr \cdot dz \cdot R(-\Delta H)$$

Quantità di calore accumulata:

$$Q_a = 2\pi r \cdot dr \cdot dz \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Combinando tutti i termini prima definiti, si ottiene infine la seguente equazione differenziale:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{k_e}{u \cdot \rho \cdot C_p} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] = \frac{R(-\Delta H)}{u \cdot \rho \cdot C_p} - \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Anche per l'integrazione di questa equazione differenziale è necessario definire delle condizioni ai limiti che, nel nostro caso, sono le seguenti.

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \forall z & T = T_0 \\ t > 0 & z = 0 & T = T_0 \\ t > 0 & z = z_{\text{maz}} & \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \\ t > 0 & r = 0 & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ t > 0 & r = R & -k_e \frac{\partial T}{\partial r} = U(T - T_{\text{ext}}) \end{array}$$

Questa equazione può essere ridotta in termini discreti utilizzando la simbologia adottata in precedenza. Le derivate sono trasformate nel modo seguente in forma discreta.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T^n_{i+1,j} - 2T^n_{i,j} + T^n_{i-1,j}}{\Delta r^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T^n_{i+1,j} - T^n_{i-1,j}}{2\Delta r}$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{T_{i,j+1}^n - T_{i,j-1}^n}{2\Delta z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta h}$$

L'equazione alle differenze risultante

$$\frac{T_{i,j+1}^n - T_{i,j-1}^n}{2\Delta z} - \frac{K_e}{u \cdot \rho \cdot C_p} \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \left(\frac{T_{i+1,j}^n - T_{i-1,j}^n}{2\Delta r} \right) + \left(\frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta r^2} \right) \right] =$$

$$\frac{R(-\Delta H)}{u \cdot \rho \cdot C_p} - \frac{1}{u} \cdot \left(\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta h} \right)$$

Dopo brevi trasformazioni si ottiene l'equazione seguente

$$T_{i,j}^{n+1} = u \cdot \Delta h \cdot \left\{ T_{i-1,j}^n \cdot \left(\frac{1}{\Delta r^2} - \frac{k_e}{u \cdot \rho \cdot C_p} \cdot \frac{1}{2r \cdot \Delta r} \right) + T_{i,j}^n \cdot \left(\frac{2}{\Delta r^2} - \frac{1}{u \cdot \Delta h} \right) \right.$$

$$\left. + T_{i+1,j}^n \cdot \left(\frac{k_e}{u \cdot \rho \cdot C_p} \cdot \frac{1}{2r \cdot \Delta r} - \frac{1}{\Delta r^2} \right) + T_{i,j-1}^n \cdot \left(\frac{1}{2\Delta r} \right) + T_{i,j+1}^n \cdot \left(\frac{1}{2\Delta r} \right) + \frac{R(-\Delta H)}{u \cdot \rho \cdot C_p} \right\}$$

Le condizioni ai limiti sono state discretizzate esattamente come visto in precedenza, salvo che l'ultima equazione che assume una forma leggermente diversa visto che la superficie esterna del reattore costituisce una barriera per il trasporto di materia, ma non lo è per il trasporto di calore.

$$t > 0 \quad r = R \quad - \frac{k_e}{U} \cdot \left(\frac{T_{i \max,j}^n - T_{i \max-1,j}^n}{\Delta r} \right) + T_e = T_{i \max,j}^n$$

Anche per questa equazione differenziale vogliamo segnalare che, data l'assunzione di simmetria cilindrica, essa cade in difetto per $r = 0$. Risolvendo l'indeterminazione che ne deriva, otteniamo quindi la forma seguente

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{2k_e}{u \cdot \rho \cdot C_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{R(-\Delta H)}{u \cdot \rho \cdot C_p} - \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

A questa trattazione, aggiungiamo alcune considerazioni sulle metodologie adottate per il calcolo di alcuni parametri che figurano in questo particolare problema.

Conducibilità effettiva. Il calcolo è stato effettuato mediante la relazione empirica seguente (metodo di Baddour e Yoon)

$$k_e = G \cdot C_p \cdot \frac{d_p}{11} + k_B$$

Dove il valore di $k_B = 0.5$ è stato determinato graficamente mentre il valore di C_p è stato stimato alle condizioni medie del sistema e la portata specifica è stata calcolata alle condizioni di ingresso al reattore.

Procedimento di calcolo. Il sistema di equazioni differenziali di cui si compone il modello è stato risolto per via numerica utilizzando un metodo di risoluzione esplicito. Il procedimento di calcolo può essere schematizzato in modo semplice con il seguente diagramma logico:

1. Si assumono tutte le condizioni iniziali: le caratteristiche fisiche all'ingresso del reattore e i profili di X , T e C al tempo zero per tutto il reattore;
2. Si calcola il valore di $C_{i,j+1}$ al tempo t con l'equazione discretizzata;
3. Si calcola il valore di $T_{i,j+1}$ al tempo t con l'equazione discretizzata;
4. Si incrementa il valore di j e si riprende dal punto 2 fino a raggiungere il valore di j_{max} ;
5. Si itera il calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

Programma di calcolo. Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il programma sorgente è riportato insieme ad alcuni file di ingresso e di uscita, nell'appendice D2.

Riportiamo di seguito una tavola di esempio che contiene i risultati in uscita dal foglio di calcolo. La prima serie di dati riguarda il valore della variazione della concentrazione di H_2S per diverse sezioni del reattore e lungo il raggio. La seconda serie rappresenta la variazione della temperatura e la terza il grado di conversione dello ZnO . Tutti i risultati sono stati ottenuti ad un tempo di esposizione di 200 secondi.

t= 200.00 sec

concentrazione di H_2S nel gas[illegible]

0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03 0.2302E-03

temperatura

873.15	873.15	873.15	873.15	873.15	873.15	873.15	873.15	873.15	873.15	873.15
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71
687.17	687.17	687.16	687.14	687.11	687.07	687.01	686.95	686.88	686.80	686.71

Grado di conversione dello ZnO

0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02	0.1364E-02
0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02	0.1141E-02
0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02	0.1297E-02
0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02	0.1013E-02
0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02	0.1214E-02
0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03	0.9110E-03
0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02	0.1084E-02
0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03	0.8873E-03
0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03	0.9507E-03
0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03	0.8224E-03
0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03	0.8236E-03
0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03	0.7220E-03
0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03	0.7625E-03
0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03
0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03	0.6519E-03