Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile

Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile

N. Jand, A. La Vista, P. U. Foscolo

Report RdS/2010/175

HYDROSIN: MODELLO DEL REATTORE DI GASSIFICAZIONE A LETTO FLUIDO INTERNAMENTE RICIRCOLANTE, PER OTTIMIZZARE L'ACCOPPIAMENTO CON UNA CELLA A COMBUSTIBILE

Nader Jand, Alessandro La Vista, Pier Ugo Foscolo, Università dell'Aquila

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Area: Produzione e Fonti Energetiche
Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

INDICE

Parte A

Modello concettuale di un processo di gassificazione di biomassa con miscela ossigeno vapore d'acqua, in reattore a letto interconnesso circolante

Linee guida per l'implementazione del modello: analisi teoriche ed esperienze pratiche. 5

Schema concettuale del reattore con la suddivisione in tre zone specifiche,

Implementazione di tre sub-modelli corrispondenti in chemcad 6. 7

Zona di combustione 7

Zona di devolatilizzazione 8

Zona di freeboard 11

Parte B

Simulazione del modello di gassificazione in Chemcad; Effetto della variazione dei parametri, Studi di processo.

Definizione di una configurazione di base 17

Presentazione dei risultati al variare dei singoli parametri o variabili di processo 17

Studio della sensitività parametrica del modello 18

Parametro 1: Effetto del rapporto ponderale di Biomassa daf inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa daf totale alimentata 19

Parametro 2: Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione 20

Utilizzo del modello, al fine di simulare gli effetti delle variabili operative su di un processo di gassificazione 22

Simulazione 1: Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf 23

Simulazione 2: Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf 24

Simulazione 3: Effetto della potenza termica persa dal gassificatore 25

Simulazione 4: Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf 26

Ottimizzazione: effetto della variazione combinata dei parametri 27

Conclusioni 28

Calcoli preliminari e lo schema di processo in Chemcad 29

Schema di processo in Chemcad 30

Bibliografia 31

Appendice 32

Listato del programma in mathcad 33

Modello concettuale di un processo di gassificazione di biomassa con miscela ossigeno vapore d'acqua, in reattore a letto interconnesso circolante, *Formulazione di un nuovo modello in ambiente chemcad.*

La realizzazione del nuovo modello in chemcad vuole superare i maggiori limiti intrinseci del modello semi-empirico sviluppato in passato:

- Rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre dalle portate degli agenti gassificanti,
- l'approccio all'equilibrio della composizione di syngas dipendente dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore,
- Collegamento diretto con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante,
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata,
- considerazione del *char* come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro,
- considerazione dei tar, per includere senza limitazioni le diverse specie con rese indipendenti e non più riferite ad una singola specie chiave: il naftalene.

Richiami sui modelli disponibili ed i loro limiti intriseci

Per i processi di gassificazione nella letteratura scientifica vengono correntemente proposti differenti modelli che possono essere classificati in stechiometrici, termodinamici di equilibrio e cinetici. In particolare, l'ampio ricorso ai modelli termodinamici negli studi di fattibilità, indica maggiore interesse dei ricercatori verso questi ultimi. Ciò è dovuto oltre alla loro semplicità e minore quantità di input necessari, anche al crescente sviluppo dei simulatori di processo. Purtroppo, nonostante la generalità e potenzialità dei modelli puramente termodinamici, come testimoniato dai lavori precedentemente svolti e pubblicati, il loro campo di applicazione diretta risulta limitato inferiormente a temperature generalmente superiori ai 1000°C.

I maggiori scostamenti riguardano la presenza dei componenti organici, dal metano agli idrocarburi , e di solido residuo carbonioso, comunemente chiamato "char". Questi componenti, a causa della loro relativamente elevata energia libera di formazione, non dovrebbero trovarsi nei prodotti di gassificazione ad alta temperatura, se si assume il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico (Jand et al. 2006).

Nella letteratura scientifica sono altresì presenti numerosi tentativi per estendere le capacità predittive dei modelli di equilibrio ai processi condotti a temperature inferiori e di maggiore interesse industriale: dai 700 a 850°C. I tentativi di maggiore successo finora riportati sono di seguito elencati.
Alcuni ricercatori scelgono di imporre l'equilibrio solo ad un numero limitato di reazioni chimiche, solitamente reazioni che coinvolgono i 5 componenti principali presenti nel gas combustibile prodotto (H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O). Tra le reazioni possibili, spesso si incontrano, in ordine di frequenza per quanto riguarda la fase gassosa, la reazione di water gas shift ed anche la reazione di reforming del metano, mentre per le reazioni eterogenee sono al quanto considerate quelle che conducono alla formazione del carbonio grafitico. Per le specie rimanenti, le rese sono fissate in base a considerazioni empiriche o alla disponibilità dei dati sperimentali.

Altri preferiscono adottare il criterio tradizionale di approccio all'equilibrio, sia col metodo generale della minimizzazione dell'energia libera, che non richiede nessuna conoscenza delle reazioni chimiche coinvolte, sia con il metodo delle reazioni indipendenti all'equilibrio. L'approccio all'equilibrio, o il metodo equivalente di considerare una frazione della conversione, si basano sul calcolo di equilibrio ad una temperatura virtuale diversa da quella misurata, o imposta al gassificatore, alla quale vengono calcolati i bilanci di energia. Il metodo, benché elegante, presenta buona risoluzione solo per i processi che si trovano in condizioni prossimi all'equilibrio.
Tra alcuni infelici tentativi recenti, c'è anche quello di voler utilizzare il gradiente di energia libera per dirigersi, da un punto arbitrariamente scelto, in direzione dell'equilibrio, verso un altro punto, scelto ancora in maniera arbitraria. Questo metodo utilizza una reazione chimica globale e varia i coefficienti stechiometrici dei componenti in eccesso rispetto al numero dei bilanci elementari, per trovare una reazione stechiometrica, non potendo raggiungere l'equilibrio caratterizzato dai gradienti nulli, non impone alcun equilibrio al sistema e conserva la forte dipendenza dalla quantità iniziale delle specie: pertanto presenta oneri di calcolo e ben pochi vantaggi rispetto al modello puramente stechiometrico con la determinazione dei coefficienti in base ai dati sperimentali.
Una classe alla quale si riducono i modelli precedenti sono quelli di equilibrio semi-empirici che allo stato attuale sono i più affidabili poiché possiedono parametri impostabili, in base ai dati sperimentali sempre più disponibili. A questa categoria appartiene il modello precedentemente sviluppato in Chemcad. Ovviamente, sono possibili anche diverse combinazioni.

Come si è puntualizzato, i composti organici superiori non possono formarsi, secondo le previsioni dell'equilibrio termodinamico, al contrario della loro immancabile presenza sperimentale. È chiaro altrettanto che la formazione di questi composti, anche se in modeste quantità, avviene a spese di una produzione minore di specie gassose più leggere. Le strategie dei modelli semi-empirici di fatto si basano sull'assegnare una determinata produzione di tali specie dalla decomposizione della biomassa, in funzione dei parametri operativi e tipologie di alimentazione (Jand et al. 2006). Successivamente tali specie o dovranno by-passare i calcoli di equilibrio, oppure convertirsi in specie "clonate", considerate inerti nel calcolo dell'equilibrio chimico. Purtroppo, fissare la loro natura e quantità nei primi stadi di calcolo rende particolarmente rigido il modello complessivo. Voler modificare successivamente la loro natura chimica o le loro rese, incide pesantemente sui calcoli successivi, in misura tale da rendere spesso più conveniente rielaborare un altro modello generale.

La causa della scarsa affidabilità dei modelli di equilibrio e di quelli da loro derivati è da cercare nei vari limiti cinetici imposti dal mondo reale al sistema termodinamico. I limiti cinetici di trasferimento di calore influenzano l'uniformità della temperatura, quelli sul trasporto di materia e cinetica chimica incidono sull'uniformità della pressione e delle concentrazioni dei vari componenti. Il grado di non omogeneità all'interno delle apparecchiature dipende quindi dal peso dei fenomeni cinetici controllanti che a loro volta sono funzioni delle condizioni operative e delle caratteristiche geometriche dell'apparecchiatura stessa. Ciò costituisce un fattore limitante dei modelli di equilibrio, basati sulla definizione univoca delle variabili macroscopiche, uniformi nello spazio e nel tempo, ma anche il loro punto di forza in termini della universalità e non dipendenza dalle apparecchiature. I tempi caratteristici dei vari fenomeni non svolgono nessun ruolo nella termodinamica classica, ma allo stesso tempo sono determinanti in tutti i fenomeni reali di trasporto e cinetici che avvengono all'interno delle apparecchiature.
Pertanto, la stesura di un modello concettuale che soddisfi le suddette richieste con risultati confrontabili con i dati sperimentali, pur volendo non trascurare uno strumento semplice ma potente come il calcolo dell'equilibrio termodinamico, non può prescindere dall'includere, con termini e tecniche opportune, le maggiori non uniformità presenti all'interno del reattore.

È possibile definire localmente all'interno del reattore delle zone omogenee a ciascuna delle quali applicare un modello idealizzato specifico e successivamente comporre i diversi sub-modelli in termini di scambi di materia e di energia fisicamente accettabili, in modo da rispettare i bilanci globali di materia e di energia al reattore.

Si arriva pertanto ad una **trattazione fenomenologica** dei vari processi. È da sottolineare che i fenomeni cinetici controllanti e le non uniformità all'interno del reattore debbano essere descritti in base ai processi chimico fisici che avvengono all'interno del reattore e sono pertanto da considerarsi intimamente legati alla sua tipologia ed alle sue condizioni operative.

Nel presente studio ci si riferisce alla tipologia dei gassificatori a due letti fluidizzati interconnessi con circolazione del solido, rappresentati in figura, tipologia alla quale appartiene il gassificatore ENEA.



La conoscenza del progetto costruttivo del gassificatore e la disponibilità dei risultati di alcune prove sperimentali eseguite in passato, suggeriscono la suddivisione virtuale del suo volume interno in almeno tre zone intimamente connesse, che possono ragionevolmente considerarsi uniformi, ma distinte per il trasporto di calore, il mescolamento e le reazioni che in esse hanno luogo.

- Una prima zona, contenente parte del letto fluidizzato di sabbia, adibita all'alimentazione della biomassa vergine, dove, a causa della presenza di materiale vergine e del deficit dei reagenti ossidanti, avvengono prevalentemente la devolatilizzazione rapida della biomassa e la gassificazione di una parte del char prodotto;
- Una seconda zona, adiacente alla prima e con essa comunicante sia attraverso la circolazione del letto fluidizzato che la conduzione termica, destinata alla combustione del residuo char trasportato con la circolazione interna dalla zona precedente.
- Infine, una terza zona chiamata tecnicamente freeboard, sovrastante il letto fluidizzato, di volume non trascurabile, che raccoglie e mescola tutti i gas prodotti con eventuali trascinamenti delle polveri e li convoglia verso l'uscita dal reattore.

Ciascuna delle tre zone dovrà essere descritta da un proprio modello specifico, rappresentativo delle trasformazioni che avvengono al suo interno, ma allo stesso tempo i sub-modelli ottenuti devono essere: *implementabili nel simulatore Chemcad e produrre risultati affidabili e compatibili coi modelli globali di "latent heat" e "ideal vapor pressure: Raoult, Henry" per il calcolo delle entalpie e degli equilibri di fase selezionati*.
La suddivisione del reattore in tre zone presenta notevoli vantaggi. In primis, permette di costruire una struttura modulare, adottare e verificare scelte modellistiche *libere* per ciascuna zona, decidere il suo grado di approssimazione e lasciare la possibilità di apportare eventuali miglioramenti successivi. La struttura modulare, ovviamente, fornisce anche maggiore elasticità nella combinazione dei vari sub-modelli per simulare al meglio l'insieme complessivo delle reazioni chimiche e degli scambi termici che avvengono all'interno del gassificatore.

Linee guida per l'implementazione del modello: analisi teoriche ed esperienze pratiche.

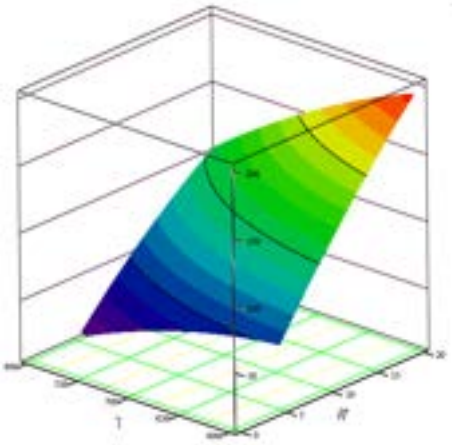
Il primo processo chimico che subisce la biomassa alimentata nel letto fluidizzato, una volta raggiunti circa 300°C, è la rapida devolatilizzazione. Prove sperimentali di devolatilizzazione, con iniezione istantanea di piccole quantità di particelle sferiche di biomassa nel reattore ad alta temperatura, indicano tempi di devolatilizzazione crescenti al crescere della pezzatura di biomassa e/o diminuzione della temperatura del gassificatore; la natura chimica dell'agente

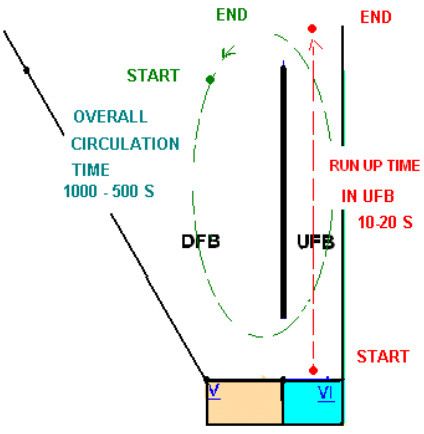
fluidizzante sembra svolgere un ruolo secondario in questa fase. Durante la devolatilizzazione dei materiali legnosi si ha lo sviluppo della maggior parte dei volatili che possono raggiungere circa l'80% del peso iniziale, utilizzando pezzature ridotte. L'ambiente esterno, cioè il letto fluidizzato di solido granulare inerte, contribuisce in maniera significativa soprattutto con la propria inerzia termica e la capacità di garantire elevati scambi termici a temperatura elevata. Per avere una stima dei tempi di devolatilizzazione, in condizioni operative e pezzature diverse, è possibile ricorrere alla sperimentazione diretta o utilizzare modelli matematici ordinariamente disponibili per una singola particella (Jand Foscolo 2005).
La regressione del secondo ordine dei risultati delle prove di devolatilizzazione delle sferette di faggio di diametro fino a 20mm, in letti fluidizzati da azoto, vapore d'acqua e loro miscele ci permettono di disporre della seguente correlazione che fornisce dipendenza dei tempi di devolatilizzazione, calcolata in secondi, dalla temperatura del reattore e dal diametro delle particelle.

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 2 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \qquad coeffs = \begin{pmatrix} -0.01522 \\ -0.00075 \\ 0.89585 \\ -274.78961 \\ 21.47096 \\ -0.11333 \end{pmatrix}$$

$$\tau(dp, T) := \sum_{i=0}^{last(coeffs)} \left[coeffs_i \cdot \left(\frac{dp}{mm}\right)^{I_{i,0}} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{I_{i,1}} \right]$$

la correlazione, rappresentata in figura per temperature del letto dai 600 ai 800°C, indica tempi di completa de volatilizzazione dai 30 ai 200 secondi per le sferette di faggio da 5 ai 20mm di diametro. In allegato alla presente relazione verrà fornito il modello matematico della devolatilizzazione, pubblicato nel 2005, ed il listato del codice numerico implementato in mathcad. Tale modello oltre alle informazioni fornite dalla regressione per particelle di faggio, consente di prevedere la quantità di sostanze volatili e di char residuo in funzione del tempo trascorso. In questo modo, ove il tempo di residenza delle particelle nella sezione di devolatilizzazione non fosse sufficiente, si può intervenire sulla conversione della devolatilizzazione, aggiungendo anche la combustione della biomassa residua alla sezione di combustione del char, in modo da evidenziare nel modello l'influenza della pezzatura della biomassa sulle rese di char, volatili e calori svolti nella sezione di combustione, anche in condizioni estreme e non consigliate di esercizio.





Altrettanto è molto importante sottolineare l'influenza della riduzione di dimensioni delle particelle in seguito alla loro devolatilizzazione, valore misurato sperimentalmente, di cui si tiene conto nel modello. I nostri dati evidenziano che una riduzione finale del 50% del volume di ogni particella al termine della devolatilizzazione, è una stima affidabile in caso delle sferette di faggio.

Nonostante i tempi di devolatilizzazione non vincolino in generale i risultati nella zona di devolatilizzazione, cioè la circolazione del letto in condizioni operative garantisca tempi di residenza delle particelle sufficienti, come evidenziato dagli studi sul modello a freddo del reattore e schematizzati in figura (Foscolo et al., 2007), si produce un residuo solido reagente: "char", con diametri iniziali pari a circa 80% del diametro della biomassa vergine.
Le reazioni successive del "char" con agenti gassificanti sono notoriamente più lente di almeno un ordine di grandezza e risentono maggiormente dei limiti del trasporto molecolare all'interno delle particelle, essendo assente il trasporto convettivo dovuto al rilascio dei volatili, con una costante cinetica apparente presumibilmente fortemente dipendente dal diametro istantaneo delle particelle (Jand 1998). La velocità, maggiore, della devolatilizzazione rispetto alla contemporanea velocità di gassificazione del char porta ad un'altra constatazione, confermata dall'evidenza sperimentale: *prove di gassificazione della biomassa, a temperatura controllata, indicano una immancabile quantità di char sempre presente nel letto fluidizzato.*
Il punto è che la dipendenza quasi lineare del tempo caratteristico della devolatilizzazione dal diametro della biomassa e la dipendenza, più forte, del tempo caratteristico della reazione di gassificazione del char dalle sue dimensioni, considerate assieme, permettono di concludere che al crescere della pezzatura della biomassa c'è da aspettarsi un maggiore holdup del char nella prima zona, quella di devolatilizzazione. Con la conseguenza più importante che, a parità di temperatura e di circolazione del solido inerte, ci sarà maggiore apporto netto del char verso la zona della combustione, dove il suo consumo con reazioni a temperature più alte, avviene più velocemente anche se sempre dipendente dal diametro istantaneo delle particelle.

Schema concettuale del reattore con la suddivisione in tre zone specifiche, Implementazione dei tre sub-modelli corrispondenti in chemcad 6.

Una parte degli input di un qualsiasi modello del gassificatore è riservata alle interazioni del processo reale con l'ambiente circostante. Queste interazioni sono espresse in termini di masse e di energia scambiate. Pertanto, sono intrinseci del modello la definizione iniziale delle specie chimiche scambiate (biomassa, char e tar) e le perdite di calore verso esterno. Ciò non significa necessariamente che tali specie non possano essere successivamente modificate, ma la potenzialità del modello si rispecchia nel poter contenere ed estendere con poche complicazioni la trattazione delle specie nuove e/o meno ben definite, come i tar. Infatti, la determinazione delle specie presenti non può avvenire che per via delle misure sperimentali. Analogamente il modello dovrebbe possedere un numero sufficiente di parametri che permettano di caratterizzare diverse condizioni operative del gassificatore. Si possono classificare tali parametri, in base alla fenomenologia dei processi, come parametri chimici, parametri termici, parametri cinetici e parametri fluidodinamici.

Di seguito verrà quindi esaminata la modellizzazione di ciascuna zona con la definizione dei propri rispettivi parametri. La trattazione inizia con la seconda zona, quella di combustione, che si presta ad una trattazione più semplice.

Zona di combustione

Nella seconda zona, si possono assumere come fenomeni principali: la combustione del char, il riscaldamento del letto inerte circolante e lo scarico di una parte del char dal reattore, considerando la geometria del gassificatore. Per descrivere il processo di combustione del char nella seconda zona, essendo generalmente assente l'ossigeno nel gas prodotto (reagente limitante), si utilizza il modello del reattore stechiometrico di chemcad, con la conversione unitaria impostata all'ossigeno alimentato in questa zona ed un carico termico sottratto pari

all'elevata potenza richiesta dalle reazioni di decomposizione della biomassa in condizioni standard. La scelta è giustificata considerando che, affinché il gassificatore operi a regime è necessario mantenere temperature elevate in questa zona e le reazioni di combustione del char ad alte temperature portano sempre al consumo totale di ossigeno in presenza del sufficiente materiale combustibile. Il modello del reattore stechiometrico per la reazione del char con ossigeno permette di utilizzare a pieno l'indipendenza della conversione dalla temperatura, verificata a così alte temperature, permettendo di sottrarre un carico termico desiderato e producendo gli stessi risultati ottenibili dai modelli più onerosi cinetici o di equilibrio.

Reazione:
$C_{14}H_4O + 14.5\ O_2 \rightarrow 14\ CO_2 + 2\ H_2O$
Condizione isobara; carico termico assegnato; conversione ossigeno = 100%

Da notare che, in caso venga alimentata alla zona di combustione, ai fini di maggiore sicurezza e controllo, anche una miscela di vapore d'acqua ed ossigeno, la funzionalità della reazione stechiometrica resta invariata poiché eventuali gas prodotti dalla gassificazione reagirebbero con l'ossigeno ancora prima del solido.

Zona di devolatilizzazione

Nella prima zona, si possono assumere come fenomeni principali: l'alimentazione di biomassa, la sua devolatilizzazione, la gassificazione di una parte del char prodotto e lo scambio termico attraverso la conduzione e la circolazione del letto inerte.
Tra le due reazioni: la devolatilizzazione della biomassa e la gassificazione del char, la reazione principale in termini della quantità e qualità dei prodotti è senz'altro la rapida devolatilizzazione della biomassa. È una trasformazione chimica complessa, spinta dal forte calore fornito ad alta temperatura con grande evoluzione di volumi gassosi. La sua descrizione cinetica dettagliata richiederebbe l'assemblaggio dei modelli di devolatilizzazione di una singola particella, che tengano conto della velocità di propagazione di calore e simultanea reazione al suo interno, con metodi statistici e fluido dinamici. D'altra parte l'assunzione di equilibrio chimico per questa reazione è rischiosa in quanto si ha, oltre alla fase gassosa, la presenza di un solido: biomassa, con proprietà termodinamiche difficili da stimare. Nell'ipotesi di rispettare le regole suggerite per la conduzione del gassificatore in termini delle portate e pezzatura massima di biomassa, i tempi di residenza delle particelle alle comuni temperature operative in questa zona sono sufficienti per poter considerare la devolatilizzazione completa. Pertanto la scelta adeguata di base è ancora il modello del reattore stechiometrico operante a condizioni standard (25°C, 1atm), in cui avviene la decomposizione completa della biomassa come unico reagente.

La scelta di far operare il reattore in condizioni standard è nel voler tenere in conto, più accuratamente possibile, l'elevata quantità di calore richiesto da tali reazioni. La misura più accurata è ottenibile dalla reazione condotta in condizioni standard che utilizza solo il valore misurato del poter calorifico standard della biomassa. I coefficienti stechiometrici di questa reazione possono essere stimati in base ai dati sperimentali di rese in char e volatili. Come evidenziato dalle prove sperimentali la resa dei prodotti, dipende oltre dalla natura chimica della biomassa anche dai fenomeni cinetici che avvengono all'interno di ogni singola particella, e pertanto globalmente dalla pezzatura di biomassa. C'è da aspettarsi che a parità della quantità di biomassa reagita, una sua pezzatura più fina porti ad una maggiore quantità di gas e conseguentemente una minore quantità di char. Poiché le particelle di biomassa presentano una distribuzione di granulometria, la produzione dei gas e del char per un generico lotto dovrebbe essere considerata più precisamente come il valore medio pesato di un insieme di reazioni parallele e competitive. Volendo quindi restare fedeli al calcolo preciso

dei calori di reazione e di non trascurare l'effetto della pezzatura sulla resa dei prodotti di devolatilizzazione, si rappresenta la reazione complessiva di devolatilizzazione per una generica pezzatura, come somma pesata di due reazioni di devolatilizzazione. Una con la resa maggiore in char (26.4% in peso), caratterizzante le pezzature grandi e l'altra con una resa minore (18.8% in peso), caratterizzanti pezzature più piccole. Il range di pezzatura comunemente utilizzata permette di considerare in prima approssimazione, una dipendenza lineare dalla pezzature, dosando con un parametro operativo la quantità di biomassa da inviare ai due corrispondenti reattori stechiometrici, condotti entrambe in condizioni standard.

Sezione di devolatilizzazione con la produzione di solido ***Char***:
A- $C_{415}\,H_{616}\,O_{273} \rightarrow 277\,H_2 + 178\,CO + 40\,CO_2 + H_2O + CH_4 + 14\,\boldsymbol{C_{14}H_4O}$
B- $C_{415}\,H_{616}\,O_{273} \rightarrow 215\,H_2 + 220\,CO + 20\,CO_2 + 3\,H_2O + 35\,CH_4 + 10\,\boldsymbol{C_{14}H_4O}$
Condizioni standard; conversione unitaria di Biomassa.

La non meno importante reazione da non trascurare nella descrizione di questa zona, essendo ad essa legato l'accumulo del char, è la gassificazione di una parte di char prodotto dalla devolatilizzazione. Il poter calorifico di un generico char, ricco in carbonio e contenente idrogeno ed ossigeno, in assenza dei dati sperimentali diretti, è stimabile dalle correlazioni proposte per il carbone in base alla sua composizione elementare.
Essendo la camera di devolatilizzazione capace di scambiare materiale solido attraverso la circolazione del letto con la camera di combustione, si è introdotto come **secondo parametro del modello**, legato sia alla concentrazione del char nella zona di devolatilizzazione che all'intensità di circolazione, la frazione di char che viene trasportata alla zona di combustione. Pertanto, la restante parte di char dovrà subire la completa gassificazione con i reagenti alimentati, per trasformarsi in gas e carbonio sotto forma di nerofumo, prima di poter lasciare la zona di devolatilizzazione. In presenza di incertezze sulle proprietà termochimiche del solido char, si utilizza una reazione di gassificazione che porti alla formazione di componenti gassosi e alla produzione di nerofumo in un reattore adiabatico e stechiometrico, la resa in nerofumo è assunta pari ad un valore ragionevole di circa 10% del char gassificato.
Per comprendere meglio come i due parametri del modello, implementato in chemcad, descrivano l'accumulo del char nella zona di devolatilizzazione, si può ricorrere alle espressioni matematiche di un modello dinamico isotermo equivalente. Dove, l'effetto del primo parametro "pezzatura" è rappresentato dalla funzione $a(R)$, che a parità della biomassa devolatilizzata produce una maggiore quantità di char all'aumentare della pezzature di biomassa; il consumo di char, considerando in eccesso il vapore d'acqua, è rappresentato dal prodotto di una costante cinetica per la superficie totale di char nel letto, mentre il trasporto di char alla zona di combustione è legato alla sua concentrazione ed all'intensità di circolazione e quindi alla differenza di portate del gas nelle due camere attraverso il parametro beta.

$$\frac{dm_c}{dt} = a(R)\cdot \dot{m}_{dev} - k\cdot S_c - \beta\cdot m_c \qquad S_c = V_c\frac{n_p\cdot s_p}{n_p\cdot v_p} = \frac{3m_c}{\rho_c\cdot R} \qquad a(R) = 1-e^{-\alpha\cdot R}$$

$$\frac{dm_c}{dt} = 1-e^{-\alpha\cdot R}\cdot \dot{m}_{dev} - \left(\frac{3k}{\rho\cdot R}+\beta\right)\cdot m_c = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{m_c}{\dot{m}_{dev}} = \frac{1-e^{-\alpha\cdot R}}{\dfrac{3k}{\rho\cdot R}+\beta}$$

Raggiunto lo stato stazionario, essendo alfa e beta variabili definite positive, si vede chiaramente che al crescere del raggio R, al numeratore la frazione di char prodotto tende a raggiungere il valore unitario per particelle infinitamente grandi, mentre al denominatore la cinetica del suo consumo tende a zero, e complessivamente aumenta la quantità di char nella zona di devolatilizzazione, e viceversa.

Inoltre, come conseguenza sul piano termico, si osserva un leggero abbassamento delle temperature, avendo scelto le due reazioni di devolatilizzazione di base con calori standard di reazione simili, il maggiore accumulo di char fa si che ne venga inviata una quantità maggiore al combustore che non può essere bruciato per mancanza di ossigeno, e quindi aumenta la quantità di char scaricato dal combustore, esportando insieme il suo calore sensibile, e di quello ricircolato e avviato alla reazione di gassificazione endotermica nella zona di devolatilizzazione. A sua volta la diminuzione delle temperature fa sì che si produca maggiore tar.
È interessante notare invece l'effetto inverso del secondo parametro del modello: intensità di circolazione beta; in questo caso un aumento del trasporto di char verso la zona di combustione porta ad un aumento di temperature, riducendo l'entità delle reazioni di gassificazione del char nella zona di devolatilizzazione, e scaricandone una quantità maggiore non reagita dal reattore. Entrambi gli effetti sono considerati nell'analisi di sensitività parametrica del modello.

Resta da tenere in conto l'effetto della temperatura conseguente allo scambio termico con la zona di combustione sulla composizione del prodotto principale gassoso. Pertanto, i prodotti della gassificazione dopo essere stati mescolati con quelli della devolatilizzazione, sono fatti reagire in un reattore di equilibrio adiabatico dedicato alla reazione di water gas shift.

Parte del char che gassifica:
$C_{14}H_4O + 10\ H_2O \rightarrow 10\ H_2 + 9\ CO + CO_2 + 2\ CH_4 + 2\ C$
Condizione isobara e adiabatica; conversione Char = 100%
Reazione di water shift (via equilibrio):
$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$

A questo punto la temperatura nella zona di devolatilizzazione è calcolata dall'apporto dell'energia sotto forma di calore di reazione standard per la completa devolatilizzazione della biomassa in condizioni standard al netto del calore di formazione standard di una parte del char uscente verso la zona di combustione, più calori sensibili provenienti da agenti gassificanti e biomassa, alimentati in questa zona, e dal consumo di energia sotto forma di calore di reazione per la completa gassificazione della restante parte di char e calore di reazione per portare all'equilibrio la reazione di water gas shift, che determinano la composizione totale del gas nella zona di devolatilizzazione.
Manca però lo scambio di calore tra le due zone, dovuto alla conduzione attraverso il setto divisore ed alla circolazione di una parte del letto fluidizzato. Trattandosi di calore scambiato per mescolamento del letto inerte e conduzione, è da considerarsi ovviamente funzione della differenza di temperatura tra le due zone stesse. Mettendo in contatto le due correnti in uno scambiatore virtuale equicorrente, è possibile disporre di un altro parametro legato al fenomeno di scambio di calore ed ai suoi tempi caratteristici; per esempio si può decidere il salto motore minimo raggiungibile, che rispecchia quindi la differenza di temperatura minima tra i due letti e la capacità massima di trasporto di calore da parte del letto fluidizzato a circolazione costante.
Fissando quindi, come terzo parametro il Pinch minimo, ovvero l'approccio minimo dei profili di temperatura nello scambiatore è possibile valutare le temperature nelle due zone di combustione e di devolatilizzazione. Da ultimo, va notato che variata la temperatura nella zona di devolatilizzazione, a causa dello scambio di calore con la zona di combustione, la composizione del gas non verifica più la condizione di equilibrio relativa al water gas shift, quindi, è necessario apportare una correzione alle concentrazioni e alle temperature calcolate che sono da considerarsi di prima approssimazione.
È necessario imporre un calcolo iterativo per trovare la composizione e le temperature corrette nelle due zone, intimamente collegate. Come parametro di iterazione, si sceglie la temperatura

di approccio all'equilibrio che permette di anticipare l'aumento di temperatura a causa dello scambio termico e di calcolare la reazione all'equilibrio ad una temperatura a priori opportunamente scelta. Si farà variare la temperatura di approccio all'equilibrio nel reattore adiabatico di water gas shift, compito svolto in modalità feedback da un apposito controllore, fintanto che il gas a valle dello scambiatore, dopo aver ricevuto calore dalla zona di combustione, non verifichi la composizione di equilibrio per la reazione di water gas shift.
Si vede bene come questa reazione, attraverso la dipendenza della sua costante di equilibrio dalla temperatura e la sua tonalità termica, leghi la composizione del gas nella zona di devolatilizzazione con l'apporto di energia da parte della zona di combustione attraverso uno scambiatore di calore che simula la circolazione di una parte del letto fluidizzato e la conduzione di calore tra di essi. Come si è visto, anche la pezzatura della biomassa, incidendo sulla quantità di char presente nel gassificatore, a sua volta incide sulle temperature e permette di realizzare il legame tra la pezzatura della biomassa, le temperature nei due letti, la composizione del gas e la quantità di char non combusto scaricato dalla zona di combustione.

In breve, in presenza di grande quantità di volatili prodotti dalla devolatilizzazione e del vapore alimentato, è prudente non trascurare la possibilità di avere reazioni con tonalità termiche apprezzabili, spinte dalla loro lontananza dall'equilibrio. È stato quindi imposto al gas uscente dalla zona di devolatilizzazione di soddisfare sempre l'equilibrio della reazione di water gas shift in un reattore di equilibrio condotto in modalità adiabatica. Quantità di calore sensibile, scambiato sia attraverso la circolazione del letto inerte che per conduzione, portano ad una temperatura a priori incognita della zona di devolatilizzazione ma che è stata individuata attraverso lo strumento dell' approccio all'equilibrio.

E' estremamente difficile misurare la composizione del gas uscente dalla zona di devolatilizzazione, ma è disponibile e possibile la misura della temperatura locale: nel modello delle reazioni per la zona di devolatilizzazione oltre ai reattori per la decomposizione di biomassa è stato inserito un separatore interno di char che ne invia una parte, in base all'intensità di circolazione, alla gassificazione in un secondo reattore adiabatico e stechiometrico per la sua conversione totale in gas e nerofumo. L'aggiunta di un modello che simuli adeguatamente il trasferimento di calore che avviene dalla zona di combustione alla zona di devolatilizzazione mediante la circolazione del letto fluidizzato del solido inerte, completa la descrizione delle due zone, con la connessione termica aggiunta alla conservazione della materia.
Il trasferimento del calore che avviene tra le due zone è dovuto, oltre che alla conduzione, al mescolamento di due letti fluidizzati a diverse temperature. Pertanto, per simulare il meccanismo del trasferimento di calore, si ricorre al modello dello scambiatore tubolare in equicorrente. Per calcolare le temperature rappresentative nelle due zone, i prodotti della zona di combustione verranno messi in contatto termico indiretto coi prodotti della zona di devolatilizzazione in uno scambiatore equicorrente, come già accennato, prima di essere inviati alla terza zona: il "freeboard". **Il terzo parametro** del modello che rappresenta l'efficienza del processo di scambio termico tra le due zone è il salto minimo di temperatura raggiungibile nello scambiatore. Valore impostato a 70°C che rappresenta la differenza massima di temperatura tra i due letti tollerata grazie alla buona circolazione del materiale solido. Stime dei valori più accurati possono ottenersi utilizzando modelli fluidodinamici a parametri distribuiti o ricorrendo alle campagne esperimentali.

Zona di freeboard

Nella terza zona, si possono assumere come fenomeni e parametri principali: le perdite di calore verso esterno, il mescolamento delle due correnti entranti dalle zone di combustione e

di devolatilizzazione, ciascuna con la propria portata, la composizione e la temperatura, nonché la corrente uscente di tutto il materiale, in forma di gas, tar e di nerofumo.
La terza zona, posizionata in testa al reattore, riceve correnti da entrambe le zone sottostanti, avendo un grande volume vuoto, occupato dalla fase gassosa ad alta temperatura. Il freeboard durante le prove ha sempre registrato **temperature più elevate** rispetto alle due zone sottostanti. In questa zona, ricca di vari componenti e tempi di residenza non trascurabili, possono avvenire diversi fenomeni: scambio termico, dispersione, mescolamento, segregazione e reazioni secondarie. Tutta l'alimentazione, meno parte di char residuo e ceneri scaricati dalla zona di combustione, raggiunge questa zona ed i prodotti e reagenti provenienti dalle due zone sottostanti possono dar luogo a fenomeni aventi tempi caratteristici minori rispetto ai tempi di residenza in questa zona. Possono avvenire reazioni secondarie tra cui cracking, reforming, consumo o formazione dei nuovi composti.

La possibilità di avere serie di reazioni multiple ciascuna con la propria cinetica, suggerisce uno scenario alquanto complesso da poter simulare con pochi parametri. L'utilizzo dei modelli generalizzati di equilibrio come la minimizzazione di Gibbs presumono il raggiungimento dell'equilibrio indifferentemente dalle reazioni indipendenti considerate, rendendo fortemente limitato il loro utilizzo e poco attendibili le loro conclusioni; d'altra parte la presenza, provata sperimentalmente, di metano e delle famiglie di sostanze *pesanti* con elevata energia libera di formazione, e pertanto sfavorite sul piano termodinamico ad alta temperatura, fa pensare alla forte incidenza di fenomeni cinetici "**selettivi"** che trovano conferma nelle composizioni diversificate del gas misurate sul campo, e solitamente abbastanza lontani dalle composizioni di equilibrio termodinamico, in particolare in assenza di materiali catalitici.

Per costruire un modello del freeboard che operi in maniera selettiva, ma funzionale e semplice, resta pertanto indispensabile introdurre un ***reattore cinetico*** a tino continuo che possa contenere progressivamente tutte le reazioni parallele di formazione di nuove specie, ogni qualvolta ci sia evidenza sperimentale della loro presenza. Si possono quindi assumere inizialmente e verificare successivamente i parametri cinetici con dati sperimentali e misure accurate di composizioni sul campo.

Il reattore cinetico attualmente presente all'interno dello schema di simulazione ha il compito di formare, oltre al metano, naftalene, toluene e fenolo, ma con possibilità di inserire un qualsiasi numero e tipo di altre specie, una volta nota la composizione del tar. Il modello del reattore cinetico è CSTR del chemcad in modalità di calcolo conversione, per cui a partire dal volume del reattore, considerato come una frazione del volume totale del freebord, e con una potenza termica assegnata, pari ad una frazione delle perdite di calore totali dell'intero freeboard, sono calcolate le conversioni delle specie reagenti. La legge cinetica delle reazioni di formazione, per maggiore semplicità è di tipo Arrhenius con l'ordine zero. La stechiometria ed il valore delle costanti cinetiche attualmente inseriti sono i seguenti:

Formazione di tar all'interno del freeboard	A . secondi . 10^{-9}	E/R
$10\ C + 4\ H_2 \rightarrow C_{10}H_8$	3.1	-8527.3
$7\ C + 4\ H_2 \rightarrow C_7H_8$	3.2	-8443.1
$7\ C + 3\ H_2O \rightarrow C_6H_6O + CO_2$	3.1	-8635.5
$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$	0.033	-10163

Condizione isobara e isoterma, volume e carico termico assegnati.

Tra i quattro componenti gassosi sempre presenti nel sistema: H_2, CO, CO_2, H_2O è possibile avere una sola reazione indipendente, per esempio la reazione di water gas shift, per coprire il range delle composizioni possibili. D'altra parte, la produzione selettiva di metano e

dei tar permette di completare lo spazio delle composizioni aggiungendo per ogni specie nuova una reazione indipendente. Pertanto, assumendo la formazione in regime cinetico per il metano e per i vari composti organici superiori, la superficie delle possibili composizioni resta determinata fissando l'approccio all'equilibrio della reazione di water gas shift prima dell'uscita dal freeboard.

Quindi, la modellizzazione del freeboard si completa inserendo a valle del reattore cinetico, per la formazione delle specie pesanti riscontrate, il reattore di equilibrio di shift-vapore d'acqua di chemcad. Tale reattore permette di portare all'equilibrio, con un approccio fissato, la miscela di syngas senza metano o facilmente includere anche l'equilibrio del metano nel caso di voler verificare l'efficienza della presenza dei materiali catalitici per la sua conversione.

In principio è possibile utilizzare tutte le specie gassose presenti nel freeboard per la formazione dei tar, ma risulta conveniente utilizzare il nerofumo e vapore d'acqua e specie gassose presenti in maggiore quantità, in modo da formare un legame tra le specie pesanti.

Grazie alla definizione di tre zone distinte nel gassificatore, ciascuna con la propria temperatura, le perdite di calore verso l'esterno possono essere incluse in maniera distribuita e più efficiente, utilizzando, per ciascuna zona, coefficienti globali di scambio e corrispondenti salti di temperatura locali con l'ambiente, lavoro che può essere considerato tra i perfezionamenti futuri del modello. Per ora le potenze termiche perse sono confinate alla zona di freeboard, considerata a temperatura più alta ed avente una superficie di scambio maggiore; in modo da non rendere più complesse le due zone sottostanti e mantenere semplici le convergenze richieste dai calcoli iterativi. L'insieme del reattore cinetico e quello di equilibrio dovranno pertanto condividere le perdite di calore verso esterno. Nel modello è possibile attraverso un parametro decidere la suddivisione del calore totale perso (per ora pari ad una frazione del poter calorifico della biomassa).

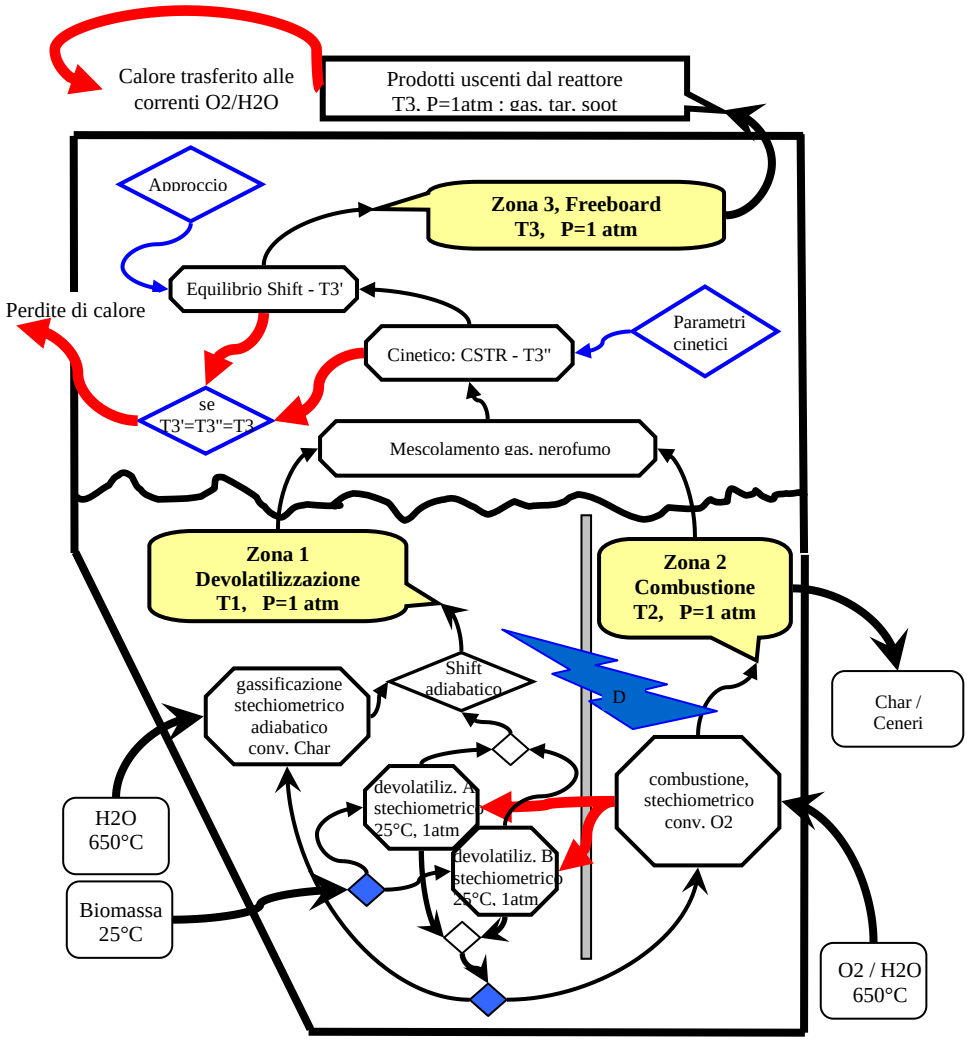
Di fatto, una suddivisione arbitraria del calore perso tra i due reattori produrrà una non uniformità della temperatura nel freeboard, conseguentemente al non raggiungimento del perfetto mescolamento nella fase gassosa. Avendo utilizzato, nel modello del freeboard, un reattore a mescolamento perfetto ed un reattore di equilibrio di fatto internamente omogeneo ed uniforme, è possibile ottenere una maggiore semplificazione imponendo l'uniformità della temperatura al freeboard. Tale uniformità è ottenibile attraverso un preciso valore del parametro che rappresenta la suddivisione del carico termico tra i due reattori.

La suddetta semplificazione, introdotta nel modello, semplifica la ricerca di parametri cinetici in base ai dati sperimentali. La condizione di uniformità di temperatura si ottiene attraverso l'inserimento di due controllori che permettono di cercare il valore della temperatura uniforme, incognita, nel freeboard, compatibile con la condizione della perdita di calore totale del gassificatore verso l'esterno. Il bilancio termico complessivo del gassificatore, includendo il preriscaldamento delle correnti di alimentazione, vapore ed ossigeno a spese del gas uscente, stabilisce in definitiva le temperature in gioco nelle tre zone del gassificatore.

Merita osservare che la formazione delle sostanze *instabili* ad alte temperature è ovviamente un processo virtuale. Le reazioni cinetiche hanno valenza modellistica e non fisica. La legge cinetica di tali reazioni è anche essa virtuale e frutto della validazione del modello. Questi vanno considerati come strumenti matematici disponibili, flessibili ed estendibili per la descrizione dei fenomeni complessi di produzione di tutto lo spettro di sostanze non ben definite, chiamate "tar", in funzione della temperatura e dei tempi di residenza.

Le reazioni di formazione in prima approssimazione possono utilizzare leggi cinetiche tradizionali a partire dall'ordine zero a quelle successive. Essendo reattori di formazione tar, per poter descrivere il noto trend della diminuzione dei tar all'aumentare della temperatura nel freeboard, dovranno essere caratterizzati da energie di attivazione virtuali negative, mantenendo la stesura del modello semplice e funzionale. Basteranno quindi almeno due serie di dati sperimentali a temperature diverse per poter determinare i parametri cinetici e rendere il modello predittivo per i processi di gassificazione nello stesso reattore.

Merita notare che l'introduzione delle leggi cinetiche di ordine superiore nella formazione di tar e metano permette di ampliare il campo di applicazione del modello dalla gassificazione atmosferica agli studi sui processi di gassificazione in pressione. Per maggiore chiarezza, in figura vengono schematizzati tutti i sub-modelli costituenti il modello concettuale e le loro connessioni concettuali. I tre parametri principali del modello: due divisori ed un salto termico minimo, sono indicati dal riempimento in azzurro a cui si devono aggiungere il set di parametri cinetici e il grado di approccio per la reazione di water gas shift.



Una soluzione apparentemente interessante, ma alquanto poco conveniente, per evitare di ricorrere ai reattori cinetici di formazione (reazioni di formazione), è quella di sostituirli con reattori cinetici di consumo tar con energie di attivazione positive che ancora conservano la

capacità di fare previsioni in termini di temperature e tempi di residenza, ma ciò richiede di includere la formazione dei tar nelle zone di devolatilizzazione e/o di combustione nei reattori stechiometrici di decomposizione biomassa e/o di gassificazione char oppure direttamente nel freeboard. Tale soluzione è sempre realizzabile grazie alla struttura modulare del modello, ma rende il modello rigido e vincolato ad avere un numero limitato di specie rappresentative del tar, con ciascuna loro produzione iniziale a priori fissata. Successivamente tali specie dovranno attraversare inalterate eventuali reattori di equilibrio e comunque convertirsi nei reattori cinetici dedicati nel freeboard.
La modellizzazione dello scambio termico effettuata in termini di salto minimo della temperatura può, come già accennato, ottenere la sua verifica e una valutazione del suo grado di approssimazione, dalla costruzione di un modello cinetico e fluido dinamico a parametri distribuiti, in regime stazionario, del letto fluidizzato circolante che tenga in conto dell'inerzia termica della sabbia, della geometria del gassificatore e dell'entità della circolazione.

PARTE B

Simulazione del modello di gassificazione in Chemcad;
Effetto della variazione dei parametri, Studi di processo.

Validazione del modello di gassificazione

Definizione di una configurazione di base

Per lo svolgimento delle simulazioni è conveniente definire e partire da una configurazione di base, rispetto alla quale testare la sensitività parametrica del modello rispetto a ciascun parametro, cercando di darne un'interpretazione fisica. Successivamente, si possono modificare alcune delle variabili operative di processo confrontando i risultati del modello con i dati sperimentali e l'esperienza pregressa. Per la definizione della configurazione di base sono state fissati valori delle variabili e dei parametri del modello riportati nella tabella 1.

Presentazione dei risultati al variare dei singoli parametri o variabili di processo

I risultati di ciascuna simulazione sono riportati nelle corrispondenti figure, ordinate da sinistra a destra, per indicare gli andamenti rispettivamente:

- delle temperature nelle tre zone, fig. 1
- della quantità del char residuo allo scarico per kg biomassa daf, fig. 2
- della portata del gas per kg biomassa daf, su base secca ed umida fig. 3
- dell'efficienza chimica della gassificazione (cold gas efficiency) fig. 4
- della composizione del gas su base secca, fig. 5
- del contenuto totale dei tar in grammi per kg di dry syngas fig. 6

Studio della sensitività parametrica del modello

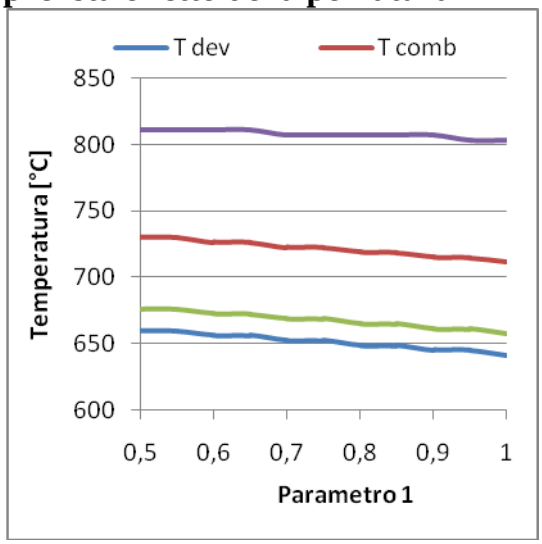
I parametri del modello sono stati variati secondo l'elenco riportato di seguito:

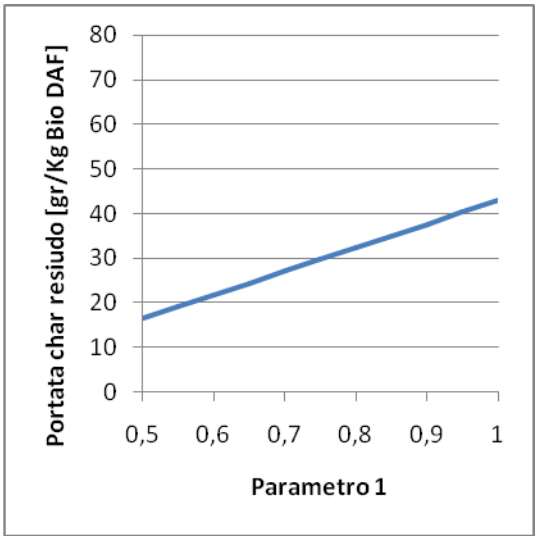
- Parametro 1: Rapporto ponderale di Biomassa daf inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa daf totale alimentata,
- Parametro 2: Rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione,
- Parametro 3: Differenza di temperatura tra le due camere (rappresentata dal salto di temperatura minimo imposto nello scambiatore equicorrente 22)
- Parametro 4: Uniformità di temperatura e suddivisione della potenza termica tra il reattore cinetico e quello di equilibrio nel freeboard,
- Parametro 5: Approccio nel reattore di equilibrio water gas shift posizionato nel freeboard.

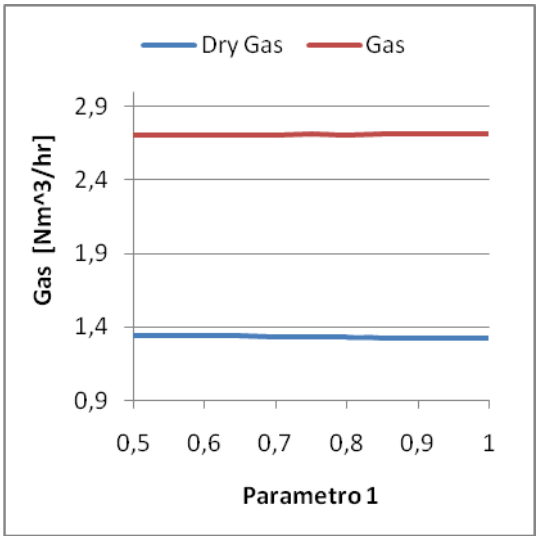
Tabella 1 - Valori delle variabili operativi e dei parametri del modello nella configurazione di base.

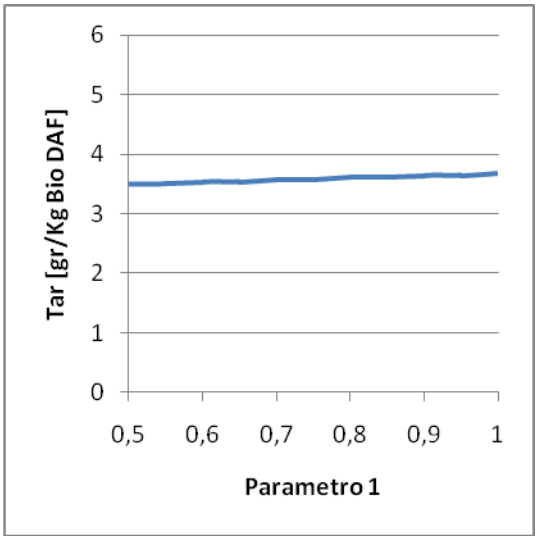
Parametro	Valore	Unità di misura	Interpretazione fisica
1	0,8	$Kg_{Biomassa\ daf}/Kg_{Biomassa\ daf\ totale}$	Pezzatura
2	0,7	$Kg_{Char}/Kg_{Char\ totale}$	Intensità di circolazione
3	70	Δ°C	Efficienza di scambio termico tra le camere
4	auto		Uniformità di temperatura nel freeboard
5	20	Δ°C	Approccio al reattore water gas shift
Variabili di processo	**Valore**	**Unità di misura**	
1	0,35	$Kg_{O2}/Kg_{Biomassa\ daf}$	
2	1,1	$Kg_{H2O}/Kg_{Biomassa\ daf}$	
3	0,3	MJ/hr	

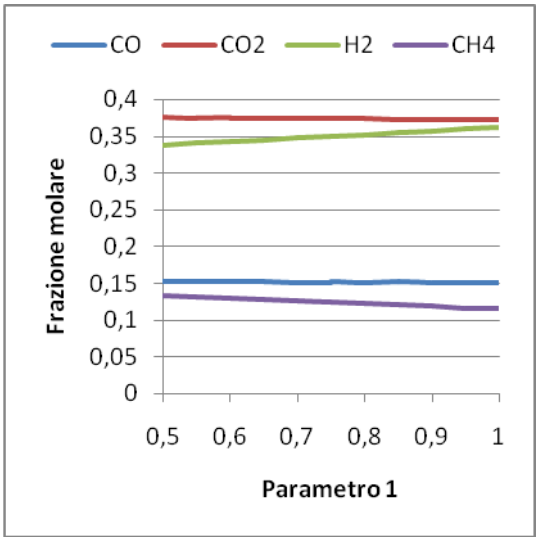
Parametro 1:
Effetto del rapporto ponderale di Biomassa daf inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa daf totale alimentata, Parametro 1 che rapprensta effetto della pezzatura

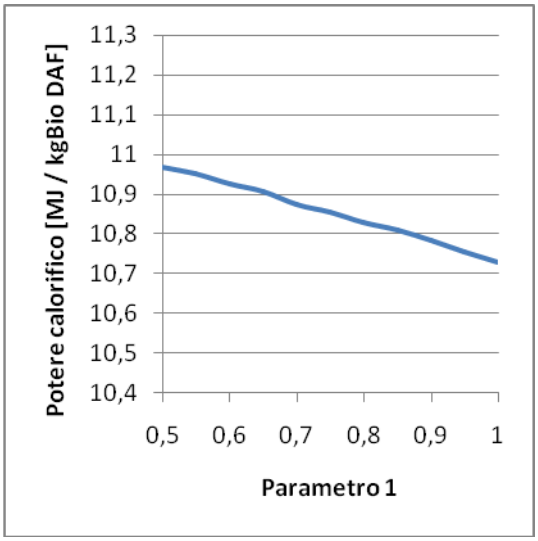






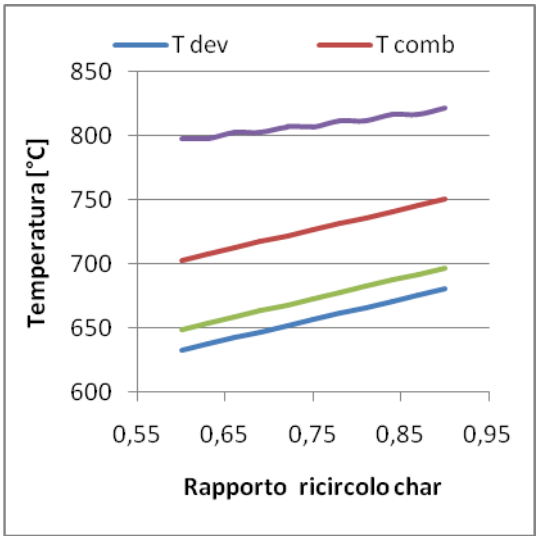


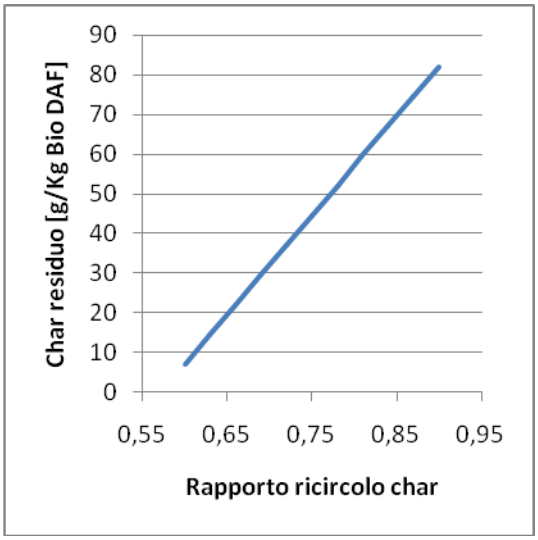


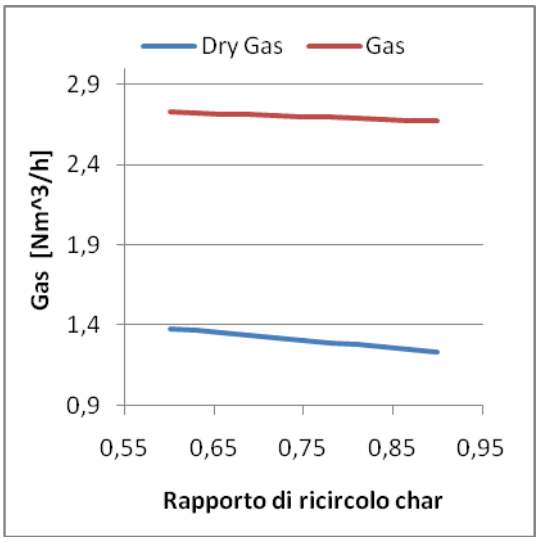


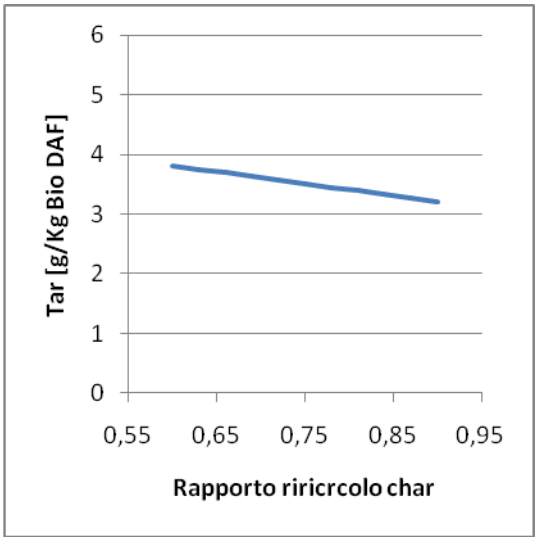
Parametro 2:

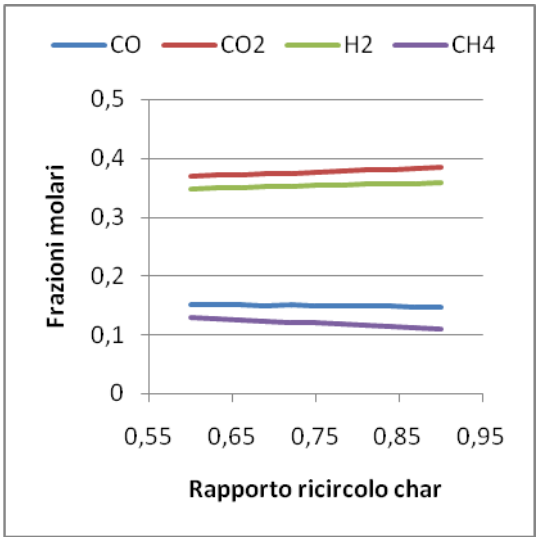
Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione, che rappresenta l'intensità di circolazione.

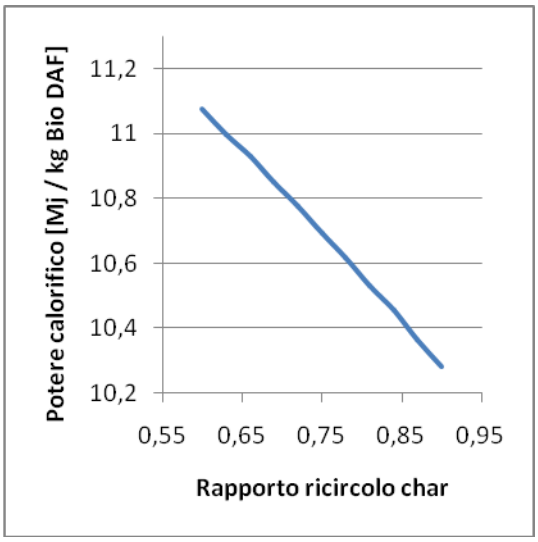






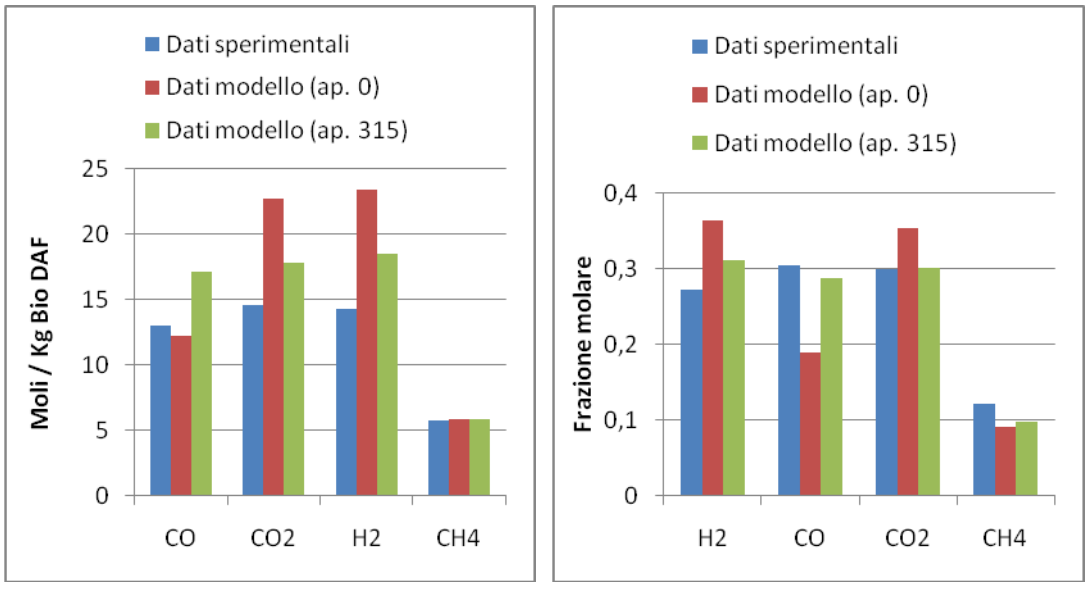






Parametro 5:
Effetto dell'approccio nel reattore di equilibrio water gas shift nel freeboard.

E' stata effettuata una simulazione per valutare l'effetto del parametro "approach" e cercare di riprendere la composizione del dry gas riportata nel seguente lavoro dell'Enea: "Syngas Production of Oxigen-Steam Biomass Gasification In a Fluidized Bed Gasifier With Two Interconnected Chambers".
Sono stati utilizzate la temperatura nel freeboard riportata nel lavoro, la stessa composizione per la biomassa e le stesse portate degli agenti gassificanti vapore d'acqua ed ossigeno espresse relativamente dai rapporti steam/biomass e equivalence ratio.
Non è stato possibile definire chiaramente la quantità di vapore alimentata in quanto il lavoro non specifica se si tratta di biomassa tal quale, dry o daf.
Di fatto, utilizzando il rapporto su base daf il bilancio degli elementi non può essere soddisfatto; ciò è naturalmente attribuibile alla composizione del gas ottenuta per misura diretta, pertanto soggetta ad inevitabili errori sperimentali. In particolare, riducendo il valore dell'ossigeno del 10% si riesce a chiudere soddisfacentemente il bilancio elementale di tutti i componenti, pertanto è possibile eseguire una simulazione rigorosa in chemcad utilizzando questo nuovo valore di portata.
Dai risultati della simulazione si ottengono in corrispondenza della temperatura del freeboard riportata nel lavoro ed impostata al modello, delle perdite di calore pari al 4,5% del potere calorifico della biomassa daf alimentata.
Variando l'approach nel reattore di equilibrio a parità della temperatura del freeboard sono state calcolate le composizioni del dry gas e riportate per confronto nelle figure seguenti.

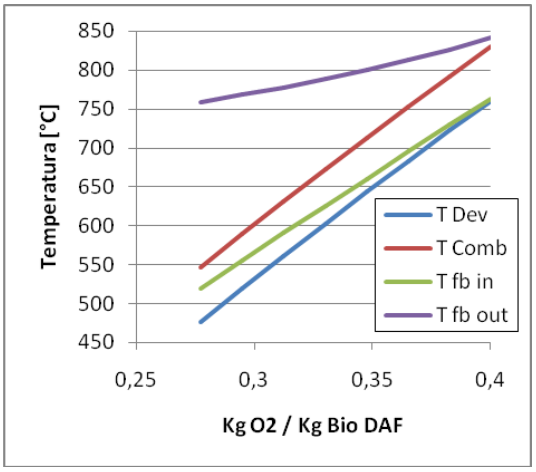


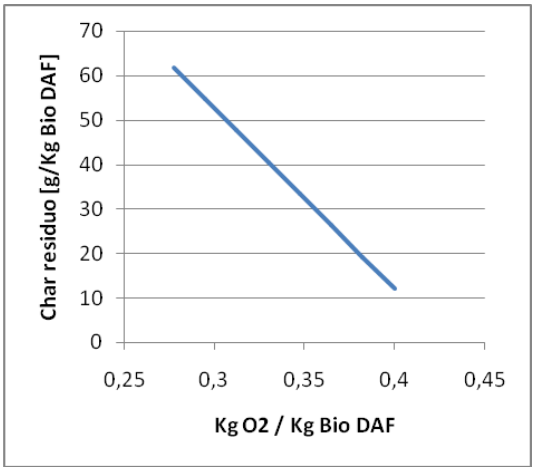
Elevati valori del grado di approccio sono indice della lontananza della composizione sperimentale dalle condizioni di equilibrio.

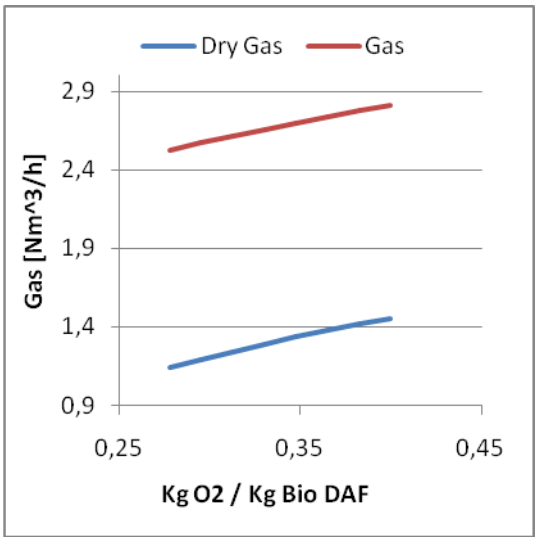
Utilizzo del modello, al fine di simulare gli effetti delle variabili operative su di un processo di gassificazione

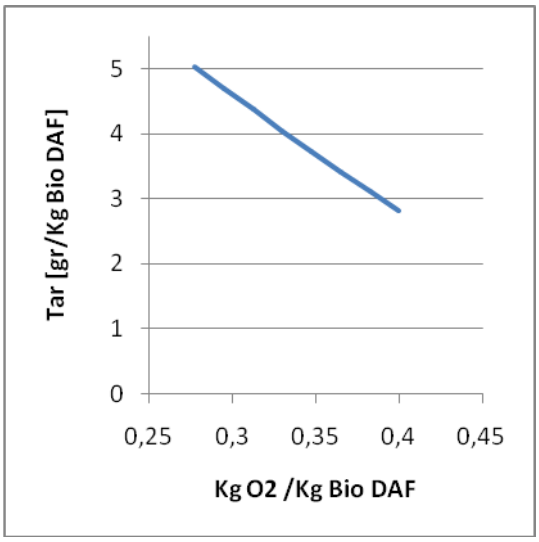
- Simulazione 1: Rapporto ponderale di ossigeno/biomassa daf,
- Simulazione 2: Rapporto ponderale di vapore d'acqua/biomassa daf,
- Simulazione 3: Potenza termica persa dal gassificatore
- Simulazione 4: Rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua /biomassa daf,

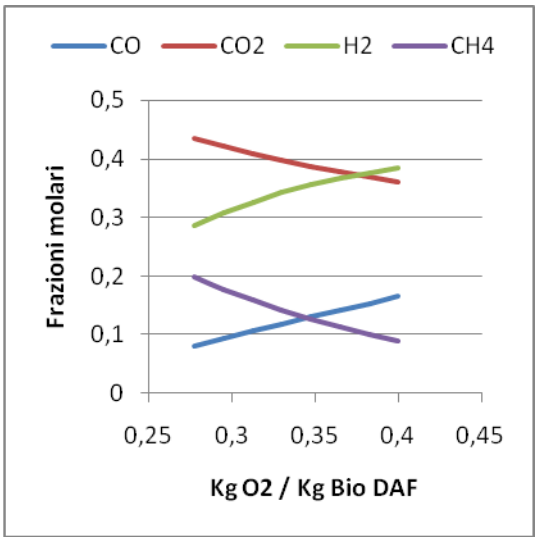
Simulazione 1:
Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf

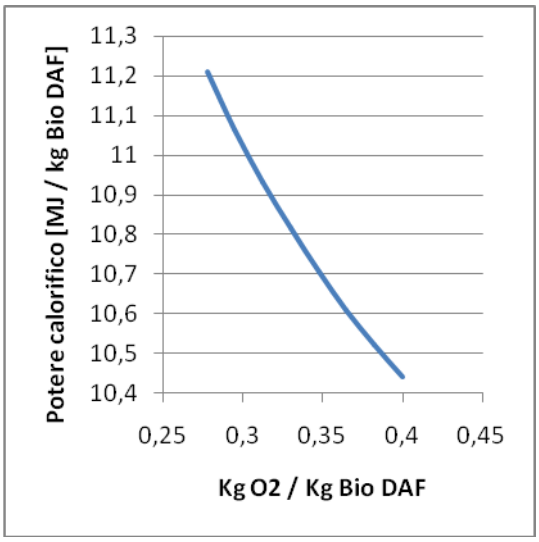




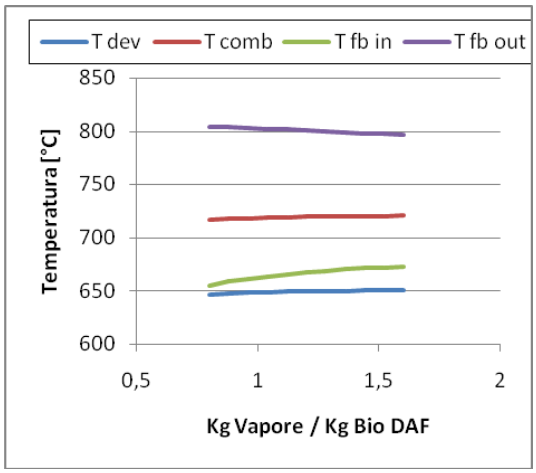


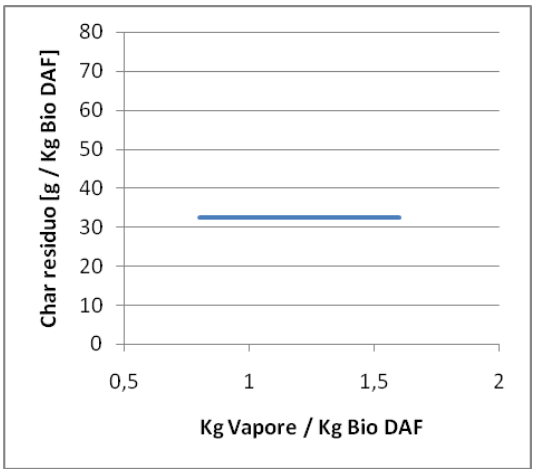


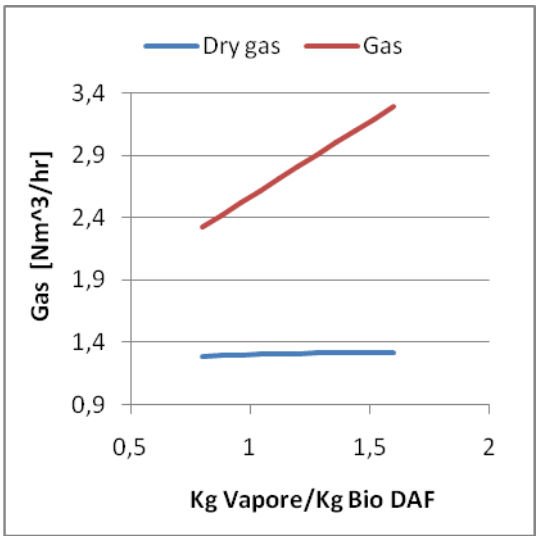


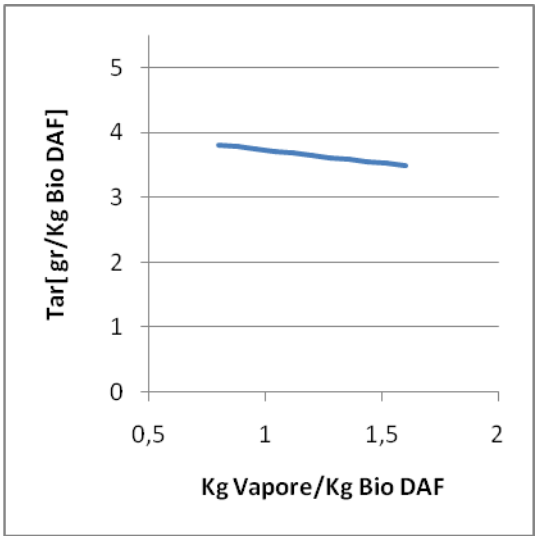


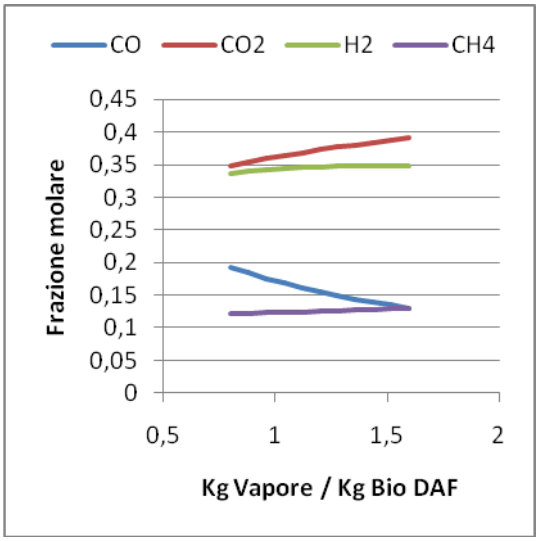
Simulazione 2:
Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf

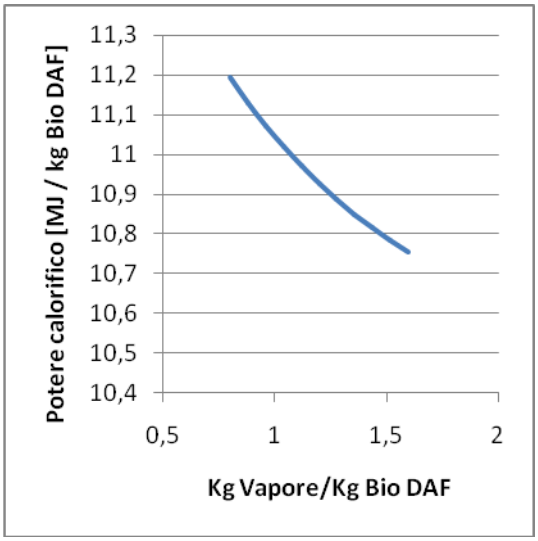




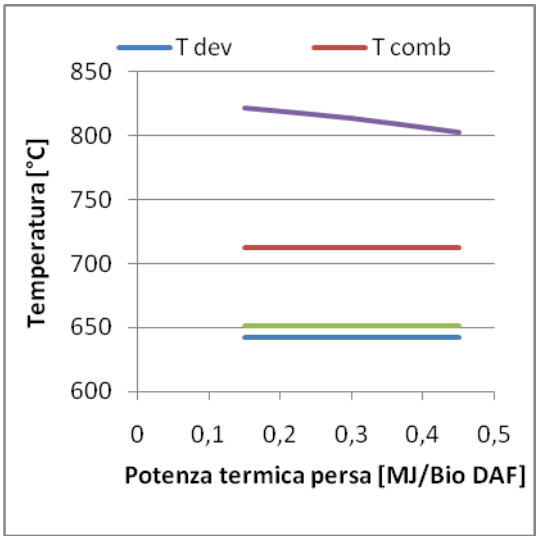


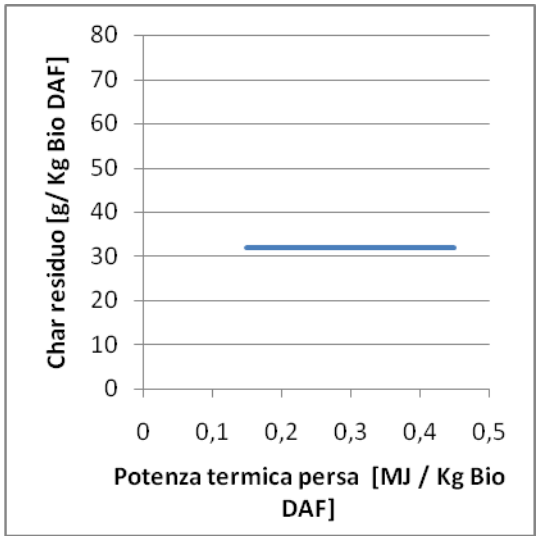


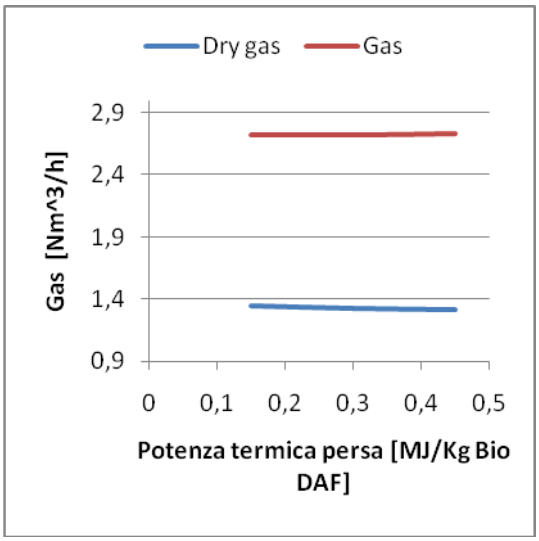


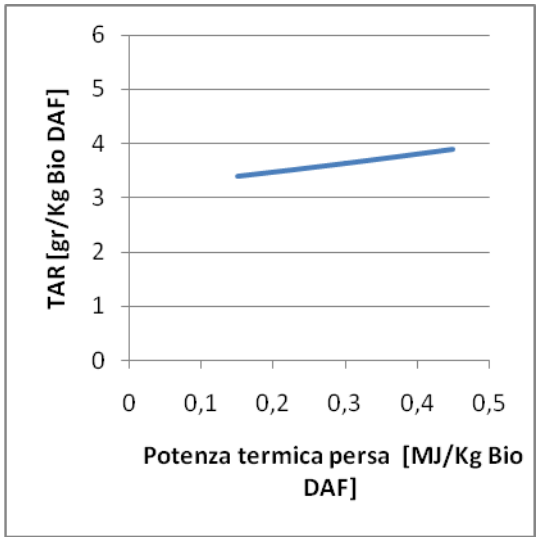


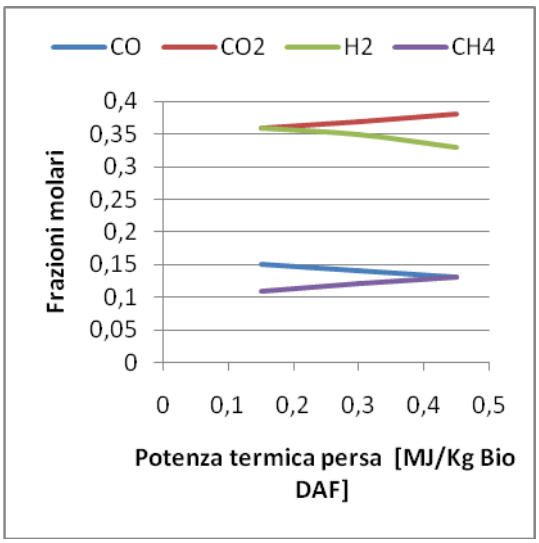
Simulazione 3:
Effetto della potenza termica persa dal gassificatore

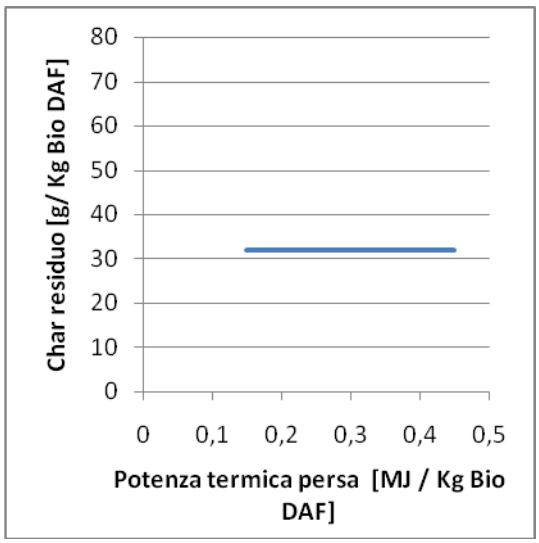




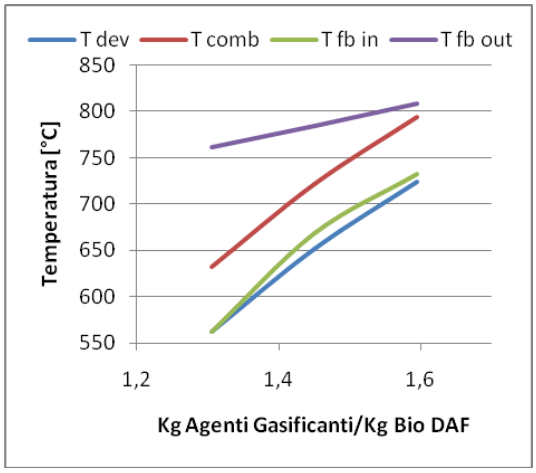


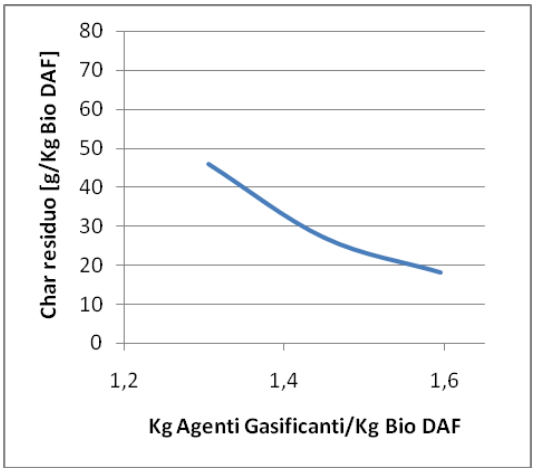


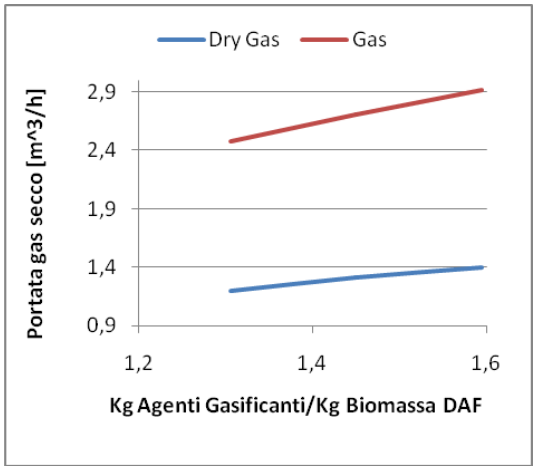


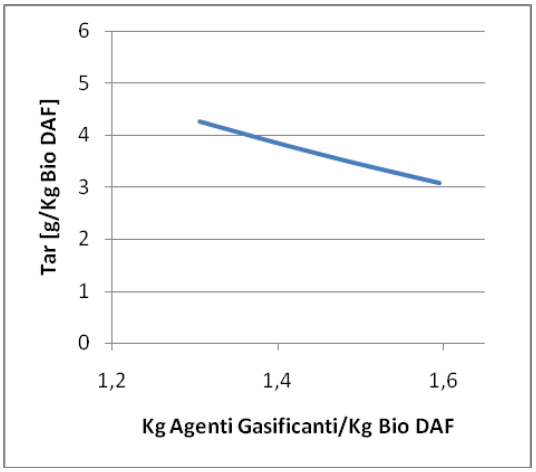


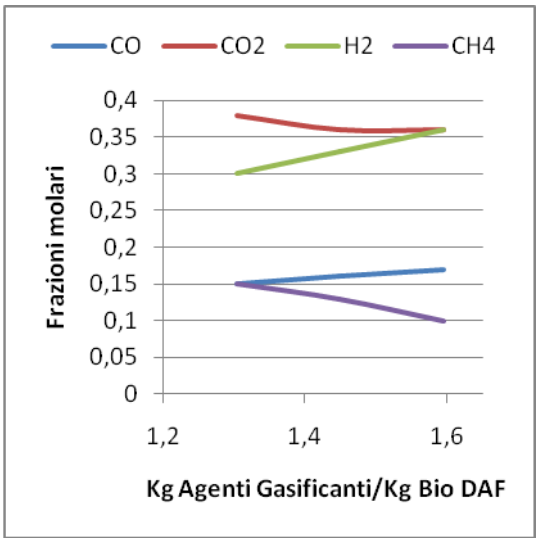
Simulazione 4:
Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf

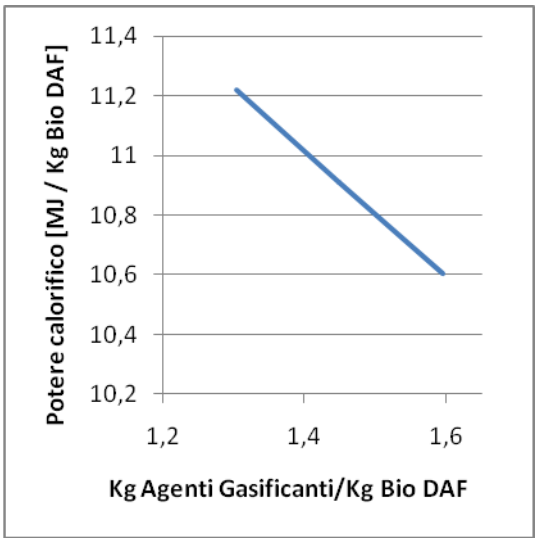












Ottimizzazione: effetto della variazione combinata dei parametri

Nei precedenti paragrafi sono stati analizzati gli effetti dei parametri e variabili di processo ciascuno variato singolarmente per esaltare il loro effetto. Ma è necessario considerare che nella conduzione di un gassificatore in esercizio, in realtà l'operatore ha a disposizione l'utilizzo di un numero limitato delle variabili manipolate del processo.

Per esempio, in primo luogo, durante l'esercizio del gassificatore, si potranno variare la portata della biomassa oppure, quelle degli agenti gassificanti. Mentre in secondo luogo, si potrà modificare l'altezza o la posizione del setto divisore o il lotto di biomassa (pezzatura diversa).

Per simulare in maniera coerente i suddetti casi è necessario fornire indicazioni generali da seguire per poter utilizzare al meglio il modello di simulazione in chemcad. Infatti è naturale che la variazione di una variabile di processo, per esempio la portata di agente gassificante in camera veloce, si traduca al livello del modello in aumento della variabile di input al modello come portata di ossigeno ed acqua ma anche in un aumento del parametro del modello rappresentante l'intensità di circolazione. Mentre se vengono aumentati proporzionalmente i reagenti nelle due camere, allora tale parametro potrebbe restare costante.

Invece, una modifica della posizione del setto divisore, può essere simulata variando l'intensità di circolazione: un suo innalzamento richiede maggiore attenzione, in questo caso le simulazioni possono essere fatte imponendo una limitata variazione del hold-up durante la simulazione.

La strategia generale è quindi basata sul non trascurare la variazione simultanea dei parametri ma cercare una loro combinazione ottimale per descrivere l'effetto delle variazioni reali delle variabili operative eseguite sul gassificatore. In altre parole, avendo deciso il numero di parametri e variabili influenzati da cambiamenti apportati nella conduzione del processo reale, passaggio al quanto delicato, è consigliabile ricorrere all'ottimizzazione parametrica, funzione implementata nel chemcad per cercare la combinazione ottimale per descrivere gli effetti osservati e poter quindi valutare più realisticamente la potenzialità ed il grado di elasticità del modello implementato.

Conclusioni

È stato realizzato un nuovo modello del gassificatore a letto interconnesso circolante in simulatore di processo chemcad.
L'obiettivo ambizioso di superare i maggiori limiti intrinseci del modello semi-empirico sviluppato in passato, di sotto elencati, è stato raggiunto, compatibilmente con le capacità e i limiti intrinseci del simulatore chemcad:

- rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre che dalle portate degli agenti gassificanti,
- l'approccio all'equilibrio della composizione del syngas dipendente dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore,
- collegamento diretto del modello con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante,
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata,
- considerazione del *char* come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro,
- considerazione dei tar, per includere senza limiti le specie desiderate con rese indipendenti e non più limitate ad una singola specie chiave: naftalene.

Le basi fondamentali del modello sviluppato poggiano su un numero ristretto di parametri, pari a quattro, cercando di riprendere tutti i processi fondamentali che avvengono all'interno del gassificatore; è stata privilegiata una modellizzazione modulare, suddividendo in un numero minimo di tre zone il gassificatore, tale da permettere una loro ottimizzazione indipendente. Sono stati utilizzati, in linea con la geometria del gassificatore, strumenti termodinamici e cinetici, nonché di calcolo numerico implementati tutti nel simulatore chemcad. I risultati dello studio parametrico e delle simulazioni sono alquanto soddisfacenti, considerando le risorse numeriche utilizzate, e dimostrano la potenzialità e l'elasticità introdotte nel modello. Ovviamente l'utilizzo del modello è orientato al personale dedicato alla ricerca con conoscenze basilari del processo.

Calcoli preliminari e schema di processo in Chemcad

Per quanto riguarda la Biomassa e le portate di alimentazione si prende a riferimento il lavoro presentato alla conferenza 16th European Biomass Conference.

Definizione della biomassa e char come *pseudo-componenti* ,proprietà termiche e reazioni principali:

Calcolo della formula bruta in base all'analisi elementale $C_{415}\ H_{616}\ O_{273}$ (9973.33 gm/mole) (per ragioni di maggiore affidabilità dei risultati di simulazione vengono trascurati le piccole quantità di N, S e Cl nella biomassa) (file in allegato: Bio_comp.exe)

Calcolo dell'entalpia di formazione standard in base al HHV= 19 MJ/kgdaf:
$\Delta H° = -6214.34$ kJ/kg

Reazione di combustione verifica HHV biomassa: (file chemcad: biomassa_enea.cc6)
$C_{415}\ H_{616}\ O_{273} + 432.5\ O_2 \rightarrow 415\ CO_2 + 308\ H_2O$
Condizioni standard; conversione Biomassa = 100%.

Sezione di devolatilizzazione con la produzione di solido ***Char***:
$C_{415}\ H_{616}\ O_{273} \rightarrow 277\ H_2 + 178\ CO + 40\ CO_2 + H_2O + CH_4 + 14\ \boldsymbol{C_{14}H_4O}$
$C_{415}\ H_{616}\ O_{273} \rightarrow 215\ H_2 + 220\ CO + 20\ CO_2 + 3\ H_2O + 35\ CH_4 + 10\ \boldsymbol{C_{14}H_4O}$
Condizioni standard; conversione Biomassa = 100%.

Porzione del char da inviare alla gassificazione
$C_{14}H_4O + 10\ H_2O \rightarrow 10\ H_2 + 9\ CO + CO_2 + 2\ CH_4 + 2\ C$
Condizione isobara e adiabatica; conversione Char = 100%
Reazione di water shift (via equilibrio):
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$

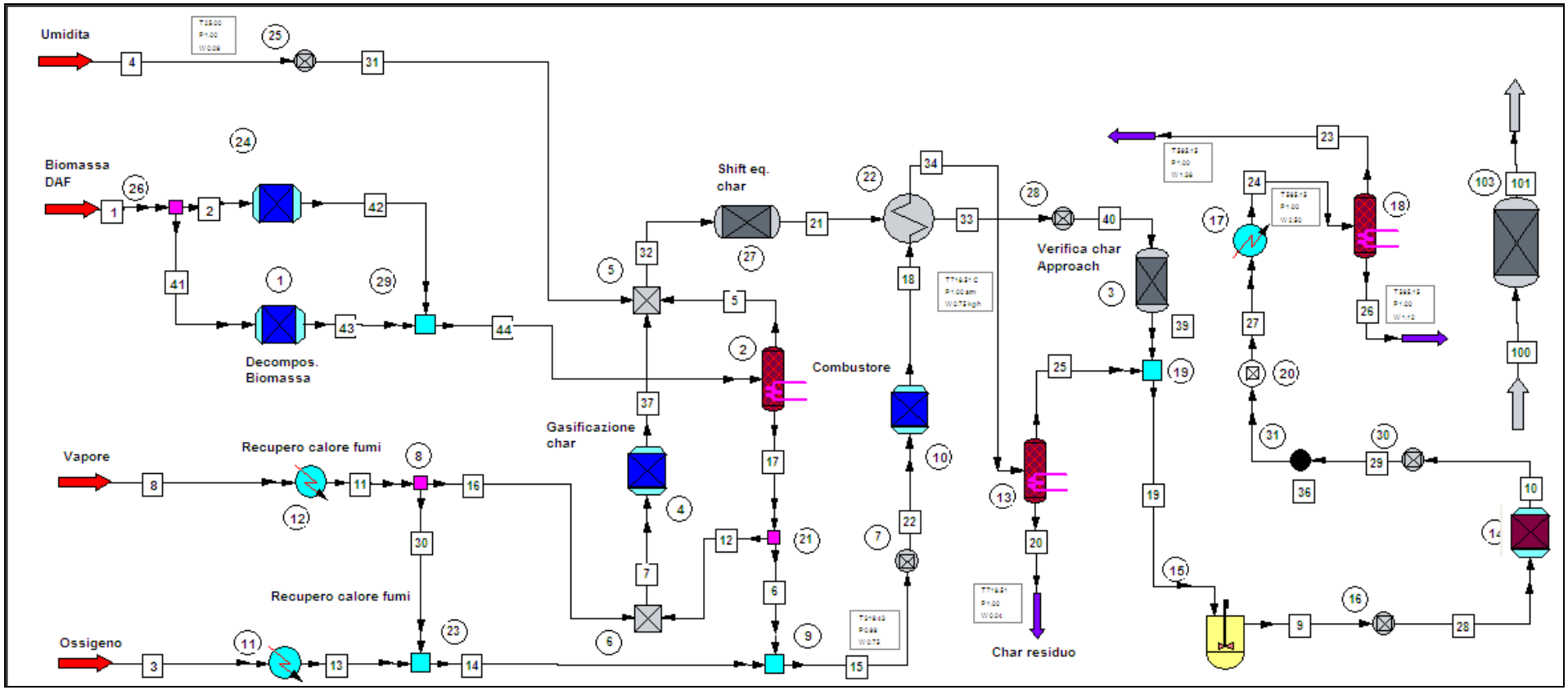
Porzione del char da inviare alla combustione
$C_{14}H_4O + 14.5\ O_2 \rightarrow 14\ CO_2 + 2\ H_2O$
Condizione isobare con carico termico assegnato; conversione ossigeno = 100%

Formazione di tar all'interno del freeboard	A 10^{-9} sec	E/R
$10\ C + 4\ H_2 \rightarrow C_{10}H_8$	3.1	-8527.3
$7\ C + 4\ H_2 \rightarrow C_7H_8$	3.2	-8443.1
$7\ C + 3\ H_2O \rightarrow C_6H_6O + CO_2$	3.1	-8635.5
$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$	0.033	-10163

Condizione isobara isoterma, volume e carico termico assegnati.

Reazione di water gas shift all'interno del freeboard:
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
Condizione isobara isoterma, carico termico assegnato (all' equilibrio via approccio).

Schema di processo in Chemcad



Bibliografia

N. Jand, V. Brandanti, P.U. Foscolo, *Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes*, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006) 834-843.

N. Jand and P.U. Foscolo, *Decomposition of Wood Particles in Fluidized Beds*, Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (2005) 5079-5089.

N. Jand, *Gassificazione di biomasse in letto fluidizzato per la produzione di idrogenoo gas di sintesi*, Ph.D. Thesis, Università di Napoli Federico II, Napoli, Italy, 1998.

P.U. Foscolo, A. Germanà, N. Jand, S. Rapagnà, *Design of cold model testing of a biomass gasifier consisting of two interconnected fluidized beds*, Powder Technology 173 (2007) 179-188.

Appendice

Equazioni del modello per la descrizione della devolatilizzazione di una singola particella

$$m_{w0} - m_w(t) \rightarrow \nu\, m_v + (1-\nu)\, m_c; \quad X_w = \frac{m_{w0} - m_w(t)}{m_{w0}}; \quad m_{w0} = \frac{4}{3}\pi R_0^{\,3}\rho$$

Devolatilizzazione, vincolo stechiometrico,

$$\frac{dm_w(t)}{dt} = \dot{m}_w = -Kr(t)\, m_w(t)$$

Bilancio di materia,

$$R(t) = \sqrt[3]{R_0^{\,3} - \left(R_0 - R_f\right) X_w}; \quad R_f = R_0 \sqrt[3]{0.5}$$

Raggio istantaneo della particella,

$$Kr(t) = \frac{3}{R(t)^3} \int_0^{R(t)} A\, e^{-E/RT(r)}\, r^2\, dr; \quad A(R_{0i}) = A_0 (R_{0i}/R_{01})^{\alpha}$$

Costante cinetica media apparente,

$$\rho\, C_p \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 k_{eff} \frac{\partial T(t)}{\partial t}\right)$$

Conservazione di energia,

$$k_{eff} \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R(t)} = h\left(T_b - T_s\right) + \frac{\sigma\left(T_b^4 - T_s^4\right)}{\frac{1}{\varepsilon_p} + \frac{1}{\varepsilon_d} - 1} + \frac{\dot{m}_v C_{pv}}{4\pi R(t)^2}\left(T_b - T_s\right)$$

Condizioni al contorno sulla superficie, ed

$$k \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$$

al centro della particella.

Valori tipici utilizzati nel modello per sferette di faggio nel reattore di laboratorio

Property	Symbol	Value	Units
Biomass density (daf)	ρ	613.5	kg/m^3
Solid specific heat	C_p	1500	J/kg K
Volatiles specific heat(*)	C_{pv}	2000	J/kg K
Solid thermal conductivity	k_{eff}	0.11	W/m K
Pre-exp. factor (for R_0=R_{01})	A_0	1.5	sec^{-1}
Activation energy	E	20500	J/mol
Exponent in $A(R_{0i})$	α	0.7	-
Heat transfer coefficient	h	335	$W/(m^2 K)$
Biomass particle radius	R_{01}, R_{02}, R_{03}, R_{04}	2.5, 5, 7.5, 10	mm
Volatiles yield (volatiles/biomass daf)	ν	0.8	-
Stefan-Boltzmann constant	σ	$5.67\ 10^{-08}$	$W/(m^2 K^4)$
Particle emissivity (Palchonok et al., 1997)	ε_p	0.8	-
Bed emissivity (Palchonok et al., 1997)	ε_b	0.8	-

Listato del programma in mathcad

Programma di calcolo devolatilizzazione

tolleranza di convergenza: $\varepsilon := 0.001$

Proprietà fisiche della particella e tempo caratteristico in funzione del raggio

$\rho := 613.5 \frac{kg}{m^3}$ $dp \equiv 10 \cdot mm$ $cp := 1500 \frac{joule}{kg \cdot K}$ $kc := 0.11 \frac{watt}{m \cdot K}$

$Dif := \frac{kc}{\rho \cdot cp}$ $Rg := \frac{dp}{2}$ $\tau(Rg) := \frac{Rg^2}{Dif}$ $T0 := 298 \cdot K$ $Tf \equiv (740 + 273) \cdot K$

$Tf = 1013 K$

Calcolo del termine di irraggiamento, funzione del raggio e delle temperature iniziali e finali.

$\lambda := \frac{T0}{Tf}$ $\sigma := 5.6705110^{-8} \cdot \frac{watt}{m^2 \cdot K^4}$ $\varepsilon p := 0.8$ $\varepsilon b := 0.8$ $\alpha(Rg) := \frac{\sigma \cdot Rg \cdot Tf^3}{\left(\frac{1}{\varepsilon p} + \frac{1}{\varepsilon b} - 1\right) \cdot kc}$

$as(t) := \lambda + (1 - \lambda) \cdot t$ $IRR(t, Rg) := (1 + as(t)) \cdot \left| 1 + as(t)^2 \right| \cdot \alpha(Rg) \cdot (1 - t)$

Calcolo del termine di convezione, funzione del raggio e delle temperature finali.
Proprietà fisiche del fluido alla temperatura del reattore

$hc := 335 \frac{watt}{m^2 \cdot K}$ $Bi(Rg) := \frac{hc \cdot Rg}{kc}$ $CON(t, Rg) := Bi(Rg) \cdot (1 - t)$

Adimensionalizzazione del campo termico, discretizzazione per il campo termico,
si decide il passo spaziale vedi stabilità metodo esplicito:

$rf := 1$ $n := 80$ $h := \frac{rf}{n}$ $\delta := \frac{1}{10}$ $k := \delta \cdot h^2$ $i := 0..n$

Risoluzione delle condizioni al contorno, calcolo della temperatura superficiale.
Si richiede raggio, profilo di temperatura, discretizzazione spaziale e temperatura adim.

$bun(t, Rg, Qg) := CON(t, Rg) + IRR(t, Rg) - Qg$

$bunc(t1, h, t, Rg, Qg) := t1 + h \cdot bun(t, Rg, Qg)$

$bond(fb, z2, \varepsilon, Qg) :=$
- $chek \leftarrow 1$
- $z1 \leftarrow z2$
- while $|chek| \geq \varepsilon$
  - $z \leftarrow fb(z2, h, z1, Rg, Qg)$
  - $chek \leftarrow z - z1$
  - $z1 \leftarrow z$
- $z1$

Definizione dell'equazione da risolvere

Equazione per il profilo di temperatura nei punti interni della particella (0<r<rext)

$$\text{solu}(\text{Tinz}) := \left| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..n \\ \quad T_{j,0} \leftarrow \text{Tinz}_j \\ \text{for } i \in 1..n-1 \\ \quad \left[T_{i,1} \leftarrow T_{i,0} + \frac{k}{h^2} \cdot \left(T_{i-1,0} + T_{i+1,0} - 2 \cdot T_{i,0} \right) + \frac{2 \cdot k}{i \cdot h^2} \cdot \left(T_{i+1,0} - T_{i,0} \right) \right] \\ T \end{array} \right.$$

Conversione temperature $\quad f(\theta) := T0 + \theta \cdot (Tf - T0) \quad Rcg := 8.314510 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot K}$

Definizione di m0, v= frazione volatili e cp dei volatili.
Calcolo dei volatili sviluppati. Sono richiesti il profilo di temperatura e la discretizzazione spaziale vettore y.
Calcolo della costante cinetica (A, E).

$$m0 := \left(\frac{dp}{2} \right)^3 \cdot \rho \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \qquad \nu := 0.8 \qquad cpv := 2000 \frac{\text{joule}}{\text{kg} \cdot K} \qquad y_i := i \cdot h$$

Proprietà cinetiche: $\quad E1a := \frac{E1}{Rcg} \qquad k_{cin}(T) := A1 \cdot \exp\left(\frac{E1a}{-T} \right) \qquad E1 \equiv 20500 \frac{\text{joule}}{\text{mole}}$

$$xc(dp) \equiv \left(\frac{dp}{5 \cdot mm} \right)^{0.7} \qquad A1 \equiv \frac{1.5}{xc(dp)} \cdot \sec^{-1}$$

$$Kcinm(Temp) := 3 \cdot \sum_{i=0}^{n} \left(k_{cin}\left(f\left(Temp_i \right) \right) \cdot i^2 \cdot h^3 \right) \qquad tm(Temp) := 3 \cdot \sum_{i=0}^{n} \left(Temp_i \cdot i^2 \cdot h^3 \right)$$

$$Wvol(Temp, mas) := Kcinm(Temp) \cdot mas$$

$$Hvol(Temp, mas, Rg, t) := Wvol(Temp, mas) \cdot \frac{cpv}{kc \cdot 4 \cdot \pi \cdot Rg} \cdot (1 - t)$$

Calcolo del profilo di temperatura arrichito dei punti estremi, con controllo sulla portata di volatili sviluppata.

$$aggiorna(IN, Qg, \varepsilon) := \left[\left| \begin{array}{l} ciclo \leftarrow solu(IN) \\ ciclo_{0,1} \leftarrow ciclo_{1,0} + \frac{6 \cdot k}{h^2} \cdot \left(ciclo_{1,0} - ciclo_{0,0} \right) \\ ciclo_{n,1} \leftarrow bond\left(bunc, ciclo_{n-1,1}, \varepsilon, Qg \right) \\ ciclo^{\langle 1 \rangle} \end{array} \right. \right]$$

mom1 è la portata calorica dei gas calcolato

$$newtemp(IN, Qg, mas, Rg, \varepsilon) := \left(\begin{array}{l} mom2 \leftarrow aggiorna(IN, Qg, \varepsilon) \\ mom1 \leftarrow Hvol(mom2, mas, Rg, tm(mom2)) \\ new \leftarrow mom2 \\ new_{n+1} \leftarrow mom1 \\ new_{n+2} \leftarrow Wvol(mom2, mas) \cdot \frac{sec}{kg} \\ new \end{array} \right)$$

$fin \equiv 7000$

Integrazione del sistema

$$\text{risposta}(fin, zx) := \left|\begin{array}{l} Rg \leftarrow \frac{dp}{2} \\ Rg0 \leftarrow Rg \\ mas \leftarrow m0 \cdot \nu \\ mas0 \leftarrow mas \\ x \leftarrow 0 \\ Qg \leftarrow 0 \\ masvol \leftarrow 0 \\ ttot \leftarrow 0 \\ \text{for } j \in 0..n \\ \quad Tinz_j \leftarrow 0 \\ \text{for } i \in 0..fin \\ \quad \left(\begin{array}{l} M \leftarrow newtemp(Tinz, Qg, mas, Rg, \varepsilon) \\ \text{for } kn \in 0..n \\ \quad Tinz_{kn} \leftarrow M_{kn} \\ Qg \leftarrow M_{n+1} \\ masvol \leftarrow M_{n+2} \cdot k \cdot \frac{\tau(Rg)}{sec} + masvol \\ M_{n+4} \leftarrow masvol \\ mas \leftarrow mas - M_{n+2} \cdot k \cdot \tau(Rg) \cdot \frac{kg}{sec} \\ x \leftarrow \frac{mas0 - mas}{mas0} \\ Rg \leftarrow \sqrt[3]{Rg0^3 - \frac{Rg0^3}{1.7} \cdot x} \\ M_{n+5} \leftarrow \frac{Rg}{mm} \\ M_{n+6} \leftarrow x \\ ttot \leftarrow \frac{\tau(Rg) \cdot k}{sec} + ttot \\ M_{n+3} \leftarrow ttot \\ \text{break if } x \geq zx \end{array}\right) \\ M \end{array}\right.$$

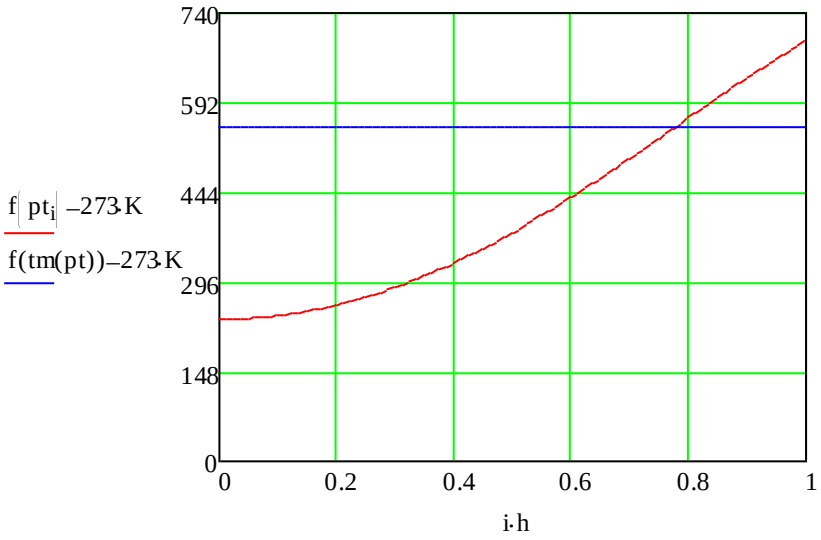
zx è la conversione

correggi solo per particelle piccole a 1.8

$zappa := risposta(fin, 0.98)$ $pt_i := zappa_i$ $tempo_finale := zappa_{n+3} \cdot sec$

$Mvol := zappa_{n+4} \cdot kg$ $Wvol := zappa_{n+2} \cdot \frac{kg}{sec}$ $diametro := zappa_{n+5} \cdot 2 \cdot mm$

$Tcen := zappa_0$ $Tsup := zappa_n$ $Tf - 273 \cdot K = 740K$ $conversion := zappa_{n+6}$



$n = 80$

$tempo_finale = 21.1s$ $conversion = 0.448$ $Mvol = 0.115gm$

$Wvol = 6.686 \times 10^{-3} \frac{gm}{sec}$ $diametro = 9.031mm$

$f(Tcen) - 273.15K = 234.631K$

$f(Tsup) - 273.15K = 694.761K$

$m0 \cdot \nu = 0.257gm$ $xc(10 \cdot mm) = 1.625$ $\frac{Mvol}{m0 \cdot \nu} = 0.448$ $xxx := 1 - \frac{Mvol}{m0 \cdot \nu}$

$f(tm(pt)) - 273 \cdot K = 550.615K$ $tm(pt) = 0.735$ $Kcinm(pt) = 2.827 \frac{1}{min}$

$E1 = 2.05 \times 10^4 \frac{joule}{mole}$ $dp = 10mm$ $hc = 335 \frac{watt}{K \cdot m^2}$ $\frac{Tf}{K} - 273.15 = 739.85$