



Modellazione di processi di conversione termochimica di combustibili solidi: gassificazione del carbone e separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi

Stefano Stendardo, Pier Ugo Foscolo



MODELLAZIONE DI PROCESSI GAS-SOLIDO: GASSIFICAZIONE DEL CARBONE E SEPARAZIONE DELLA CO₂ ATTRAVERSO SORBENTI SOLIDI

Stefano Stendardo (ENEA)

Pier Ugo Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte A

Obiettivo a.1: Sorbenti solidi avanzati per cattura della CO₂ ad alta temperatura

Responsabile del Progetto: Ing Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studi e sperimentazioni sulle tecnologie per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone, alimentazione di ossigeno al gassificatore mediante membrane a trasporto ionico, previsione del comportamento di catalizzatori/sorbenti diversamente strutturati, supporto alla messa in linea dei reattori di gassificazione e de-carbonatazione della piattaforma ZECOMIX "

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico UNIVAQ: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
PARTE I.....	5
2 FORMULAZIONE DEL MODELLO DEL GASSIFICATORE A LETTO FLUIDO BOLLENTE.....	5
2.1 EQUAZIONI DEL MODELLO.....	6
PARTE II.....	11
3 MODELLAZIONE DEL PROCESSO SEWGS: SORPTION ENHANCED WATER GAS SHIFT.....	11
3.1 CINETICA DELLA REAZIONE DI CARBONATAZIONE.....	11
BIBLIOGRAFIA.....	12

Sommario

Il lavoro qui presentato ha come obiettivo la modellazione di processi gas-solido che avvengono nella piattaforma sperimentale Zecomix per la produzione di H₂ ed energia elettrica a basse emissioni di carbonio. I principali processi riguardano la gassificazione del carbone e la decarbonizzazione del gas combustibile attraverso sorbenti solidi. Si suppone che entrambi i processi avvengano in reattori a letto fluido bollente. Il primo modello zero-dimensionale presentato in questo lavoro riguarda quello di un gassificatore ed è stato formulato e implementato in ambiente Matlab™ prendendo in considerazione condizioni di flusso a mescolamento perfetto e considerando la cinetica di gassificazione del coke e del reforming di idrocarburi leggeri. Tra i parametri presi in considerazione c'è il tempo medio di residenza delle particelle di carbone all'interno del letto fluido. Dato che il valore di questo parametro è caratteristico di ogni gassificatore, il modello proposto in questo lavoro può essere utilizzato per poter interpretare risultati sperimentali ottenuti da diversi gassificatore a letto fluido. I risultati numerici del modello sono stati confrontati con quelli sperimentali [1] ottenendo una buona sovrapposizione sia per i dati di composizione che di temperatura. Il secondo modello mostrato riporta, invece, il bilancio di massa di un reattore a letto fluido bollente in modalità batch. In particolare si propone un'espressione cinetica per l'analisi della reazione gas-solido di carbonatazione, tra CO₂ e sorbente solido a base di CaO che avviene durante un processo di Water Gas Shift e simultanea rimozione della CO₂ (*Sorption Enhanced Water Gas Shift, SE-WGS*).

1 Introduzione

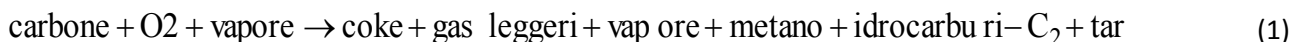
La prima parte di questo documento presenta un modello matematico per lo studio della gassificazione del carbone e l'interpretazione dei dati presentati in [1]. Tra i parametri presi in considerazione c'è il tempo medio di residenza delle particelle di carbone all'interno del letto fluido. Dato che il valore di questo parametro è caratteristico di ogni gassificatore, il modello proposto in questo lavoro può essere utilizzato per poter interpretare risultati sperimentali ottenuti da diversi gassificatore a letto fluido. I risultati numerici del modello sono stati confrontati con quelli sperimentali ottenendo una buona sovrapposizione sia per i dati di composizione che di temperatura.

La seconda parte di questo lavoro è focalizzata, invece, sulla modellazione della reazione di water gas shift e propone un bilancio di materia durante la reazione di decarbonizzazione di un gas combustibile sintetico. In particolare il modello utilizza un'espressione cinetica per la reazione gas solido tra l'anidride carbonica e l'ossido di calcio precedentemente sviluppato in [1]. Per quanto riguarda le reazioni omogenee tra CO ed vapor acqueo, si utilizza il modello di Xu-Froment ampiamente accettato nella comunità scientifica.

PARTE I.

2 Formulazione del modello del gassificatore a letto fluido bollente

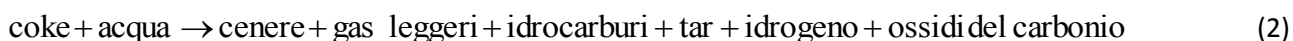
Quando il carbone privo di umidità è termicamente decomposto in coke e materia volatile, iniziano ad avvenire reazioni con l'agente gassificante (H₂O e O₂) con la conseguente produzione di specie gassose leggere (e.g. CO₂, CO, H₂, e idrocarburi leggeri) e componenti carboniosi pesanti con peso molecolare più grande. A temperature inferiori a 400 °C avvengono fenomeni legati alla rottura di legami ad idrogeno e l'essiccazione delle particelle di carbone. Con all'aumentare della temperatura fino a 700 °C i gruppi funzionali iniziano a decomporsi producendo gas leggeri permanenti con contemporanea formazione di piccoli frammenti carboniosi che si liberano dalla matrice del carbone e che potrebbero trasformarsi in composti chimici ad alto peso molecolare. Durante questa fase la condensazione potenziale della matrice del carbone potrebbe portare ad una complessa combinazione di micro-processi con la formazione di coke e un'ulteriore produzione di CO e H₂. Vari modelli matematici sono stati proposti in letteratura focalizzati sullo studio della pirolisi [2]. La produzione di coke, materia volatile e condensabile che avviene durante il processo di pirolisi dipende principalmente dalla temperatura e dalla velocità di riscaldamento con cui si raggiunge quella temperatura. I prodotti di pirolisi continuano a reagire con il vapore e l'O₂ iniettati nel gassificatore al fine di produrre principalmente CO₂, CO, H₂ e materia volatile (idrocarburi C₂) e condensabile (tar) secondo la seguente reazione:



Il tempo caratteristico di questa reazione è supposto essere trascurabile in confronto con le seguenti reazioni di reforming del metano:



e di gassificazione del coke secondo la reazione tra carbonio e vapore che avviene nella zona riduzione:

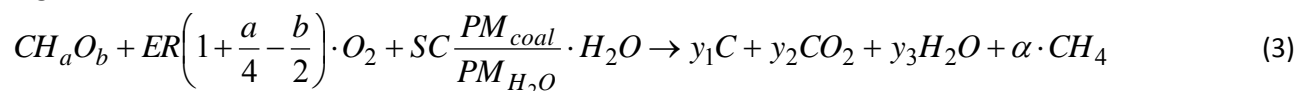


Insieme alle reazioni 3-4 devono essere prese in considerazione tutta una serie di processi: che comprendono (i) la diffusione di reagenti gassosi dall'esterno della particella fino al cuore della stessa; (ii) reazione e conversione del coke in cenere e contemporanea diffusione in controcorrente dei prodotti gassosi dall'interno della particella all'esterno della stessa. Nel modello proposto, la composizione finale del

syngas così prodotto risulta essere dipendente dall'equilibrio chimico raggiunto dalla reazione di water gas shift a temperature superiore a 570 °C.

2.1 Equazioni del modello

Condizioni iniziali – La conversione termochimica del carbone avviene in ambiente fortemente riduttivo e in presenza di ossigeno sub-stoichiometrico. Questo processo coinvolge un complesso di meccanismi che vanno dall'essiccazione delle particelle di carbone, alla pirolisi e quindi infine alla gassificazione vera e propria, il reforming di idrocarburi leggeri e pesanti e la reazione di water gas shift che producono il gas combustibile sintetico, ceneri. La conversione termo-chimica del combustibile carbonioso è stato diviso in tre sotto-processi: (i) riscaldamento delle particelle, essiccazione e pirolisi del carbone con simultanea combustione di parte del coke prodotto (piro-combustione) secondo la reazione globale (5). Nel modello riportato in questo lavoro, il metano è il componente principale che rappresenta la classe degli idrocarburi leggeri prodotti durante la fase di piro-combustione; (ii) conclusasi questa prima fase supposta istantanea, avvengono le reazioni di gassificazione del coke e reforming del CH₄ valutate, rispettivamente, attraverso idonee espressioni cinetiche riportate in (6) e (7); (iii) infine la reazione di water gas shift raggiunge l'equilibrio chimico variando la composizione del syngas prodotto. I bilanci di massa sono descritti in base alle tre specie atomiche più importanti che sono coinvolte nella gassificazione del coke: carboni (C), idrogeno (H) ed ossigeno (O). La composizione del carbone utilizzato nelle prove sperimentali per la produzione di syngas è riportata in Tabella 2: la formula pseudo-molecolare è del combustibile è CH_{0,282}O_{0,035} (PM= 12,84). La reazione di piro-combustione come descritta sopra può essere scritta nel seguente modo:



Come mostrato dalla equazione (5) durante la reazione di piro-combustione avviene anche la formazione di CO₂ e H₂O oltre che del coke e del CH₄. Precedenti studi condotti su altri combustibili solidi carboniosi come la biomassa hanno mostrato che il metano viene prevalentemente prodotto durante il riscaldamento del combustibile e la reazione chimica che qui è stata chiamata di piro-combustione. Il metano prodotto nella fase di piro-combustione viene riformato in presenza di un agente catalizzante adeguato allo scopo. La campagna sperimentale i cui dati sono qui riportati, è stata condotta in assenza di catalizzatore. In questo caso, quindi, il metano non reagisce e la sua portata molare mostra variazioni trascurabili durante la produzione del gas sintetico (vedi Figura 3).

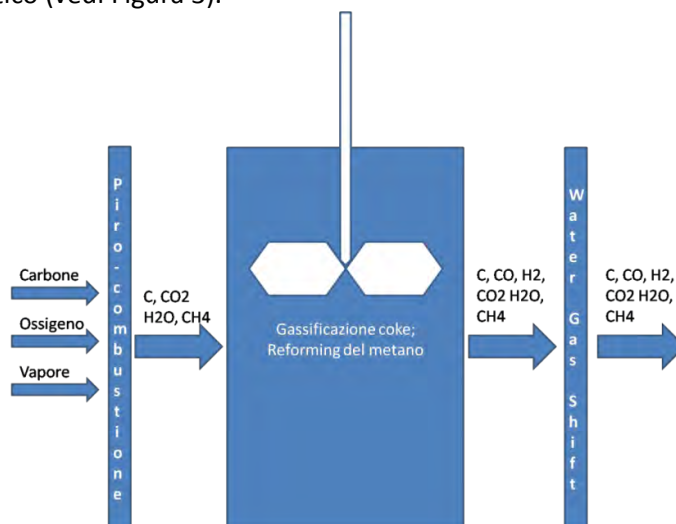


Figura 1 Rappresentazione schematica del modello a tre step: (i) piro-combustione, (ii) Reforming/Gassificazione CH₄/coke; reazione equilibrio controllata water gas shift

E' stato trovato che il numero di moli di CH₄ liberate durante la fase di pirolisi è di circa 0,77 moli per chilogrammo di carbone d.a.f.. Da notare che la formazione di idrocarburi pesanti (tar) non è esplicitamente presa in considerazione in questo modello. Generalmente, la percentuale di carbonio che

componere la massa del tar è piuttosto alta (si va da circa 91% nel toluene fino a circa 94% nel naftalene: questi sono i componenti principali che potrebbero ben rappresentare l'ampia classe di tar prodotti). Inoltre, la quantità di idrocarburi pesanti può considerarsi bassa, (20 g per chilogrammo di carbone d.a.f. prodotta da gassificazione in condizioni di interesse industriale) se confrontata con quella del coke. Entrambe queste considerazioni, hanno portato alla conclusione di includere i componenti aromatici ad alto peso molecolare che compongono il tar nella frazione del coke prodotto e assumere, quindi, un solo composto modello nella complessa formazione di idrocarburi pesanti.

Modellazione delle reazioni di reforming/gassificazione del CH₄ e del coke – Le reazioni di reforming e gassificazione del coke e del metano prodotti della piro-combustione avvengono, rispettivamente, secondo un grado di conversione, X₁ e X₂ e tramite le seguenti reazioni chimiche:



Come precedentemente mostrato, la tipologia di idrocarburi leggeri rilasciati durante la piro-combustione e i processi di gassificazione unita all'insufficiente conoscenza della loro cinetica di reforming hanno suggerito di selezionare il metano come molecola modello degli idrocarburi leggeri (vedi eq. (1)), inoltre il coke viene ipotizzato come composto da solo carbonio. Il reforming del metano è favorito dalla presenza di catalizzatori mentre la reazione con il coke avviene in assenza di agenti catalizzanti anche se una loro presenza potrebbe abbassarne l'energia di attivazione. La reazione (2) se confrontata con la reazione catalizzata di reforming mostra una più bassa velocità, quindi la costante cinetica da prendere in considerazione per questa reazione riflette sostanzialmente la cinetica intrinseca della reazione. Secondo studi riportati in letteratura [3], la costante cinetica della reazione tra carbonio e vapore acqueo può essere valutata secondo la seguente espressione cinetica:

$$k_g = 1773 p_{H_2O}^{0.41} \cdot e^{-\frac{179000}{RT}} \quad [s^{-1}] \quad (6)$$

Cinetica di reforming/gassificazione del metano e del coke – Con le ipotesi appena descritte sopra, è stato formulato un modello sviluppato in Matlab per simulare un reattore a letto fluido e calcolare la composizione del syngas prodotto e la temperatura raggiunta durante il processo di gassificazione. Diversi modelli matematici sono stati sviluppati per analizzare la conversione X₁ di una singola particella di coke e la simultanea diffusione e reazione che avviene al suo interno. I primi modelli consideravano la singola particella come composta da una matrice porosa investita uniformemente e progressivamente dalla reazione gas-solido fino alla sua completa conversione (modello uniforme). Un'altra classe di modelli riguarda, invece, quello a nucleo non reagente in cui il tempo caratteristico per la diffusione del reagente gassoso all'interno della particella risulta molto più grande se confrontato con il tempo caratteristico della reazione chimica tra CaO e CO₂. In questo caso la particella solida è supposta non porosa e la diffusione intra-particellare trascurabile. Di conseguenza, la reazione chimica e il trasporto di massa avvengono dall'esterno della particella fino al cuore della stessa con la formazione di un sottile fronte di reazione che si muove progressivamente fino al centro. Questo processo all'interno della particella può considerarsi completo quando il fronte di reazione ne raggiunge il centro.

Cinetica della reazione coke vapore – La conversione media \bar{X}_1 delle particelle di coke nel gassificatore è influenzata dalla distribuzione dei tempi di permanenza A(t) delle singole particelle che partecipano a questo processo nel letto fluido. Se supponiamo che (i) la dimensione delle particelle sia uguale per tutte, (ii) non ci sia trascinamento di particelle elutriate allora la conversione media \bar{X}_1 delle particelle di coke che lasciano il gassificatore modellato come un mescolatore perfetto può essere valutata nel seguente modo:

$$\bar{X}_1 = \int_{t=0}^{t=+\infty} X_1(t) A(t) dt \quad (7)$$

con:

$$A(t) = \frac{1}{\theta_s} e^{-\frac{t}{\theta_s}} \quad (8)$$

Inoltre se supponiamo che ogni singola particella reagisca secondo il modello uniforme precedentemente descritto, la conversione X_1 può essere calcolata nel seguente modo:

$$X_1 = 1 - e^{-k_g t} \quad (9)$$

Sostituendo l'equazione (5) e (6) nella (4) ed integrando si ottiene:

$$\bar{X}_1 = \frac{k_g \bar{\theta}_s}{1 + k_g \bar{\theta}_s} \quad (10)$$

Cinetica del reforming del metano – Il tempo medio di contatto tra la fase gas e l'eventuale catalizzatore $\bar{\theta}_g$ è calcolato come:

$$\bar{\theta}_g = \frac{V_{cat}}{\dot{V}_g} \quad (11)$$

dove V_{cat} rappresenta il volume occupato dal catalizzatore mentre \dot{V}_{gas} è la portata volumetrica dell'intero gas prodotto

$$\dot{V}_g = \frac{\dot{n}}{C}; \quad C = \frac{P}{RT} \quad (12)$$

Analogamente a quanto fatto in eq. (12), la conversione X_2 del metano è:

$$\bar{X}_2 = \frac{\rho_{cat} k_r \bar{\theta}_s \frac{\dot{n}_{out}}{\dot{n}_{in}}}{1 + \rho_{cat} k_r \bar{\theta}_s \frac{\dot{n}_{out}}{\dot{n}_{in}}} \quad (13)$$

Reazione di equilibrio – Oltre alle reazioni appena studiate, si suppone che avvenga anche la reazione di water gas shift WGS e che questa raggiunga il proprio equilibrio chimico alla temperatura del letto. Se supponiamo che una frazione delle moli di CO prodotte reagiscano secondo la WGS allora l'effetto di questa reazione sulla produzione del syngas è data dalla seguente espressione:

$$n_{CO_2} n_{H_2} - K_{eq,WGS} n_{CO} n_{H_2O} = 0 \quad (14)$$

Dove il grado di avanzamento X_3 necessario a raggiungere l'equilibrio è facilmente calcolabile attraverso la conoscenza della costante di equilibrio K_{eq} . Quando X_3 assume valori negativi CO e H₂O vengono a formarsi per mezzo della reazione tra CO₂ e H₂. L'espressione per la costante di equilibrio $K_{eq,WGS}$ è:

$$\log(K_{eq,WGS}) = -\frac{\Delta G_0}{RT} \quad (15)$$

Tabella 1 Valore delle costanti per il calcolo del calore specifico delle diverse specie chimiche. (eq.22)

Specie chimica	c_p [kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]				h^0	g^0
	a_1	a_2	a_3	a_4	[kJ kmol ⁻¹]	[kJ kmol ⁻¹]
C	$0,163 \times 10^2$	$0,610 \times 10^{-2}$	$-0,647 \times 10^{-6}$	$-0,836 \times 10^6$	0.0	0.0
CH ₄	$0,236 \times 10^2$	$0,496 \times 10^{-1}$	$-0,522 \times 10^{-5}$	$-0,213 \times 10^6$	-74.520	-50.460
H ₂	$0,277 \times 10^2$	$0,339 \times 10^{-2}$	0,0	0,0	0.0	0,0
H ₂ O(v)	$0,344 \times 10^2$	$0,628 \times 10^{-3}$	$-0,561 \times 10^{-5}$	0,0	-241.814	-228.572
CO	$0,276 \times 10^2$	$0,502 \times 10^{-2}$	0,0	0,0	-110.530	-137.169
CO ₂	$0,433 \times 10^2$	$0,115 \times 10^{-1}$	0,0	$-0,818 \times 10^6$	-393.510	-394.359
O ₂	$0,311 \times 10^2$	$0,310 \times 10^{-3}$	$-0,339 \times 10^{-7}$	$-0,163 \times 10^6$	0,0	0,0

Usando la dipendenza dell'energia di Gibbs dalla temperatura e l'espressione empirica del calore specifico dei vari componenti chimici gassosi coinvolti nel processo in esame (vedi Tabella 3), si ottiene, attraverso calcoli algebrico-differenziale la seguente espressione della costante $K_{eq,WGS}$:

$$\log(K_{eq,WGS}) = \frac{A}{T} + B \log(T) + CT + DT^2 + \frac{E}{T^2} + F \quad (16)$$

Dove i valori delle costanti nell'eq. (18) sono riportati in Tabella 4. Riassumendo il modello contempla tre incognite (y_1 , y_2 e y_3) nella relazione stechiometrica che descrive la reazione di piro-combustione e tre gradi di avanzamento (X_1 , X_2 , e X_3) sia della reazione di gassificazione del coke che quella di reforming del metano (legate rispettivamente al tempo medio di residenza delle particelle del coke e al tempo medio di contatto tra gas ed eventuale catalizzatore per la reazione di reforming) che alla reazione equilibrio-controllata WGS. Le equazioni associate al modello proposto sono, invece, il vincolo della reazione di WGS (16), le due espressioni cinetiche (12, 15) e i tre bilanci atomici: C, H, O.

Tabella 2 Valori delle costanti per il calcolo della costante di equilibrio della reazione WGS

A	B	C	D	E	F
5.65×10^3	0.11×10^1	5.54×10^{-4}	-1.12×10^{-7}	-4.92×10^4	-1.31×10^1

Bilancio d'energia – Un'ulteriore variabile che caratterizza l'intero processo di gassificazione è la temperatura operativa del reattore che si calcola come risultato dei suddetti processi chimici e imponendo la condizione di autotermicità della gassificazione.

L'ipotesi principale per la scrittura del bilancio energetico è che il mescolamento tra gas e solidi coinvolti in queste reazioni è così veloce ed uniforme rispetto ad altre configurazioni di processo (e.g. letto fisso) che la temperatura non mostra alcuna variazione all'interno della camera di gassificazione. Il trasferimento di materia ed energia è agevolato dall'ottimo grado di mescolamento, rendendo la gassificazione relativamente facile da controllare ed intrinsecamente sicura. Con queste premesse, il bilancio di energia può essere scritto nel seguente modo:

$$H_{in} + Q_{in} = H_{out} + Q_{loss} \quad (17)$$

Introducendo l'entalpia molale di ogni singolo composto chimico, h , e la sua portata molare, l'eq. (19) può essere scritta nel seguente modo:

$$\sum_{i=1}^8 n_{i,in} h(T_1) + Q_{in} = \sum_{i=1}^8 n_i h_i(T) + Q_{loss} \quad (18)$$

dove $i = \text{coal}, \text{H}_2\text{O}(v), \text{O}_2, \text{C}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2$. L'entalpia h funzione della temperatura è espressa come:

$$h(T) = h^0 + \int_{T_0}^T c_p dt \quad (19)$$

L'entalpia di formazione di ogni singola specie chimica, h^0 è stata calcolata alla temperatura $T_0 = 298 \text{ K}$ e 1 atm come riportato in Tabella 3.

Tabella 3 Valore delle costanti per il calcolo del calore specifico del carbone (eq. 22)

Temperatura	c_p [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]			
	a_1	a_2	a_3	a_4
[°C] ^(a)	9.10×10^{-1}	3.49×10^{-3}	-1.24×10^{-6}	00.00
[K]	-1.35×10^{-1}	4.17×10^{-3}	-1.24×10^{-6}	00.00

Per quanto riguarda, invece, il calore specifico a pressione costante è stata utilizzata la seguente espressione empirica funzione della temperatura espressa in Kelvin (vedi Tabella 3 per il valore delle costanti impiegate):

$$c_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + \frac{a_4}{T^2} \quad (20)$$

Per il carbone, le costanti sono riportate in Tabella 5. La perdita del calore è stata stimata circa al 3% del potere calorifico superiore del carbone entrante. La differenza di entalpia tra ingresso ed uscita ΔH è pari alla somma di due diversi contributi: (i) riscaldamento dei reagenti (carbone, vapore, O₂) dalla temperatura entrante alla temperatura operativa e (ii) la variazione molare dovuta alle principali reazioni chimiche coinvolte nel processo (equazioni 5, 6, 7 e 16) moltiplicati per i rispettivi gradi di conversione χ_k . L'indice k, rappresenta la reazione presa in esame secondo la seguente numerazione: k = 1 (piro-combustione), 2 (gassificazione), 3 (reforming del metano), 4 (WGS). Dal momento che abbiamo supposto che il carbone è completamente convertito in coke o volatili allora $\chi_k=1$ mentre per le altre reazioni possiamo scrivere: $\chi_2=y_1X_1$, $\chi_3=y_2X_2$, $\chi_4=y_3X_3$. Il bilancio di energia introdotto in eq. (20) può essere quindi esplicitato nella seguente formula:

$$\sum_{i=1}^8 \left(n_{i,in} \int_{T_1}^T c_{p,i} dt \right) + \sum_{k=1}^4 \left[\chi_k \left(\Delta H_k^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_{p,k} dt \right) \right] + Q_{in} - Q_{loss} + w\lambda + m_{ash} \int_{T_1}^T c_{p,ash} dt = 0 \quad (21)$$

Procedura per il calcolo – I valori iniziali di y_1 , y_2 , y_3 , X_1 , X_2 , X_3 e della temperatura T sono necessari per iniziare la procedura del calcolo delle portate molari di ogni singolo componente chimico e della temperatura del gassificatore. Il sistema di equazioni non lineari 5, 6, 7, 12, 15, 16 è quindi risolto usando funzioni già sviluppate in Matlab. Quando i valori del calcolo convergono ed i criteri di convergenza soddisfatti, nuovi valori delle variabili y_1 , y_2 , y_3 , X_1 , X_2 , X_3 , sono usati per calcolare il valore della temperatura. La procedura iterativa è di sotto brevemente descritta:

1. Input dei valori iniziali (X_1 , X_2 , X_3 , y_1 , y_2 , y_3 , T);
2. Calcolo delle conversioni (X_1 , X_2 , X_3)_{new} (eqs 12, 15, 16) e soluzione dei bilanci atomici nelle equazioni (5, 6, 7) per valutare le rimanenti variabili (y_1 , y_2 , y_3)_{new};
3. Calcolo del valore di temperatura, T_{new} (secondo l'eq. 23) usando i valori (X_1 , X_2 , X_3)_{new} calcolati nel precedente step 2;
4. Se l'errore assoluto $|T - T_{new}|$ è più grande di 0.1 K, lo step 2 viene ripetuto utilizzando come valori iniziali (X_1 , X_2 , X_3 , y_1 , y_2 , y_3)_{new} e T_{new} , altrimenti il calcolo passa allo step 5;
5. Acquisizione dei valori (X_1 , X_2 , X_3 , y_1 , y_2 , y_3 , T)_{new}.

Questo modello è stato validato attraverso i dati sperimentali presentati in [1].

PARTE II.

3 Modellazione del processo SEWGS: Sorption Enhanced Water Gas Shift

Di seguito si riporta il bilancio di materia del reattore di carbonatazione quando esercito in condizioni di SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) e in modalità batch. I dettagli della prova e delle attività propedeutiche a questo test sperimentale sono riportati in [1].

3.1 Cinetica della reazione di carbonatazione

Per la reazione gas solido si utilizza un modello noto in letteratura come 'Modello Uniforme': si suppone che la CO₂ diffonda e reagisca uniformemente in tutto il volume della particella di sorbente. In questo non si distingue alcun fronte di reazione all'interno del solido e la velocità della reazione può essere espressa nel seguente modo:

$$\frac{dX}{dt} = k_{BP} \sigma_{CaO} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})(1-X) = k_{BP} \sigma_{CaO} C (y_{CO_2} - \frac{P_{CO_2,eq}}{P})(1-X) \quad (1)$$

3.2 Cinetica della reazione di water gas shift

La cinetica di Froment è riferita all'unità di massa di catalizzatore mentre nella prova invece non ci sarà catalizzatore, poiché la WGS avanza in questo caso per effetto della sottrazione di CO₂ dalla fase gas, anche in assenza di catalizzatori specifici, come è stato dimostrato in studi sperimentali di letteratura. Questo ci consente di evitare l'uso di catalizzatori durante la prova SEWGS con notevole riduzione dell'impatto economico e ambientale di questo processo:

$$n_{CO_2}|_0 - n_{CO_2} + \varepsilon V_b \mathfrak{R}_{WGS} - N_{CaO} \frac{dX}{dt} = \frac{dN_{CO_2}}{dt} \quad (2)$$

$$n_{CO}|_0 - n_{CO} - \varepsilon V_b \mathfrak{R}_{WGS} = \frac{dN_{CO}}{dt} \quad (3)$$

$$n_{H_2O}|_0 - n_{H_2O} - \varepsilon V_b \mathfrak{R}_{WGS} = \frac{dN_{H_2O}}{dt} \quad (4)$$

$$n_{H_2}|_0 - n_{H_2} + \varepsilon V_b \mathfrak{R}_{WGS} = \frac{dN_{CO_2}}{dt} \quad (5)$$

dove

$$\mathfrak{R}_{WGS} = \frac{k_3}{P_{H_2}} \cdot \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_3} \right) / (DEN)^2 \quad (6)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P = y_i P \quad (7)$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

In generale

$$n_i|_0 - n_i + \varepsilon V_b \mathfrak{R}_i - N_{CaO} \frac{dX}{dt} = \varepsilon V_b \frac{d(Cy_i)}{dt} = \varepsilon V_b \left(y_i \frac{dC}{dt} + C \frac{dy_i}{dt} \right) \quad (8)$$

Supponendo costante la temperatura e trascurando le variazioni della pressione nel tempo:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} - \frac{C}{T} \frac{dT}{dt} = 0$$

$$C = \frac{P}{RT}$$

L'equazione 8 diventa:

$$n_i|_0 - n_i + \varepsilon V_b \mathfrak{R}_{WGS} - N_{CaO} \frac{dX}{dt} = \varepsilon V_b \frac{d(Cy_i)}{dt} = \varepsilon V_b \left(C \frac{dy_i}{dt} \right) \quad (8a)$$

$$Q_0 C_0 y_{i,0} - Q C y_i + \varepsilon V_b \mathfrak{R}_i - N_{CaO} \frac{dX}{dt} = \varepsilon V_b \frac{d(Cy_i)}{dt} = \varepsilon V_b \left(C \frac{dy_i}{dt} \right) \quad (8b)$$

Le equazioni sono le quattro equazioni riportate in eqs 8b mentre le incognite sono 5: quattro frazioni molari e la portata volumetrica in uscita dal carbonatore Q. Per ottenere la quinta equazione si possono sommare le quattro equazioni 8b ed adottare l'ulteriore equazione:

$$\sum_i y_i = 1 \quad (9)$$

Si ottiene quindi la quinta equazione utile:

$$Q_0 C_0 - Q C - N_{CaO} \frac{dX}{dt} = 0 \quad (10)$$

Mettendo a sistema le equazioni 8b e 10 si ottengono le 5 incognite del modello.

Bibliografia

- [1] S. Stendardo, S. Scaccia, M. Nobili, L. Pagliari, S. Cassani, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, G. Vanga, P.U. Foscolo "Analisi sperimentale e parametrica di un gassificatore H₂O/O₂ alimentato a carbone per la produzione di syngas ad alta qualità" Report RdS/PAR2013/260.
- [2] P. R. Solomon, D. G. Hamblen, R. M. Carangelo, M. A. Serio, and G. V. Deshpande, "General model of coal devolatilization" *Energy & Fuels*, vol. 2, no. 4, pp. 405–422, Jul. 1988.
- [3] T. Kojima, P. Assavadakorn, T. Furusawa, "Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed" *Fuel Processing Technology*, 201–207, (1993) 36.