



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi parametriche dell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX attraverso simulazioni Computational Particle Fluid Dynamics (CPFD)

A. Di Nardo, G. Calchetti, S. Stendardo

Report RdS/PAR2015/223

ANALISI PARAMETRICHE DELL'INFRASTRUTTURA DI RICERCA ZECOMIX ATTRAVERSO SIMULAZIONI COMPUTATIONAL PARTICLE FLUID DYNAMICS (CPFD)

A. Di Nardo, G. Calchetti, S. Stendardo (ENEA)

Settembre 2016

Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: Consolidamento dell'infrastruttura di ricerca Zecomix per la produzione di energia elettrica 'low carbon' e sua evoluzione verso un'applicazione sostenibile in campo industriale

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Approccio teorico	5
3 Il Gassificatore della infrastruttura ZECOMIX	7
4 Studio del processo di gassificazione	9
4.1 Fluidizzazione del letto	11
4.2 Gassificazione	20
5 Studio dello steam reforming del metano con cattura della CO ₂	25
6 Conclusioni	28
7 Riferimenti bibliografici	28

Sommario

In questo report i risultati di studi effettuati sul gassificatore ed il carbonatatore dell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX, per mezzo di analisi di tipo CPFD (Computational Particle Fluid Dynamics), mediante il codice di calcolo Barracuda®. Una prima serie di simulazioni ha riguardato il processo di fluidizzazione del gassificatore, il cui letto è formato da carbone ed olivina, mediante una analisi di sensibilità rispetto alla portata del fluido di fluidizzazione/gassificazione. Il processo di gassificazione è stato studiato adottando una mesh più leggera, al fine di poter effettuare una analisi di sensibilità del modello cinetico-chimico mantenendo dei tempi di calcolo ragionevoli. Per ciò che attiene il carbonatatore, è stato studiato il processo di steam reforming del metano con cattura della CO₂.

1 Introduzione

La tecnologia dei letti fluidi ha un importante ruolo in molti processi industriali, tra i quali particolarmente importante è la combustione e la gassificazione del carbone, sia per la produzione di energia che per la generazione di gas di sintesi (syngas). Nel gassificatore a letto fluido il carbone macinato viene tenuto in sospensione dalla corrente di ossigeno (o aria) e vapore, che ha dunque la duplice funzione di ossidante e di fluidificante. Il letto fluido assicura un'intima miscelazione tra l'alimentazione e l'ossidante, migliorando quindi il fenomeno di trasferimento di massa e di calore. Nei gassificatori a letto fluido generalmente l'agente gassificante, costituito da aria e vapore, viene immesso nel reattore attraverso una grata di alimentazione posta sul fondo. L'effetto della formazione di bolle di gas, che risalendo attraverso la massa del letto raggiungono la sommità, è anche quello di promuovere un maggior mescolamento tra le fasi del letto.

La modellazione di un gassificatore a letto fisso è generalmente approcciata mediante un modello a due fasi: una fase diluita ed una fase densa. La fase diluita è identificata con la fase gassosa mentre la fase densa è identificata con la fase solida. Ovviamente le fasi interagiscono sia a livello di scambio termico che di scambio di massa. Inoltre si è in presenza di un reattore chimico per il quale è necessario modellare anche le reazioni proprie del processo di gassificazione, che sostanzialmente sono:

1. Steam gasification
2. CO₂ gasification
3. Methanation
4. Combustion
5. Water gas-shift

Di queste reazioni si tratterà con maggiori dettagli nella parte dedicata alle simulazioni.

2 Approccio teorico

Ci sono due tipi di approcci teorici che si possono usare in fluidodinamica computazionale (CFD) per descrivere flussi di gas e solidi: un approccio continuo per entrambe le fasi, che è noto come modello Euleriano-Euleriano o un approccio continuo per il fluido ed un discreto per la fase solida, schematizzata come un insieme di particelle, noto come modello Euleriano-Lagrangiano. Nel modello di Euleriano-Euleriano la fase solida è trattata come un pseudofluido. Le equazioni di conservazione per entrambe le fasi sono ricavate e correlate tramite relazioni costitutive ottenute da informazioni empiriche e/o dalla teoria cinetica. Il modello Euleriano-Euleriano è stato storicamente impiegato con successo nella simulazione di flussi multifase. Tuttavia, essendo entrambe le fasi trattate come continue, presenta notevoli limitazioni per quanto riguarda, ad esempio, la modellazione fisica delle interazioni gas-particella, particella-particella e particella-pareti. Inoltre non può tenere in alcun conto la distribuzione granulometrica della fase solida.

Nel modello Euleriano-Lagrangiano, la fase gas è trattata come un fluido continuo risolvendo le equazioni di Navier-Stokes mediate nel tempo, mentre la fase solida è trattata come una fase dispersa di particelle e viene effettuato il calcolo delle traiettorie delle particelle tenendo conto delle varie forze a cui ciascuna è soggetta, il calcolo dell'effetto della turbolenza sulle particelle dovuto alla presenza di vortici turbolenti nella fase continua, nonché gli scambi termici, di massa e di quantità di moto tra le due fasi e le eventuali reazioni chimiche. L'approccio Lagrangiano classico ha comunque dei limiti di applicabilità. In particolare si assume che la fase dispersa sia sufficientemente diluita in modo tale che l'interazione particella-particella sia trascurabile, come pure sia trascurabile il volume di tale fase rispetto al volume della fase continua. In pratica la frazione di volume deve essere inferiore al 10-12%, mentre la massa può anche eccedere tale limite. Ovviamente nel caso di un letto fluido siamo in condizioni che possono discostarsi anche di molto da queste ipotesi. Quindi, in questi casi si adotta una modellistica, sempre del tipo Euleriano-Lagrangiano nel

quale possono essere trattate un gran numero di particelle e nel quale è possibile modellare anche la interazione tra di esse.

I codici CPFD (Computational Particle Fluid Dynamics) sono basati sul metodo multiphase-particle-in-cell (MP-PIC) per descrivere la fase solida [1, 2]. Il metodo MP-PIC calcola la fase fluida utilizzando una griglia computazionale euleriana e la fase solida usando l'approccio lagrangiano per le particelle computazionali. Queste particelle computazionali sono identificate come un insieme di particelle fisiche che hanno valori simili di composizione, dimensione e densità e rappresentano una approssimazione numerica della fase solida, in modo simile al concetto di volume di controllo che si applica per il calcolo CFD, all'interno del quale le proprietà del fluido sono considerate pressoché costanti.

In particolare in questo studio è stato utilizzato il software commerciale di tipo CPFD Barracuda®. In questo tool, quindi, invece di calcolare l'evoluzione di ciascuna particella, queste vengono raggruppate in particelle computazionali. In questo modo è possibile modellare sistemi con un elevato numero di particelle con un onere computazionale contenuto, visto che le collisioni non sono direttamente calcolate ma modellate come gradiente spaziale calcolato sulla griglia euleriana. Comunque le due fasi risultano completamente accoppiate in termini di interscambio di massa, quantità di moto ed energia. Barracuda® è inoltre in grado di sfruttare la potenza di calcolo delle schede GPU (Graphics Processing Unit) per parallelizzare il calcolo delle particelle. Per GPU si intende un dispositivo hardware costruito originariamente appositamente per il rendering grafico. Le simulazioni sono state effettuate su macchine dell'infrastruttura CRESCO® di ENEA, equipaggiate con GPU TESLA S2050 con 448 CUDA Cores da 515 GigaFlops in doppia precisione.

Le equazioni del moto per la fase fluida e la fase dispersa sono governate dalle rispettive equazioni di conservazione della massa e della quantità di moto [3]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f \theta_f) + \nabla \cdot (\rho_f \theta_f \mathbf{v}_f) = S_f$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f \theta_f \mathbf{v}_f) + \nabla \cdot (\rho_f \theta_f \mathbf{v}_f \mathbf{v}_f) = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho_f \theta_f \mathbf{g} - \mathbf{F}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f \theta_f E) + \nabla \cdot [(\theta_f E + P) \theta_f \mathbf{v}_f] = \nabla \cdot \mathbf{q} + Q^*$$

Dove θ_f è la frazione di volume del fluido, $\mathbf{v}_f$ è la velocità del fluido, ρ_f la densità del fluido, S_f il termine sorgente, P la pressione, $\boldsymbol{\tau}$ il tensore degli sforzi del fluido e $\mathbf{g}$ è l'accelerazione di gravità. $\mathbf{F}$ è il rateo di trasferimento, per unità di volume, della quantità di moto tra la fase fluida e la fase solida. $\mathbf{q}$ è il trasferimento di energia dovuto alla conduzione, alla diffusione delle specie e alla dissipazione viscosa. Q^* è il termine sorgente ed E è il termine di energia definito come:

$$E = \left(H - \frac{P}{\rho_f} + \frac{\mathbf{v}_f \mathbf{v}_f}{2} \right)$$

Dove H è l'entalpia e si può scrivere come una sommatoria delle entalpie delle singole specie pesate con la frazione di massa:

$$H = \sum_i Y_i H_i$$

La traiettoria delle particelle della fase discreta è calcolata a partire dal bilancio delle forze che su queste agiscono. L'equazione del moto di una particella si può scrivere:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{v}_p) = D_p(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_p) - \frac{\nabla P}{\rho_p} - \frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_p}{\theta_p \rho_p} + \mathbf{g}$$

Dove v_p è la velocità della particella, ρ_p la densità della particella, θ_p la frazione di volume occupato dalla particella e τ_p è lo sforzo normale alla superficie della particella. D_p è il coefficiente di resistenza fluidodinamica tra le fasi ed è definito come:

$$D_p = C_d \frac{3 \rho_f |v_f - v_p|}{8 \rho_p \left(\frac{3V_p}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

C_d rappresenta il coefficiente di resistenza fluidodinamica e dipende dal Numero di Reynolds.

$$Re < 1000 \quad C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}) \theta_f^{-2.65}$$

$$Re \geq 1000 \quad C_d = 0.44 \theta_f^{-2.65}$$

$$Re = \frac{2 \rho_f |v_f - v_p| \left(\frac{3V_p}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}}{\mu_f}$$

E dove μ_f è la viscosità della fase gas e V_p il volume della particella.

La collisione tra le particelle è modellata a partire dalla grandezza τ_p , cioè dalla componente normale dello sforzo che agisce sulla particella:

$$\tau_p = \frac{P_s \theta_p^\gamma}{\max[\theta_{cp} - \theta_p, \epsilon(1 - \theta_p)]}$$

Dove P_s è una costante positiva che ha le dimensioni di una pressione, θ_{cp} è la frazione di volume delle particelle al massimo 'impacchettamento'. γ è una costante nel range $2 \leq \gamma \leq 5$. ϵ è una costante con un valore dell'ordine di 10^{-7} . In questa equazione il valore di τ_p dipende solo dalla concentrazione delle particelle e non dalla grandezza o dalla velocità delle stesse.

3 Il Gassificatore della infrastruttura ZECOMIX

Il gassificatore, oggetto del presente studio, è installato presso la infrastruttura di ricerca ZECOMIX (Zero Emission of CarbOn with MIXed Technologies) del Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA (Roma). E' un gassificatore di tipo a letto fluido (BFR), ha un sistema per l'alimentazione del carbone sul letto e un sistema per l'ingresso di vapore ed ossigeno dal basso che costituiscono il fluido di fluidizzazione/gassificazione.

In figura 1 [3] è mostrato uno schema del gassificatore.

Il letto ha una altezza di circa 3.5 metri, la temperatura operativa è di circa 800°C e la pressione di circa 111460 Pa. La procedura operativa per l'avviamento del gassificatore prevede alcune fasi che descriviamo brevemente di seguito [4]:

1) Riscaldamento del Gassificatore:

la temperatura all'interno del gassificatore è portata al valore di circa 500°C mediante un bruciatore ausiliario a metano/aria. Contemporaneamente si avvia il generatore di vapore.

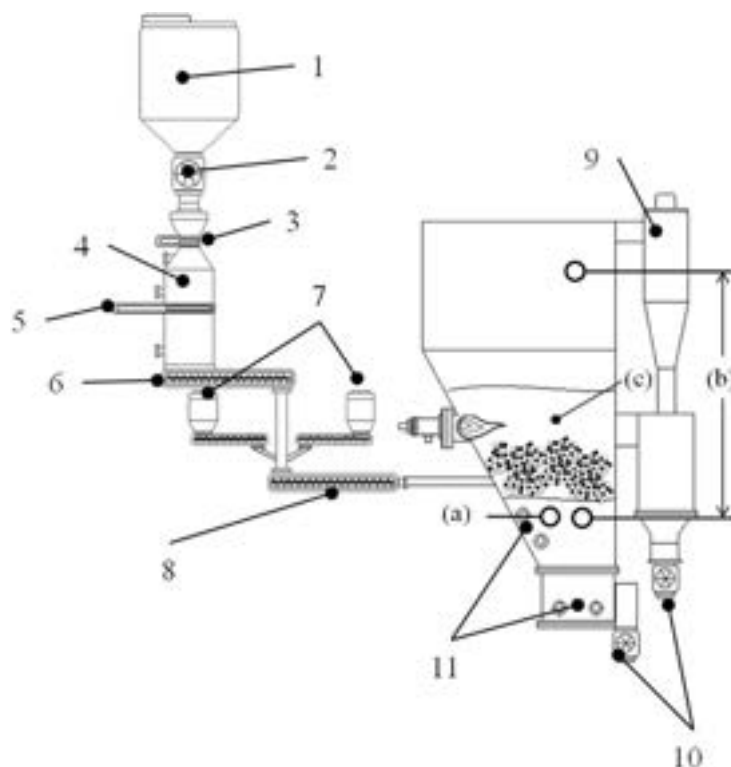


Figura 1. Schema del Gassificatore pilota

1: Tramoggia per Carbone/Olivina; 2:valvola stellare per lo scarico di Carbone/Olivina; 3:valvola a ghigliottina; 4:'lock-hopper'; 5:valvola a ghigliottina; 6:coclea a velocità variabile; 7:contenitore per la Dolomite con relativa coclea distribuzione; 8:coclea di alimentazione; 9: ciclone; 10:valvola stellare per lo scarico delle ceneri e del materiale del letto; 11:ingresso del fluido di fluidizzazione/gassificazione; (a):sonda di temperatura; (b):sonda per la misura del salto di pressione; (c) vista dell'interno del gassificatore.

2) Alimentazione del letto:

quando si raggiunge la temperatura di 500°C, che corrisponde alla temperatura di attivazione del carbone, si aggiunge della Olivina in forma granulare, in modo graduale fino ad arrivare ad una quantità di circa 200 kg. L'Olivina, oltre ad essere un termo-vettore, catalizza il cracking del Tar e aumenta la produzione di gas grazie al suo contenuto di Ossidi di Ferro liberi. Per ridurre il tempo di riscaldamento del sistema, del carbone è aggiunto, in modalità batch, al letto. Il calore prodotto dalla combustione del carbone, in aggiunta a quello fornito dal bruciatore ausiliario, aumenta la velocità di riscaldamento.

3) Fluidizzazione del letto:

il letto, composto di sabbia di Olivina, viene fluidizzato con 140 kg/h di aria. Questo valore della portata consente una buona fluidizzazione della Olivina ad alta temperatura. La velocità superficiale è di circa 0.33 m/s che corrisponde a $2.5 u_{mf}$ (u_{mf} è la minima velocità di fluidizzazione) a 500°C. I gas in uscita vengono inviati ad uno scambiatore di calore a valle del gassificatore per recuperare calore e riscaldare l'aria di fluidizzazione fino a 200°C.

4) Alimentazione del Carbone:

quando il caricamento della olivina è completato, inizia l'alimentazione del Carbone che viene immesso all'interno della camera del gassificatore.

5) Gassificazione del Carbone:

un parametro importante è la temperatura di transizione dalla fase combustione a quella di gassificazione. A partire da una certa temperatura, la portata di aria viene progressivamente diminuita mentre vengono aumentate le portate di Ossigeno e di Vapore.

4 Studio del processo di gassificazione

Il comportamento del gassificatore è stato analizzato mediante simulazioni CPFD con il codice Barracuda®. La geometria simulata è illustrata in figura 2:



Figura 2. Geometria del Gassificatore simulato

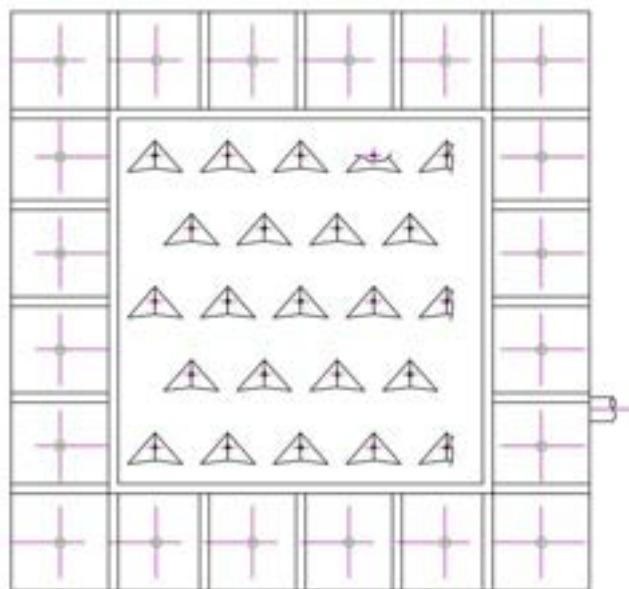


Figura 3. Distribuzione ugelli di alimentazione Gas di Fluidizzazione/Gassificazione

Nella figura 3 sono mostrati gli ugelli per l'alimentazione del fluido di fluidizzazione/gassificazione. Sono una serie di 23 ugelli che vengono alimentati sia tutti contemporaneamente, sia in modo selettivo escludendone alcuni, in modo da studiare il comportamento sia sulla fluidodinamica della fluidizzazione che sul processo di gassificazione, dell'alimentazione del gassificatore stesso. Le figure 4 (C1), 5 (C2) e 6 (C3)

mostrano le tre configurazioni, relative agli ugelli attivi, che sono state simulate. Le frecce rappresentano la direzione della velocità di ingresso del fluido di Fluidizzazione/Gassificazione.

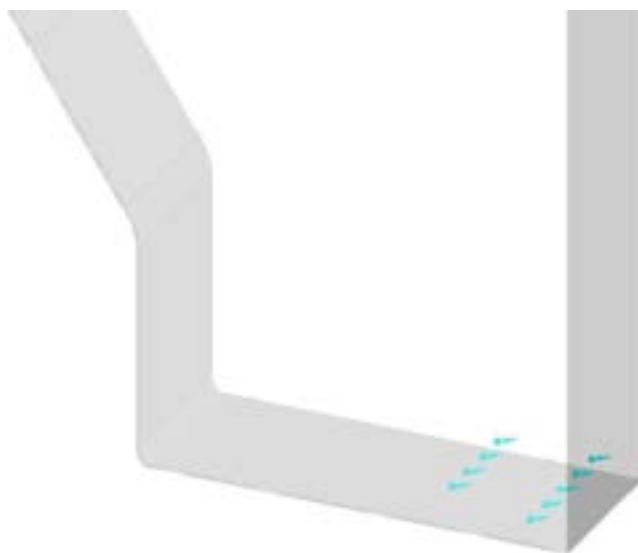


Figura 4. Configurazione (C1)

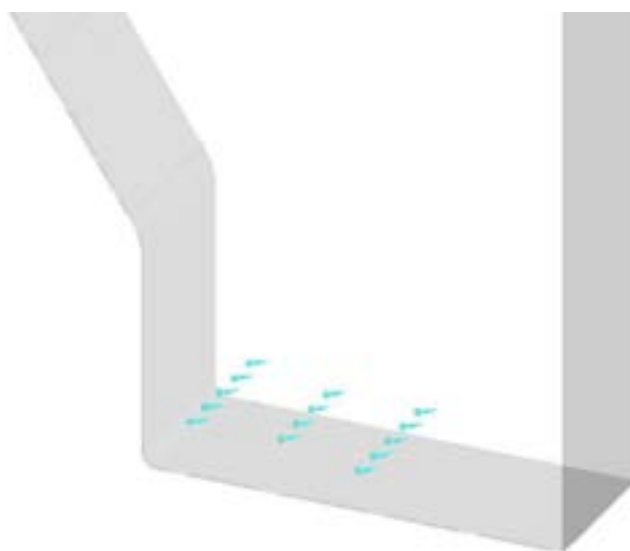


Figura 5. Configurazione (C2)

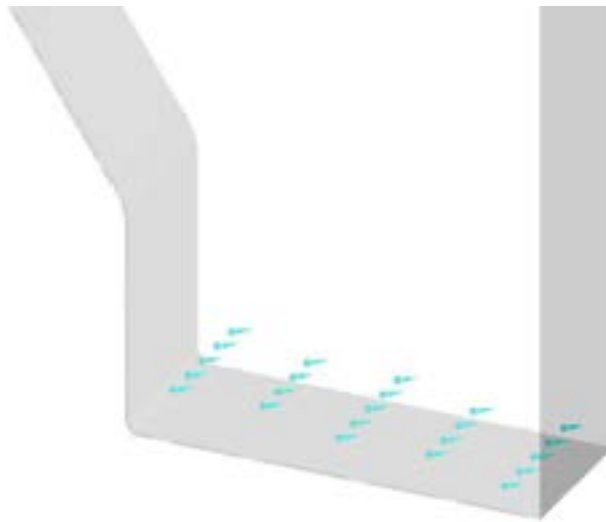


Figura 6. Configurazione (C3)

4.1 Fluidizzazione del letto

In una prima fase è stato studiato il solo comportamento legato alla fluidizzazione del letto, escludendo quindi le reazioni chimiche relative al processo di gassificazione. Nella figura 7 è mostrata la griglia di calcolo individuata per queste simulazioni. Non è stata considerata la parte relativa al ciclone, in quanto ritenuta ininfluente nel processo di fluidizzazione, permettendo un risparmio sul numero di celle e quindi sui tempi di calcolo. Le celle computazionali sono circa 485000. Le condizioni delle simulazioni sono:

Condizioni iniziali del letto:

70 kg di Carbone

200 kg di Olivina

Temperatura del letto circa 800°C

Condizioni al contorno per il fluido:

per ogni configurazione degli ugelli (C1, C2 e C3) sono state effettuate una serie di simulazioni cambiando la portata del fluido in ingresso, al fine di valutarne l'influenza sulla fluidizzazione, in particolare sono stati analizzati i seguenti casi:

P1) Vapore circa 24kg/h, Ossigeno circa 24kg/h;

P2) Vapore circa 36kg/h, Ossigeno circa 36kg/h;

Drag Model:

Wen-Yu

Scambio termico:

Calcolo adiabatico

Modello di turbolenza:

Large-Eddy-Simulation (LES)

Per quanto riguarda la granulometria del carbone e della olivina, in figura 8 è riportata la curva di distribuzione cumulativa del diametro delle particelle di carbone, mentre in figura 9 è riportato l'andamento della funzione di distribuzione del diametro delle particelle di olivina.



Figura 7. Griglia di calcolo

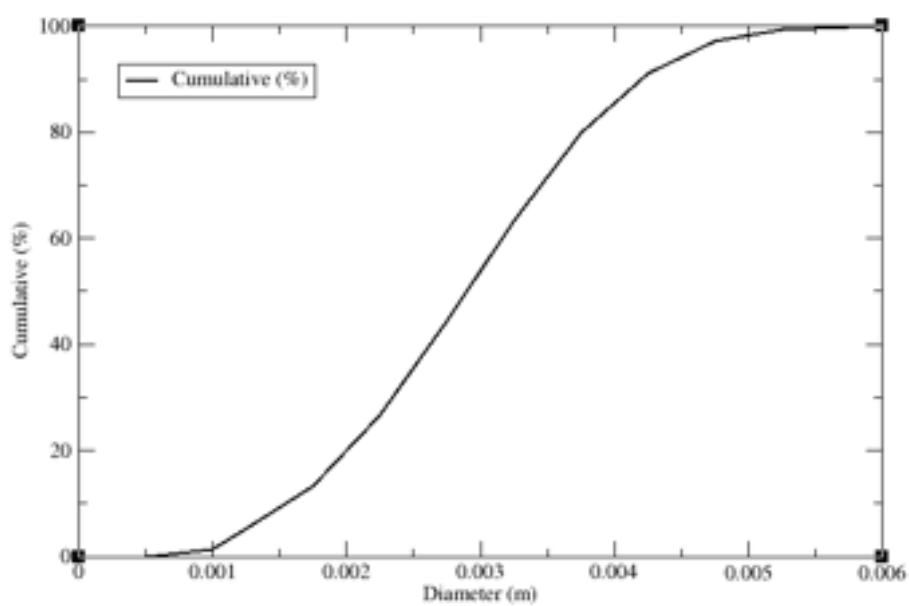


Figura 8. Distribuzione dei diametri delle particelle di carbone

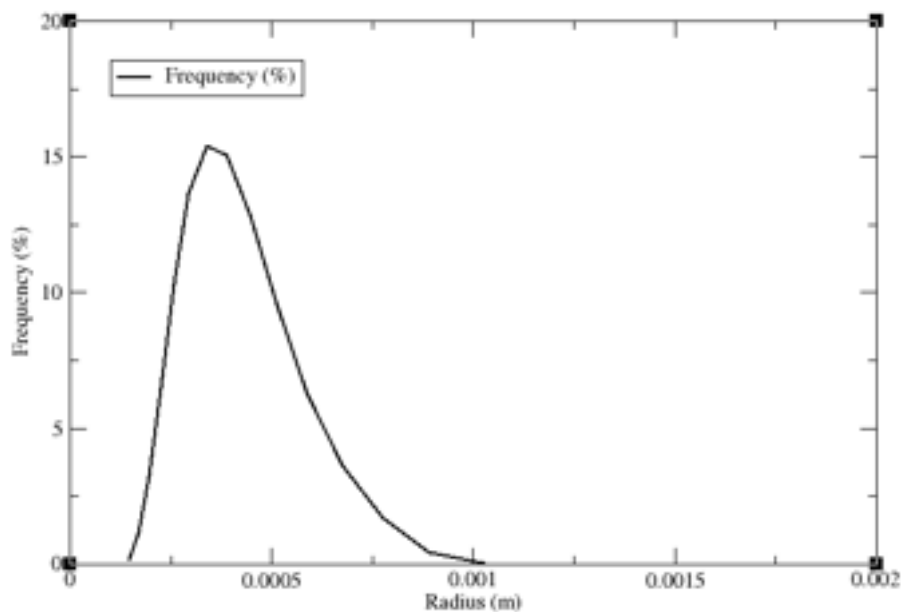


Figura 9. Distribuzione dei raggi delle particelle di olivina

Nello studio della sola fluidizzazione sono state effettuate quindi nove simulazioni relative alle combinazioni delle tre configurazioni degli ugelli e dei tre insiemi di portate. È stato simulato un tempo di evoluzione fisico di circa 20 secondi. Come si vede dalla figura 3 gli ugelli sono coperti da tegoli che ne impediscono l'ostruzione da parte delle particelle. Per avere un'idea delle velocità in gioco sono state effettuate delle simulazioni CFD preliminari con il codice Ansys-Fluent. In figura 10 si può vedere il risultato di una di queste simulazioni. Si nota come il getto di gas segua il profilo del tegolo fuoriuscendo solo da un sottile strato aderente alla superficie e quindi con velocità di uscita che si mantengono elevate. La velocità media così calcolata è stata utilizzata come input per le simulazioni di fluidizzazione.

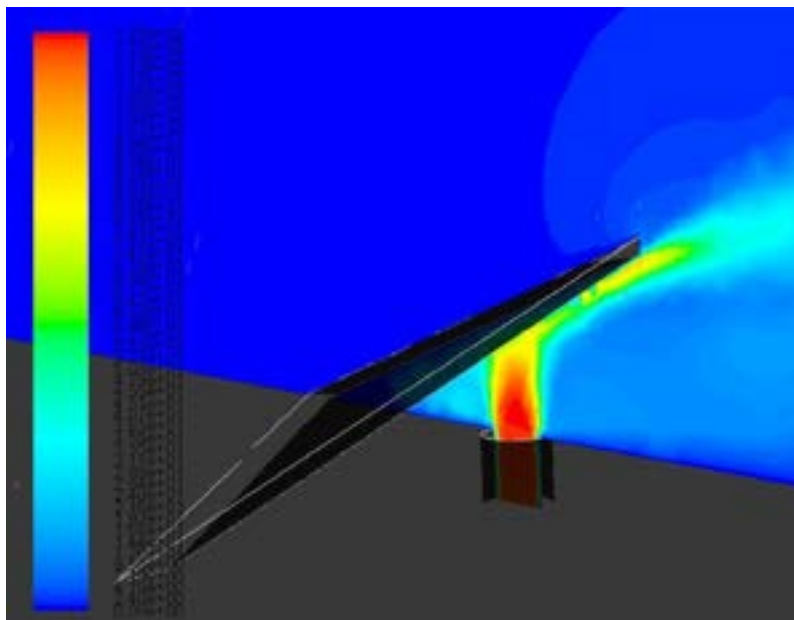


Figura 10. Mappa delle velocità (m/s) per l'iniettore

Nelle figure dalla 10 alla 23 sono riportati i risultati delle simulazioni e per ogni combinazione (C_x , P_y) è riportata una vista della parte inferiore del gassificatore, nella zona dove si trova il letto, della frazione di

volume delle particelle (carbone+olivina): sia una vista di insieme sia l'andamento in una sezione trasversale.

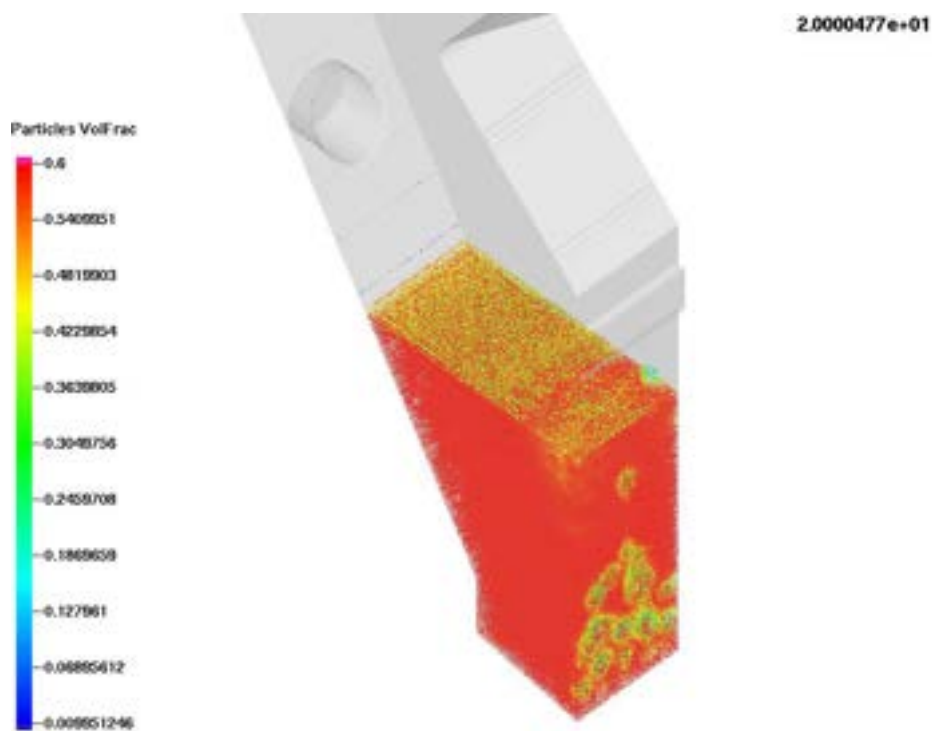


Figura 11. Caso (C1, P1)

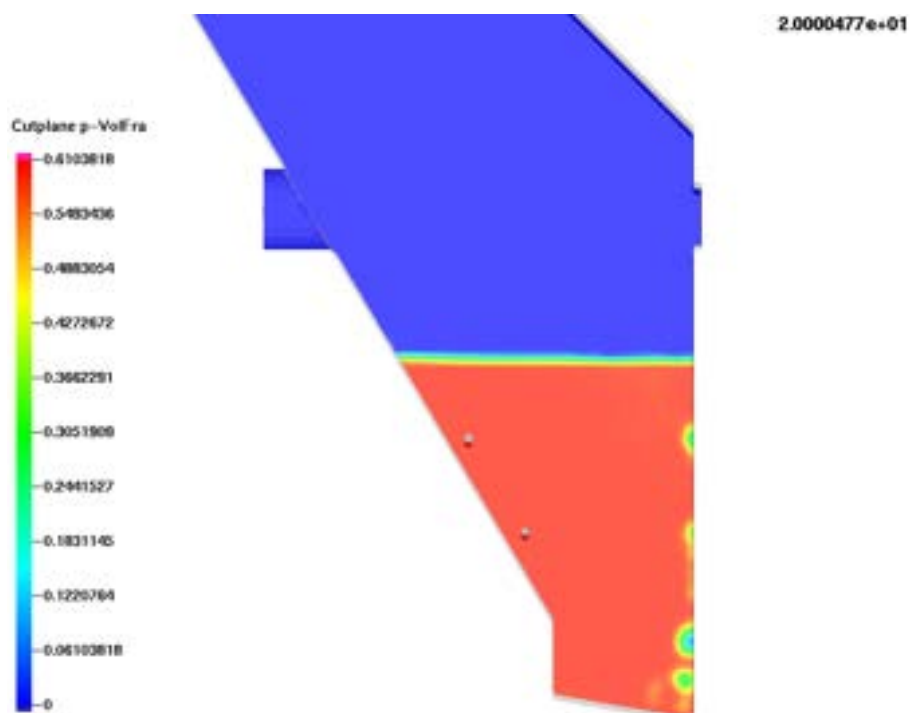


Figura 12. Caso (C1, P1) sezione

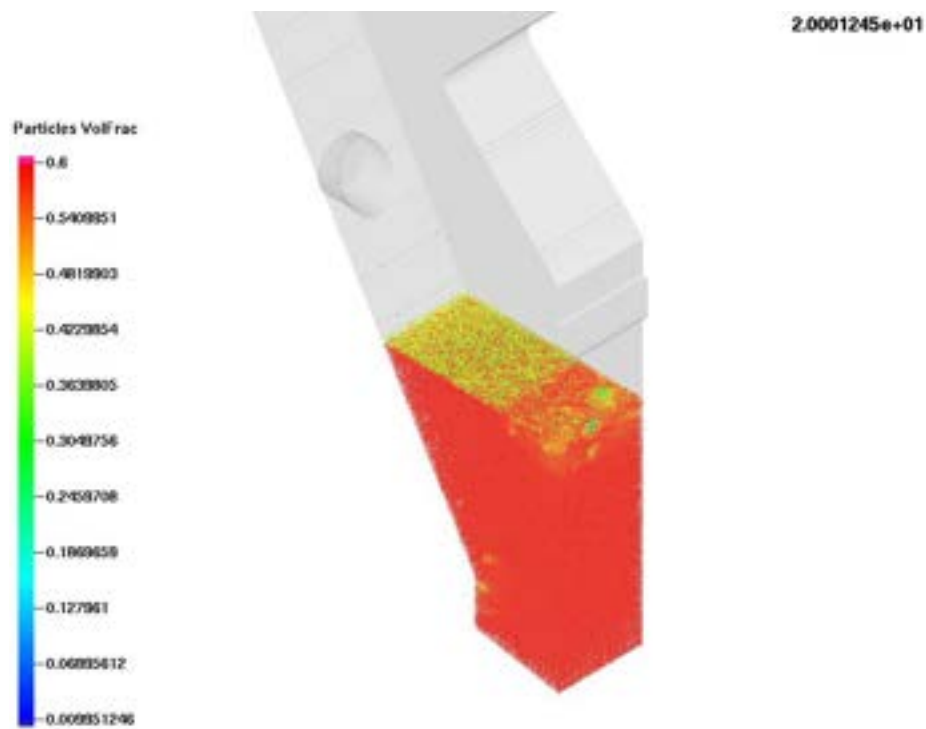


Figura 13. Caso (C2, P1)

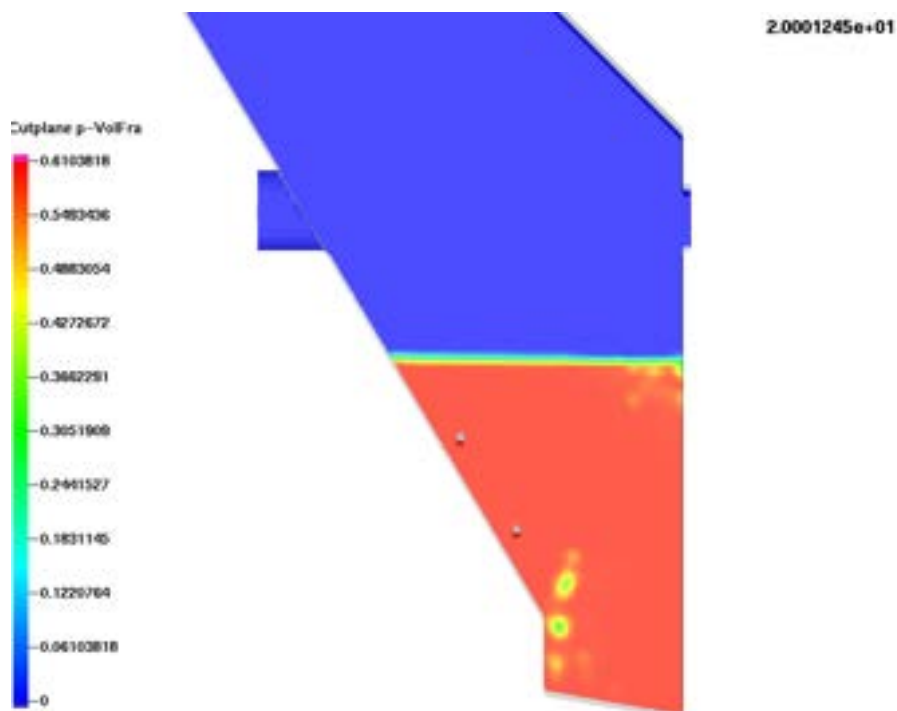


Figura 14. Caso (C2, P1) sezione

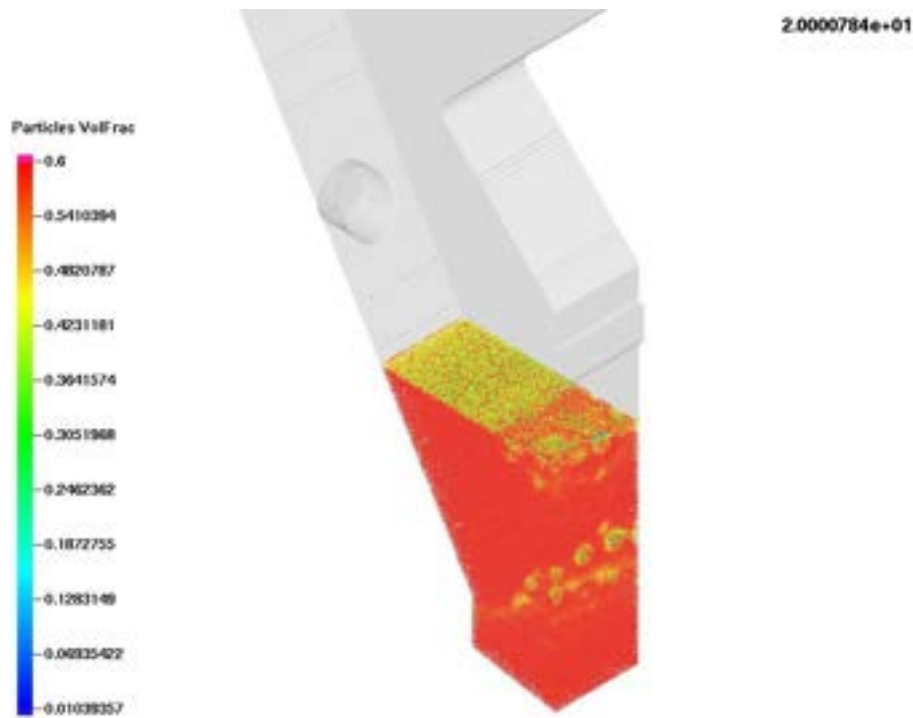


Figura 15. Caso (C3, P1)

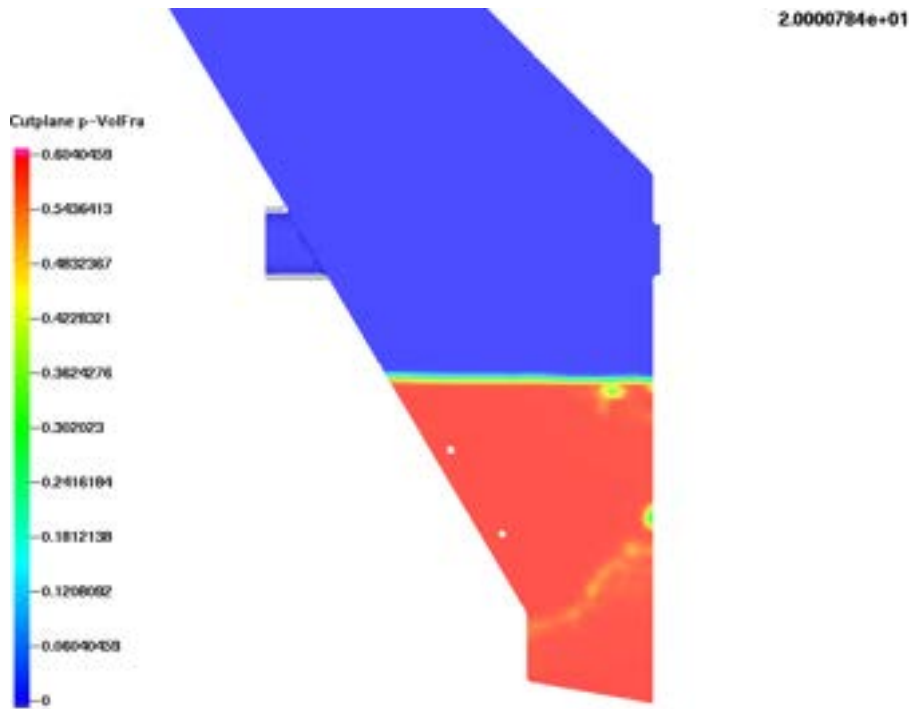


Figura 16. Caso (C3, P1) sezione

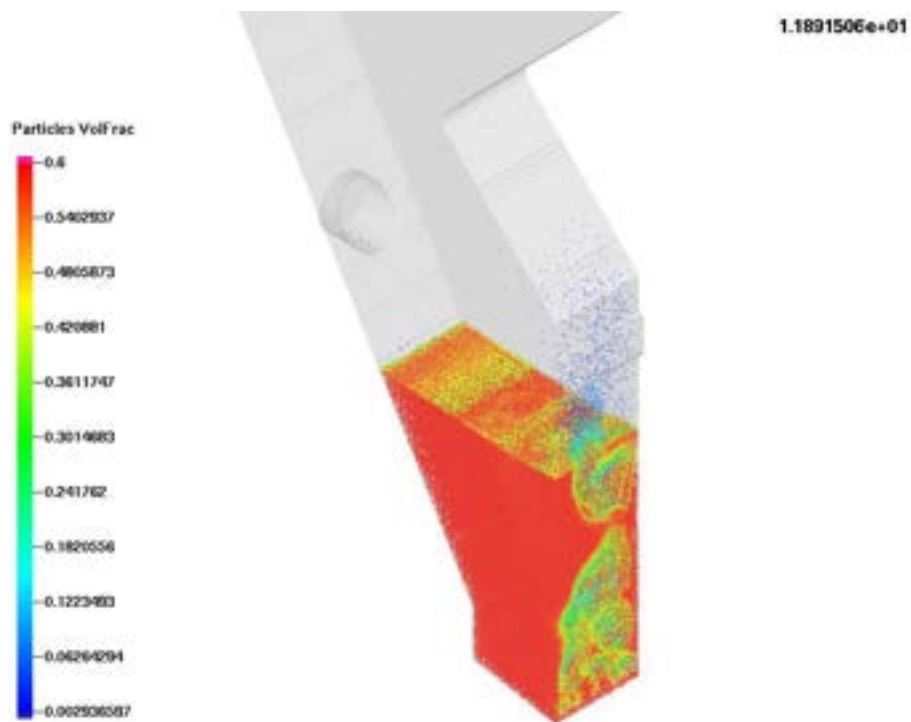


Figura 17. Caso (C1, P2)

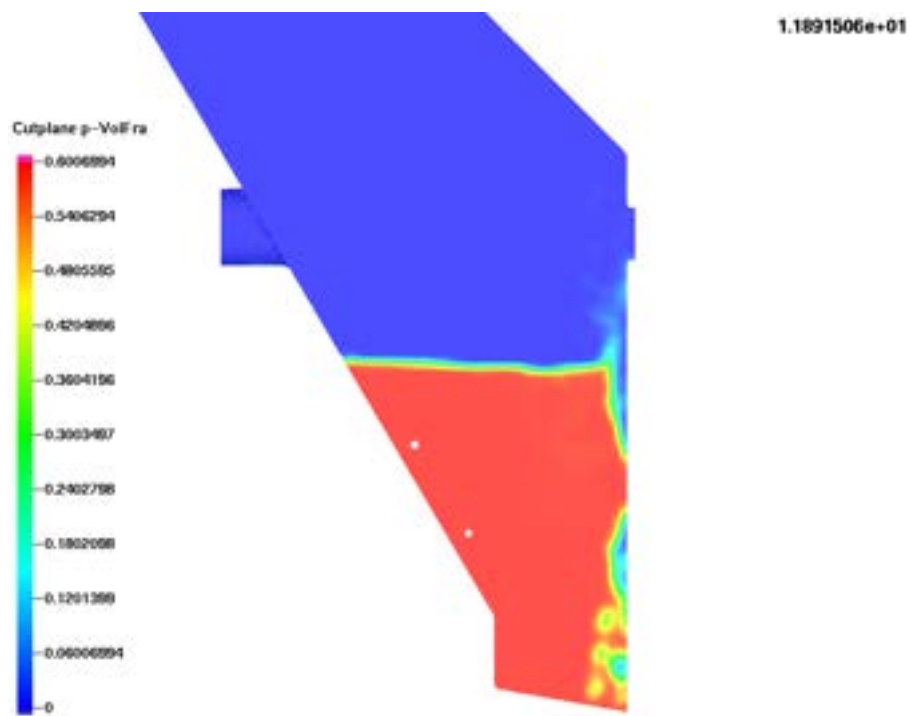


Figura 18. Caso (C1, P2) sezione

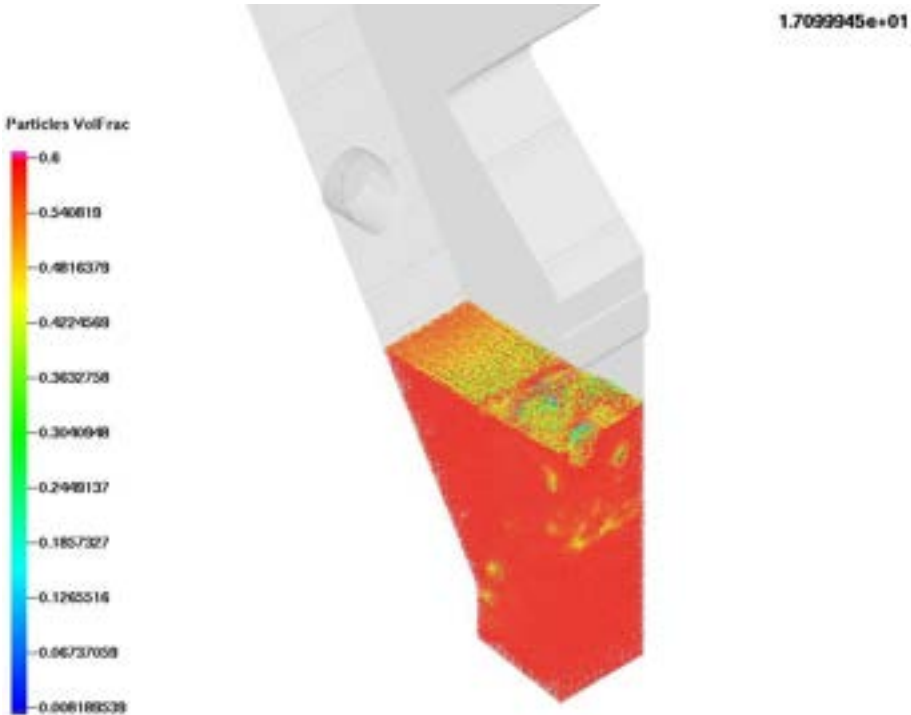


Figura 19. Caso (C2, P2)

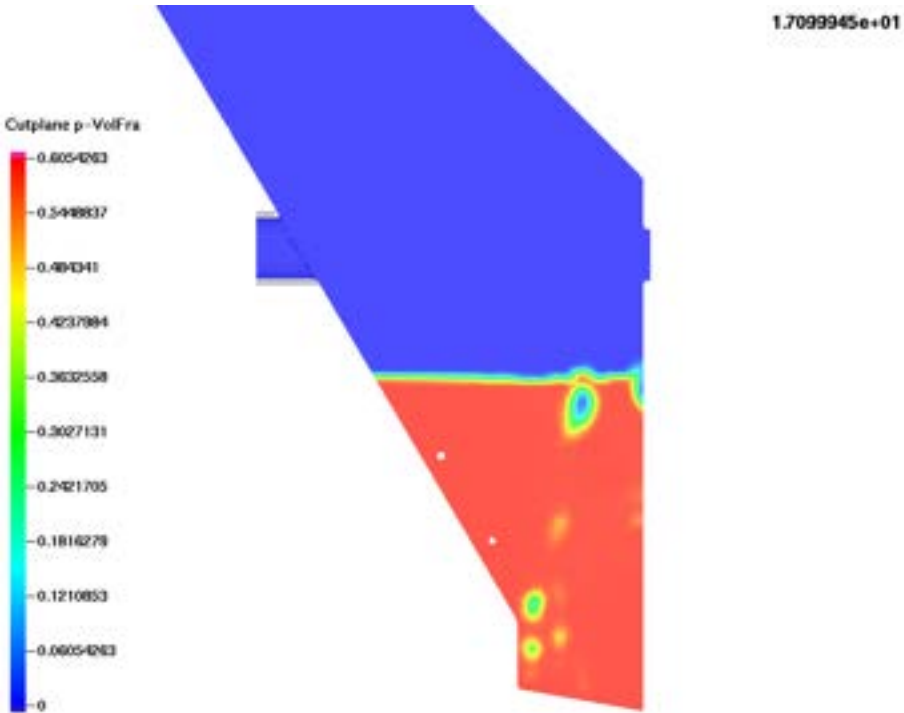


Figura 20. Caso (C2, P2) sezione

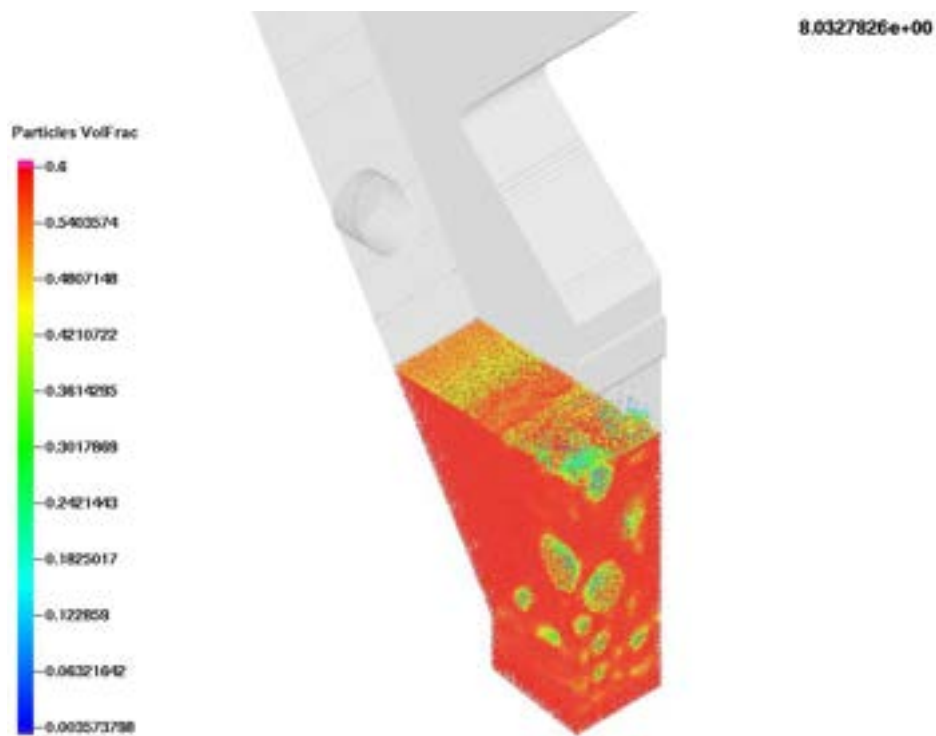


Figura 21. Caso (C3, P2)

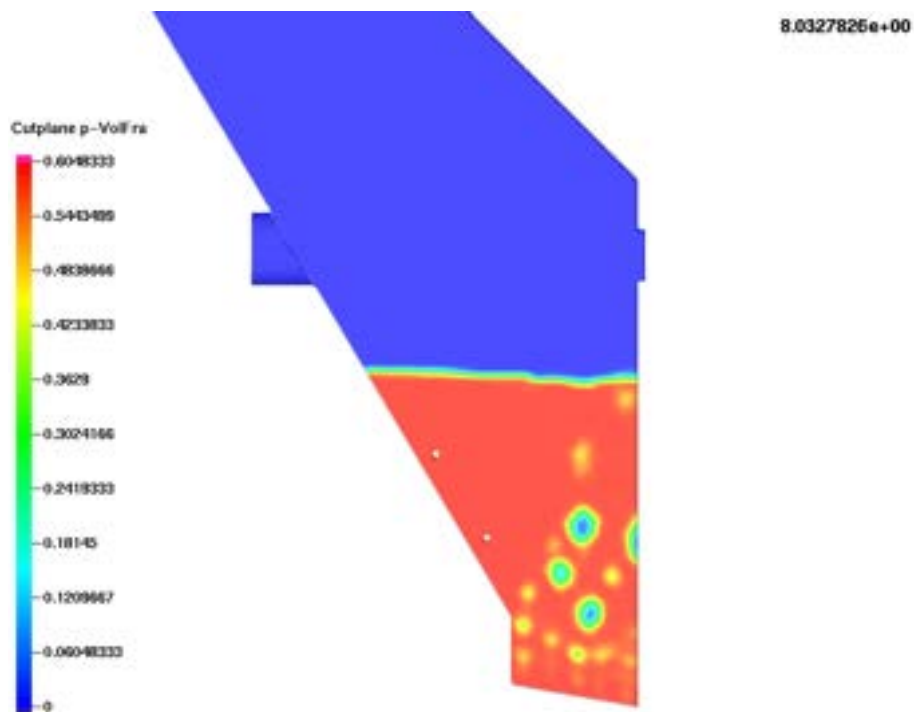


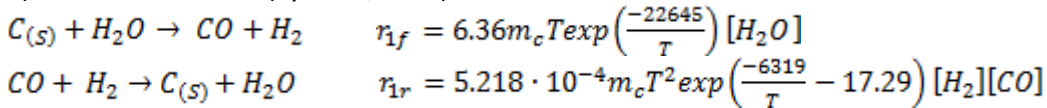
Figura 22. Caso (C3, P2) sezione

Si possono fare alcune considerazioni relativamente all'influenza sia della distribuzione degli ugelli attivi che delle portate del fluido di fluidizzazione, sul comportamento del letto fluido. È evidente che le portate in gioco riescono soltanto a garantire una minima agitazione e mescolamento ma sono insufficienti ad ottenere una adeguata movimentazione del letto. Esiste chiaramente un valore di soglia per quanto riguarda la portata del flusso di fluidizzazione, al di sotto del quale la quantità di moto del fluido non è sufficiente a far muovere il letto in modo evidente. Inoltre quando gli ugelli sono attivati nelle configurazioni C1 e C2, il flusso gassoso presenta percorsi preferenziali che non consentono al gas di interessare tutta la massa solida. Ciò è evidente in particolare nel caso C1, per il quale il fluido scorre completamente lungo la parete.

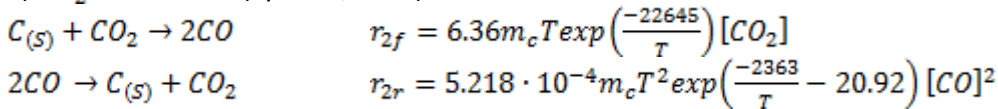
4.2 Gassificazione

La gassificazione è un processo complesso ed articolato e coinvolge una serie di reazioni secondo uno schema definito. Di seguito sono riportate le equazioni stechiometriche delle reazioni che prendono parte al processo di gassificazione, che nel presente lavoro sono state implementate nel codice di calcolo Barracuda®, con i relativi 'Reaction Rate' espressi in ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$):

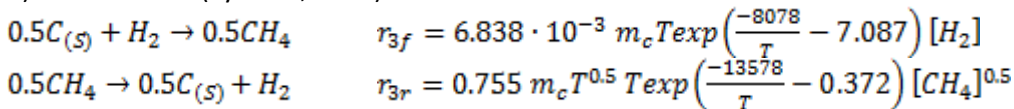
1) Steam Gasification (Syamlal, 1992):



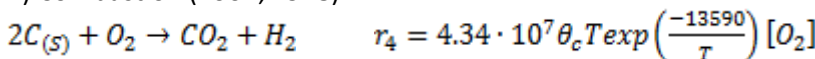
2) CO_2 Gasification (Syamlal, 1992):



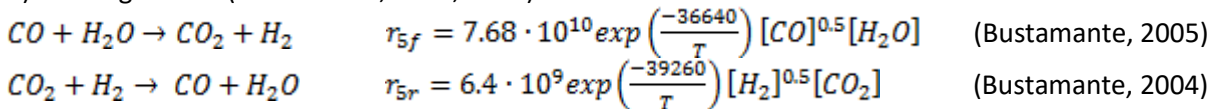
3) Methanation (Syamlal, 1992):



4) Combustion (Yoon, 1978):



5) Water gas-shift (Bustamante, 2004, 2005):



In queste espressioni m_c è la massa di C e θ_c è la frazione di volume di C .

Per le prime simulazioni è stata usata una griglia che comprende l'intera geometria del gassificatore, compreso il ciclone. Ciò ha consentito di constatare che la presenza dell'apertura che funge da sfioro per il letto, dà luogo ad un non trascurabile effetto cammino attraverso il ciclone (fig. 23). Si è notato poi che una situazione stazionaria rispetto alla composizione del gas in uscita viene raggiunta solo dopo alcune ore di processo. Per questo motivo si è reso necessario adottare una mesh più rada per contenere l'onere computazionale, visto pure che non essendo note né la temperatura di parete né la dispersione termica verso l'esterno, si è dovuto effettuare una analisi di sensibilità proprio rispetto alla temperatura di parete. La portata del fluido di Fluidizzazione/Gassificazione è quella utilizzata durante le prove sperimentali ed in particolare è quella indicata sopra con (P1) cioè: vapore 24kg/h, ossigeno 24kg/h. Le condizioni iniziali del letto sono analoghe al caso studiato per la Fluidizzazione ed anche in questo caso sono quelle utilizzate nelle prove: 70 kg di carbone, 200 kg di olivina. Come si vede dalla figura 24, pur essendo la fluidizzazione

modesta, con il passare del tempo il carbone più leggero dell'olivina tende a stratificarsi nella parte alta del letto.

Nelle figure 25, 26 e 27 è riportato il campo relativo alla frazione di volume di H_2 , CO_2 e CO rispettivamente. In figura 28 è riportato un grafico che rappresenta l'evoluzione del tempo delle frazioni di massa delle stesse tre specie in base ai risultati della simulazione; nella simulazione è ovviamente presente anche l'acqua, che però non è stata riportata nel grafico. I dati sono relativi ai valori medi all'uscita. In figura 29 sono riportati una serie di grafici ricavati dalla campagna sperimentale. In questa figura la parte da prendere in considerazione, per il confronto con i risultati delle simulazioni, è quella individuata dalla parte iniziale della finestra indicata con "steady", relativamente alla concentrazione delle specie gassose indicata con "Output gasifier H_2 CO CO_2 CH_4 [%]". Questa scala riporta la concentrazione in frazione di volume escludendo l'acqua. Per questa ragione i risultati della simulazione sono stati convertiti nelle stesse unità di misura al fine di poter effettuare il confronto. Dalla simulazione si ottengono i seguenti valori: $CO=40\%$, $CO_2=40\%$, $H_2=20\%$. I risultati della simulazione sono dunque in buon accordo con i dati sperimentali.

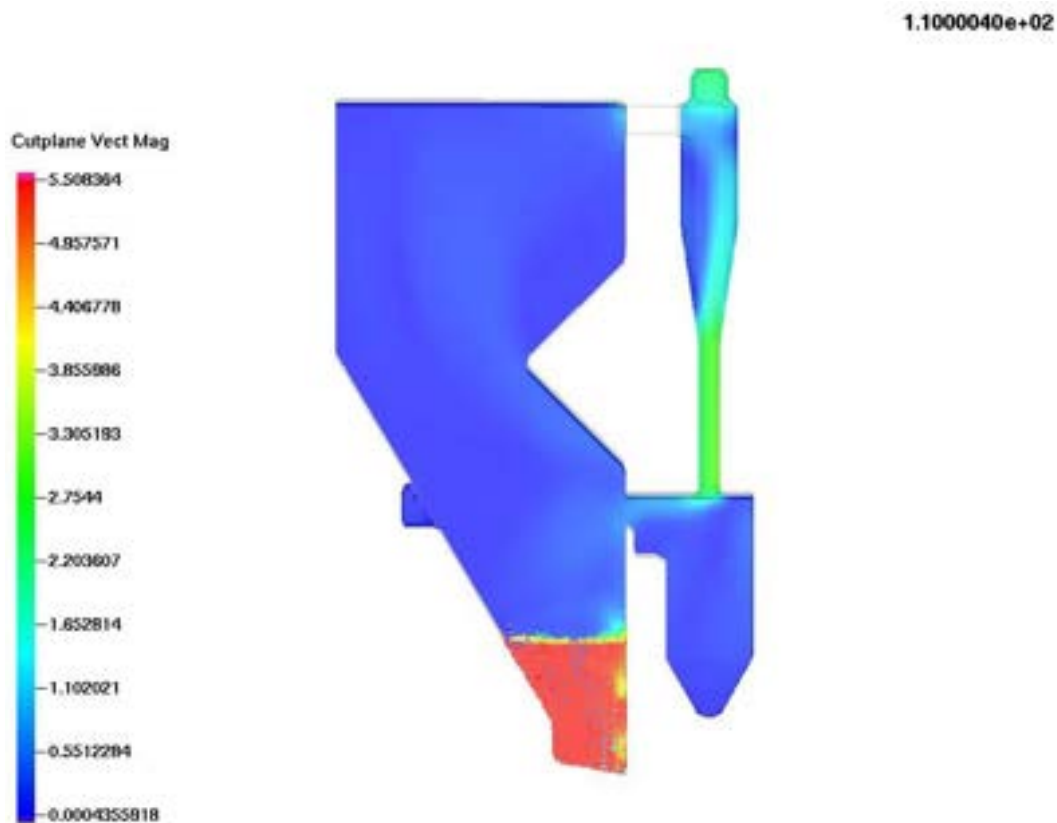


Figura 23. Campo di velocità (m/s)



Figura 24. Distribuzione delle particelle di carbone

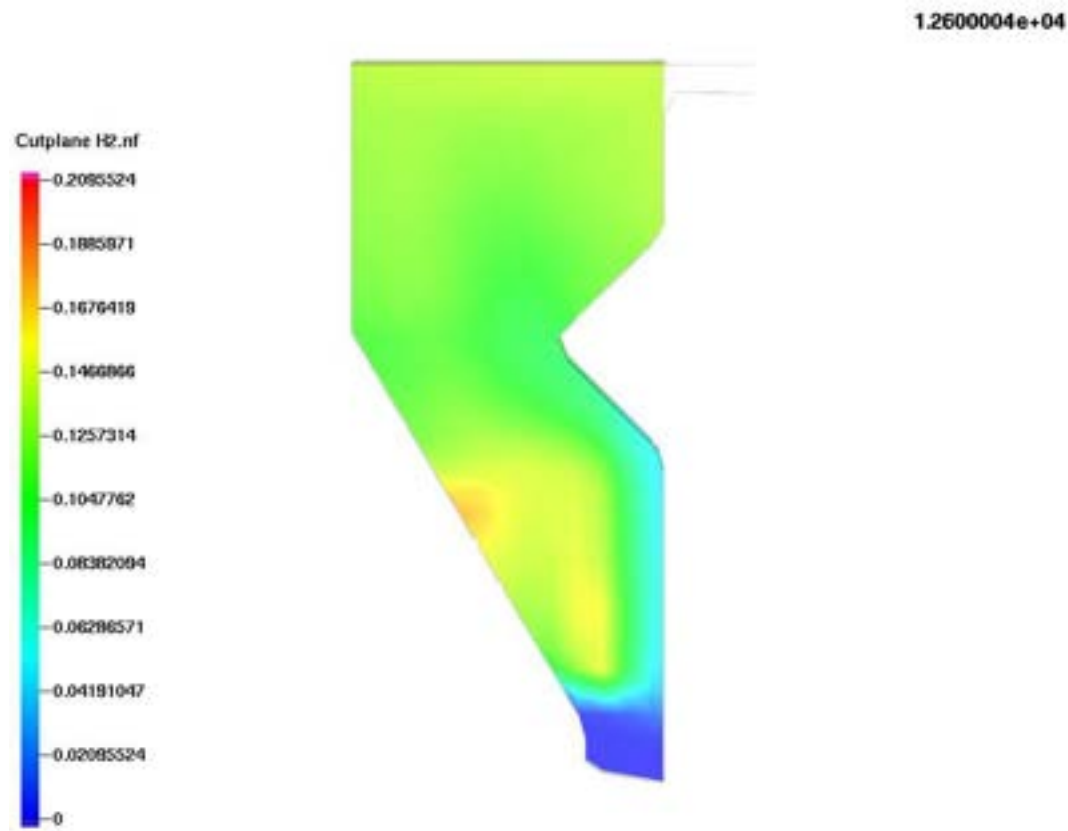


Figura 25. Frazione in volume di H₂

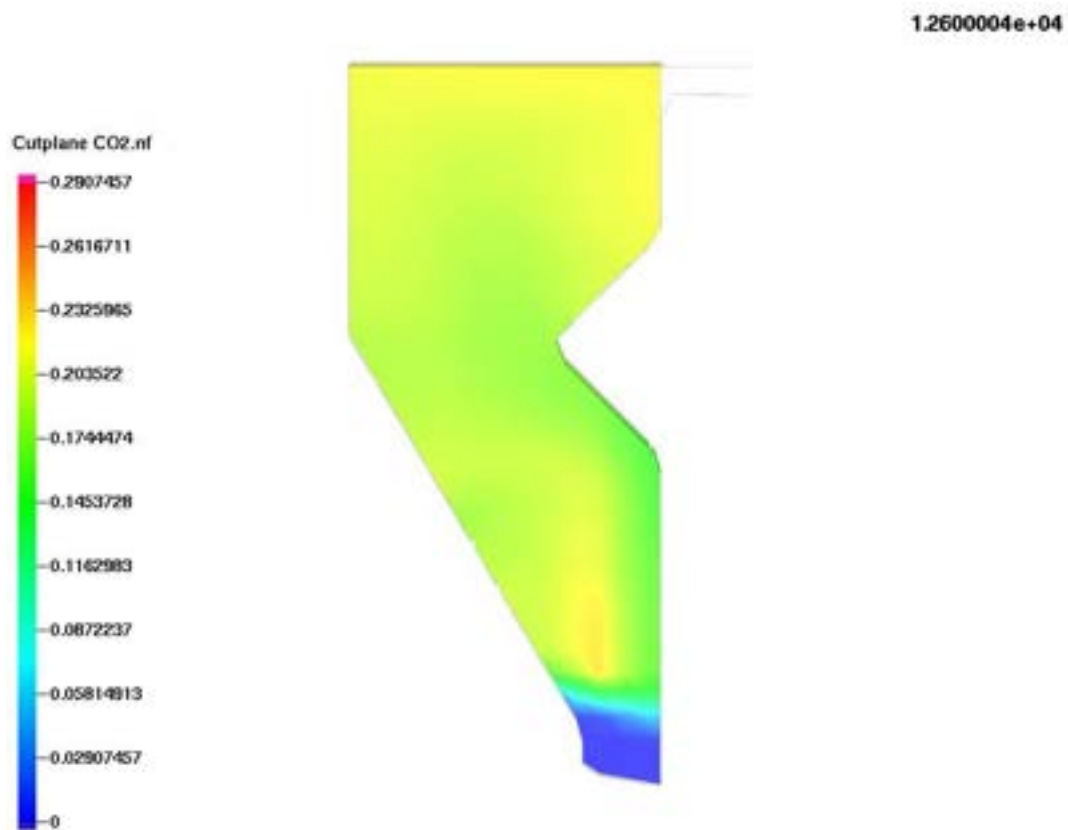


Figura 26. Frazione in volume di CO₂

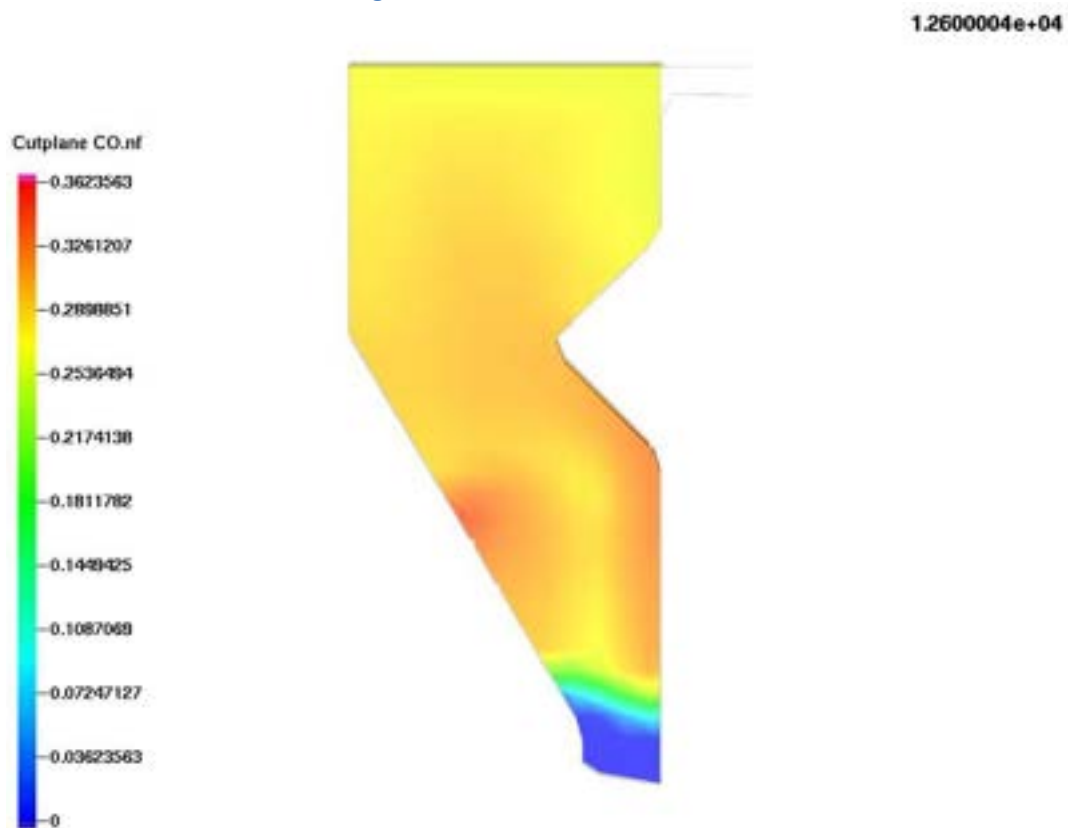


Figura 27. Frazione in volume di CO

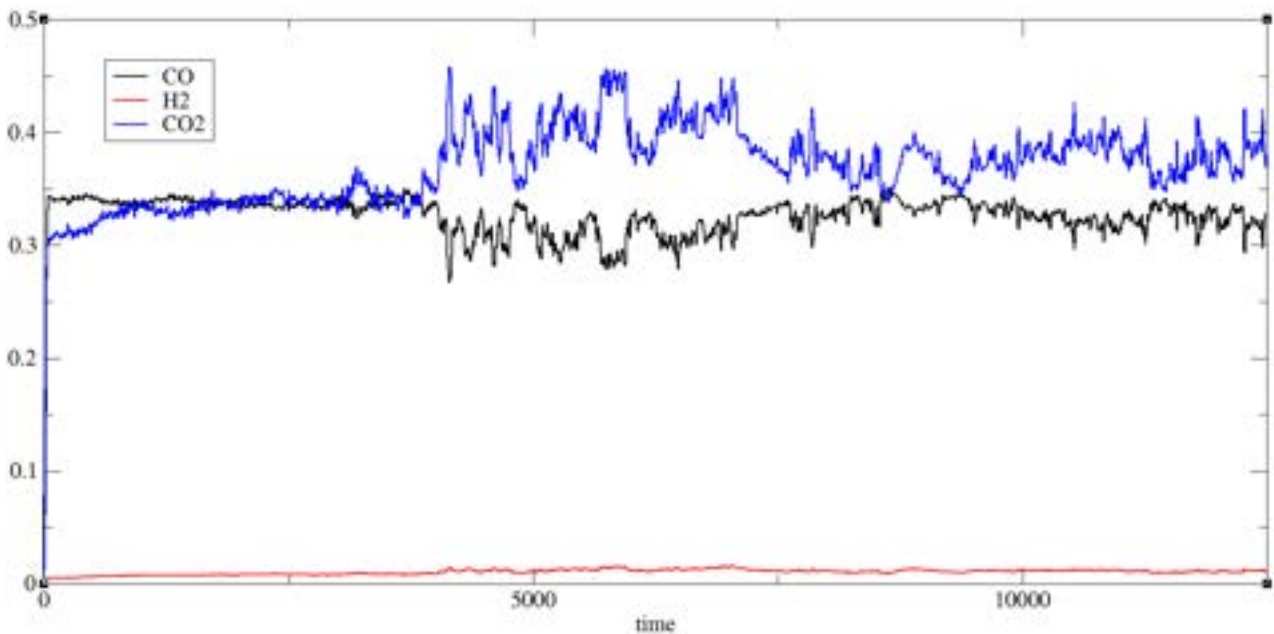


Figura 28. Andamento temporale di: CO, H₂, CO₂

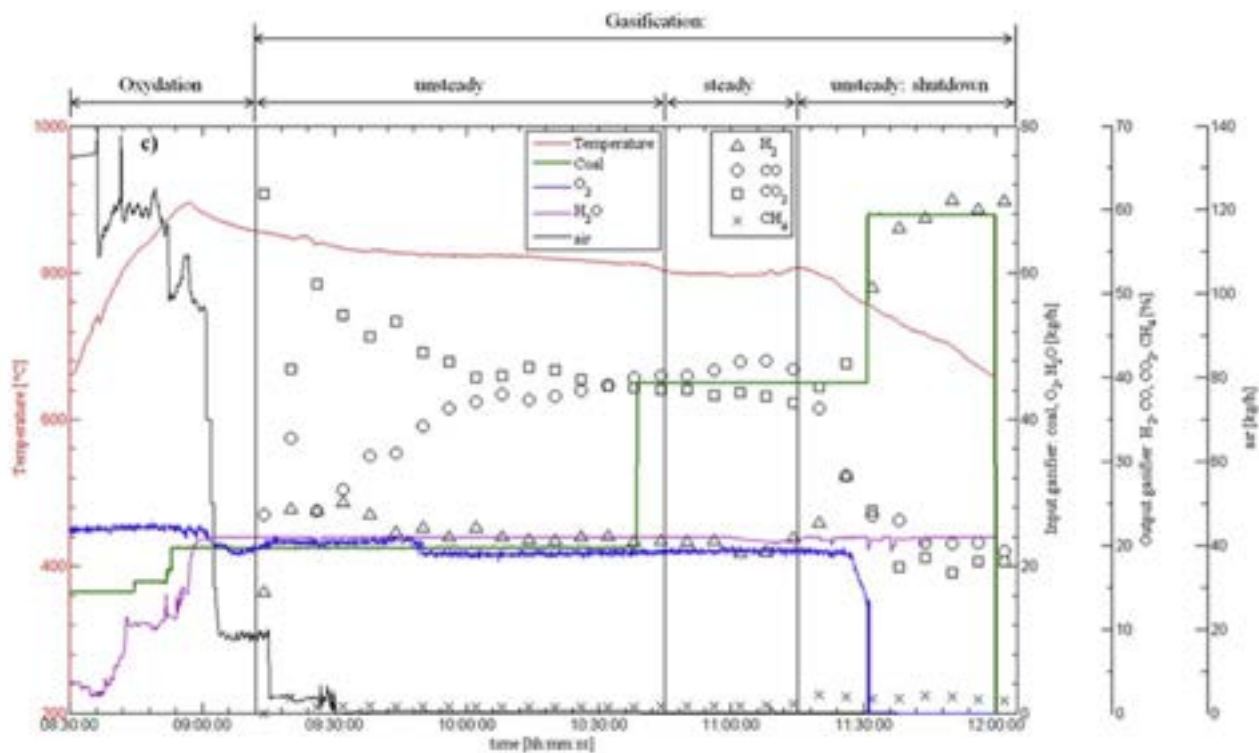


Figura 29. Risultati sperimentali della gassificazione

5 Studio dello steam reforming del metano con cattura della CO₂

Rispetto alle problematiche relative alla mitigazione dei cambiamenti climatici, oggi particolare attenzione viene rivolta alla produzione di idrogeno da biomassa o combustibili fossili. Nella letteratura tecnica sono state studiate una serie di opzioni di processo per raggiungere questo scopo. In questo lavoro viene analizzata una tecnologia innovativa che recupera entrambi idrogeno e anidride carbonica da carbone (o biomassa), syngas o gas naturale. L'idea alla base di questa opzione di processo è quello di trarre vantaggio dall'accoppiamento di reazioni catalitiche multiple (water gas shift e methane steam reforming) con una reazione gas-solido non catalitica che permette l'assorbimento di CO₂ da un assorbente solido. In questa sezione vengono riportati i risultati di simulazioni CPFD relative al reattore a letto fluido Valchiria, ancora attraverso un approccio euleriano-lagrangiano, utilizzando Barracuda®. Il modello di Numaguchi e Kikuchi [5] modificato secondo De Smet [6] è stato utilizzato per la simulazione dello steam reforming del metano e per la reazione di water gas shift, mentre la separazione della CO₂ è stata modellata attraverso il modello a grani di Stendardo e Foscolo [7]. Il reattore è un cilindro di 0,15 m di diametro alto 2 m. Un flusso uniforme di metano e vapor d'acqua entra nel reattore dalla parte inferiore fluidizzando un letto di sorbente solido fatto di dolomite calcinata.

I parametri utilizzati nelle tre simulazioni effettuate sono:

- **Caso 1:** peso iniziale del letto 3 kg; composizione del letto CaO/MgO (1/1 mass ratio); temperatura iniziale del letto 600 °C; miscela gas in ingresso 6.37 kg/h H₂O/CH₄ (3/1 mole ratio) e 600 °C.
- **Caso 2:** peso iniziale del letto 3 kg; composizione del letto CaO/MgO (1/1 mass ratio); temperatura iniziale del letto 750 °C; miscela gas in ingresso 6.37 kg/h H₂O/CH₄ (3/1 mole ratio) e 750 °C.
- **Caso 3:** peso iniziale del letto 9 kg; composizione del letto CaO/MgO (1/1 mass ratio); temperatura iniziale del letto 600 °C; miscela gas in ingresso 6.37 kg/h H₂O/CH₄ (3/1 mole ratio) e 600 °C.

Numero di celle: 80.000; Drag model: Wen-Yu; Scambio termico: adiabatic; Modello di turbolenza: Large-Eddy-Simulation

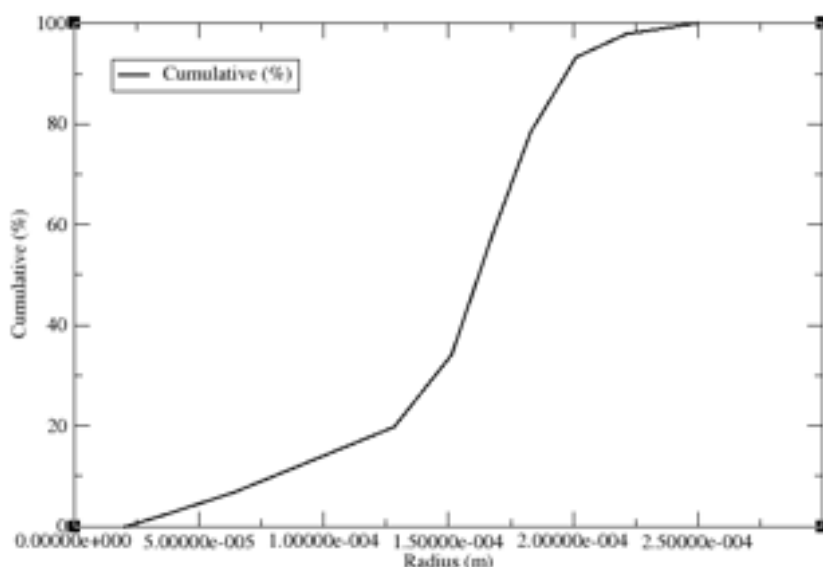


Figura 34. Distribuzione cumulativa delle particelle di dolomite

La figura 34 riporta la distribuzione cumulativa delle particelle di dolomite. Nelle figure 35, 36, 37 si mostra il comportamento del reattore in termini delle specie gassose decarbonizzate all'uscita.

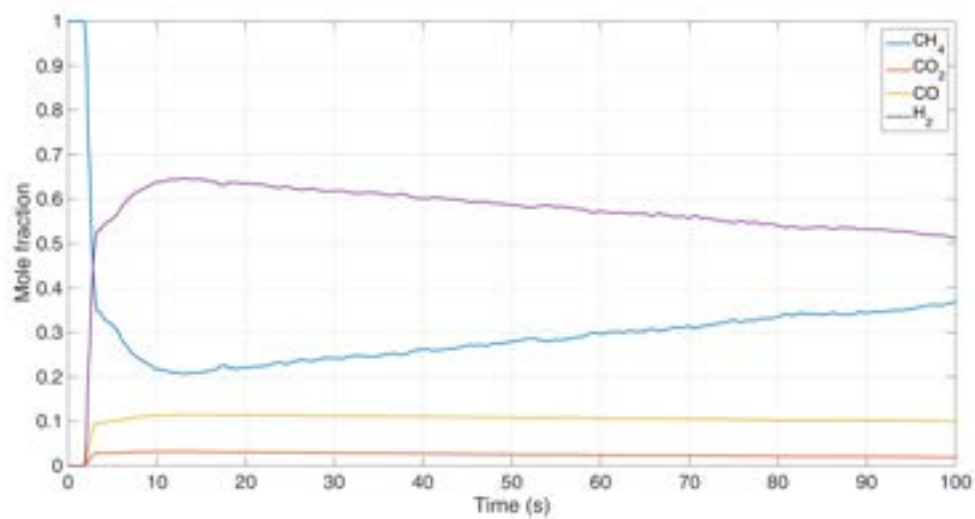


Figura 35. Frazione molare (su base secca) delle specie all'uscita.
Caso 1

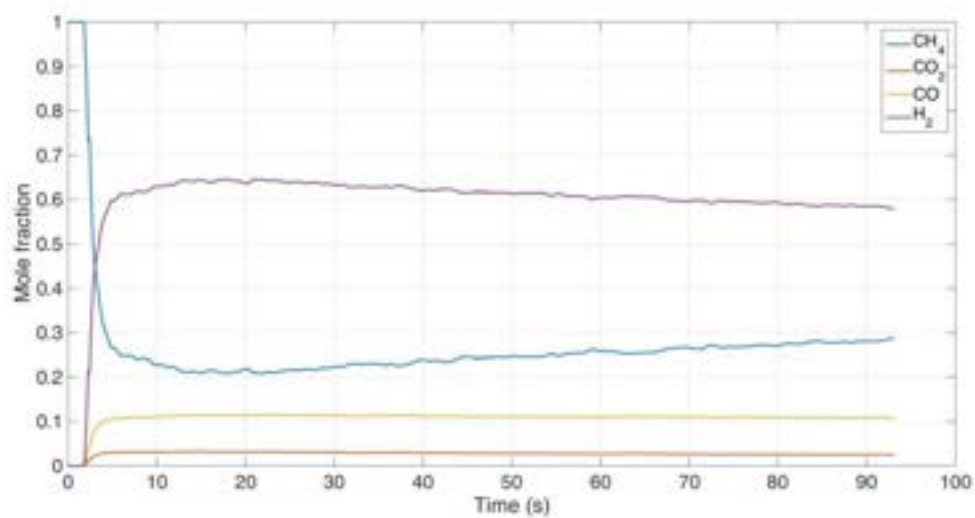


Figura 36. Frazione molare (su base secca) delle specie all'uscita. Caso 2

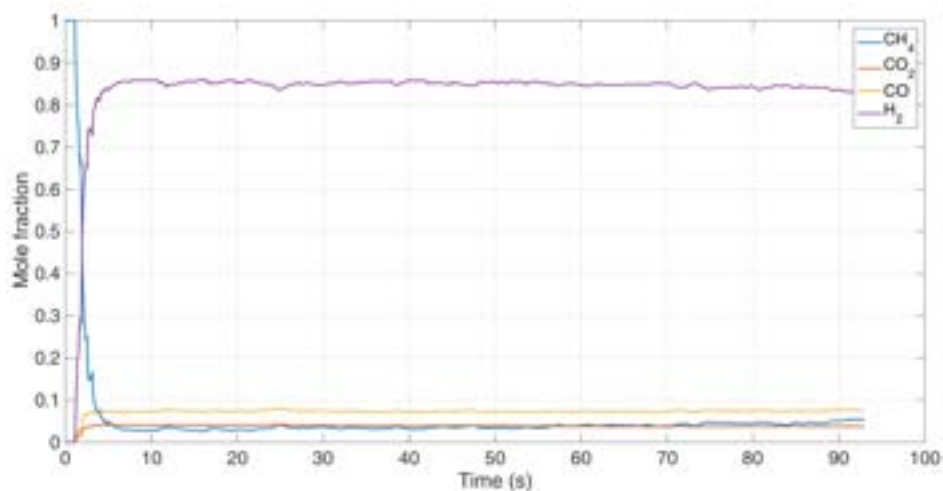


Figura 37. Frazione molare (su base secca) delle specie all'uscita. Caso 3

Si nota che l'incremento della temperatura comporta un incremento del tempo di pre-breakthrough. Lo stesso effetto si ha se si incrementa la quantità di materiale del letto anche a bassa temperatura. La velocità di ingresso del gas è sufficiente a stabilire una buona fluidizzazione (fig. 38), ma solo una modesta porzione di particelle solide viene trascinata all'esterno.

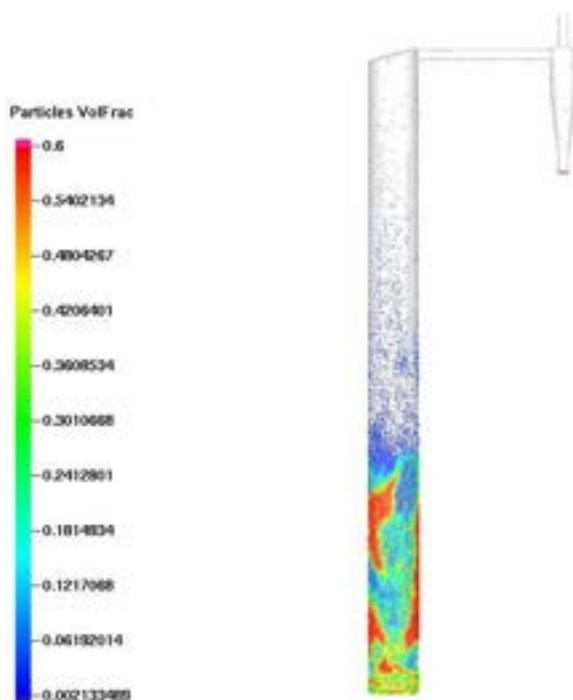


Figura 38. Frazione di volume delle particelle. Caso 3.

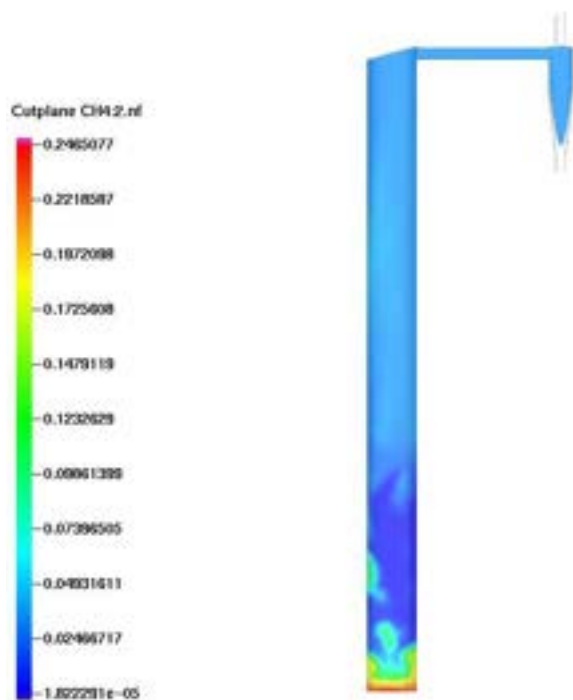


Figura 39. Frazione molare di CH₄. Caso 3

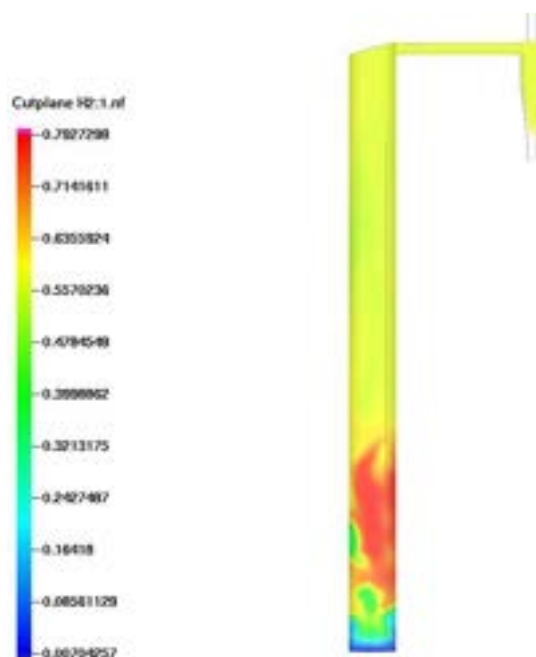


Figura 39. Frazione molare di H_2 . Caso 3

6 Conclusioni

In questo lavoro è stato studiato il comportamento del gassificatore e del carbonatatore Valchiria facenti parte della infrastruttura di ricerca ZECOMIX (Zero Emission of CarbOn with MIXed Technologies). Il gassificatore è stato oggetto di una serie di simulazioni CPFD (Computational Particle Fluid Dynamics) effettuate con il codice di calcolo Barracuda®. Si è in primo luogo analizzato il comportamento del letto fluido al variare della portata del fluido di fluidizzazione/gassificazione, concludendo che sono necessarie portate superiori per una adeguata movimentazione del letto di particelle solide. Per quanto riguarda il processo di gassificazione si è visto che il set di reazioni implementate ha una forte dipendenza della temperatura. Al fine di poter effettuare un tuning tra i risultati simulati ed i dati sperimentali, sono state effettuate alcune simulazioni con una mesh più leggera, per contenere i tempi di calcolo, concentrandosi prevalentemente sulla parte di cinetica chimica. Questo ha permesso di individuare una condizione che fornisce risultati in buon accordo con i dati sperimentali.

Utilizzando lo stesso approccio numerico per Valchiria, è stato studiato l'effetto della massa iniziale del letto e della temperatura del gas in ingresso sul comportamento del reattore, per il quale comunque non si dispone ancora di dati sperimentali per la validazione del modello.

7 Riferimenti bibliografici

- [1] SNIDER D.M., "An Incompressible Three-Dimensional Multiphase Particle-in-Cell Model for Dense Particle Flows Journal of Computational Physics". 170 (2001) pp. 523–549.
- [2] ANDREWS J., O'ROURKE P.J., "The Multiphase Particle-In-Cell (Mp-Pic) Method For Dense Particulate Flows". Int. J. Multiphase Flow 22 (1996) pp. 379-402.
- [3] Alireza Abbasi, Paul E. Ege, Hugo I. de Lasa, Chemical Engineering Journal 174 (2011) pp. 341– 350.
- [4] STENDARDO, S., FOSCOLO, P.U., NOBILI, M., SCACCIA, S., Energy 103 (2016) pp. 697-708.
- [5] NUMAGUCHI T., KIKUCHI K., "Intrinsic Kinetics and Design Simulation in a Complex Reaction Network; Steam-Methane Reforming". Chem. Eng. Sci. 43 (1998) pp. 2295-2301.
- [6] DE SMET C.R.H., DE CROON M.H.J.M., BERGER R.J., MARIN G.B., SCHOUTEN J.C., "Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells". Chemical Engineering Science 56 (2001) pp. 4849–4861.
- [7] STENDARDO S., FOSCOLO P.U., "Carbon Dioxide Capture with Dolomite: a Model for Gas-Solid Reaction within the Grains of a Particulate Sorbent". Chem. Eng. Sci. 64 (2009) pp. 2343–2352.