















































Tabella 4: Composizione elementare del carbone analizzato (% w)

	Composizione % daf					Stot
	C	H	O	N	S org	
Illinois #6	77.70	5.00	13.51	1.37	2.38	5.71

Tabella 5: Nuova composizione con chiusura della percentuale massiva a 100

	C	H	O	N	S
Illinois #6	75.23	4.84	13.08	1.33	5.53

Successivamente si è passati alla caratterizzazione dei composti azotati e solforati, secondo quanto proposto nell'ambito di questo progetto MSE-ENEA (tabella 6).

Tabella 6: Ripartizione nei composti di riferimento azotati e solforati per i carboni indagati

	NCHAR <sub>C</sub> *	NCOAL <sub>1</sub>	NCOAL <sub>2</sub>	NCOAL <sub>3</sub>	S <sub>AL</sub> *	S <sub>ARO</sub>	S <sub>THIO</sub>	S <sub>PYR</sub>	S <sub>S</sub>
Illinois #6	0.0	0.03	0.73	0.24	0.14	0.15	0.46	0.16	0.08

\* rispetto al contenuto iniziale di N e S nel carbone di partenza

Si è analizzato il comportamento della volatilizzazione a bassa velocità di riscaldamento: (0.5 K/s), con una temperatura finale di pirolisi di 1173 K e un tempo di plateau finale di 180 s. In figura 7 viene mostrato il confronto tra la frazione azotata e solforata associata alla specie gas rilasciate dai modelli cinetici di pirolisi di azoto e zolfo e la frazione massiva delle specie in questione rispetto al carbone di partenza.

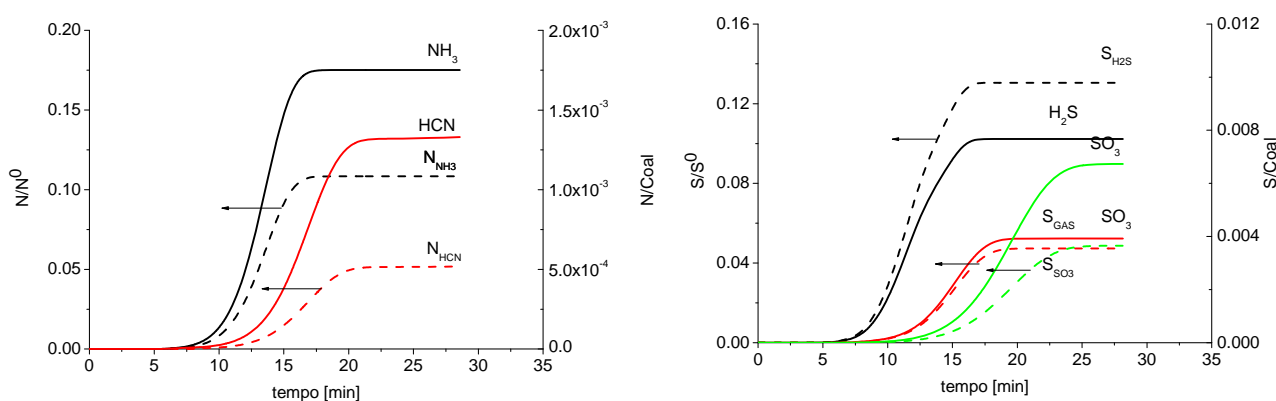


Figura 7: Rilascio dei maggiori prodotti gassosi dalla pirolisi del carbone Illinois #6 condotta a 30 K/min.

In questo modo è possibile individuare la frazione massiva di C, H e O, denominata in figura 6 “(C H)<sub>N</sub>” e “(C H O)<sub>S</sub>“, associata al rilascio dei composti gassosi N e S, e depauperarla della

composizione elementare iniziale, ottenendo una nuova composizione normalizzata, denominata “C H O new”. Tabella 7 riporta la frazione di N e S rilasciata in fase gas e la percentuale massiva di C, H e O associata a tale fase (frazione massiva riferita a 100 g di carbone).

Tabella 7: Ripartizione di “S” e “N” nei composti gassosi

Carbone	Composti gassosi contenuti S e N*					C,H, O associati (%w)		
	S <sub>H2S</sub>	S <sub>GAS</sub>	S <sub>SO3</sub>	N <sub>NH3</sub>	N <sub>HCN</sub>	C	H	O
Illinois LT	0.131	0.047	0.049	0.108	0.052	0.157	0.114	0.06

\* rispetto al contenuto iniziale di N e S nel carbone di partenza

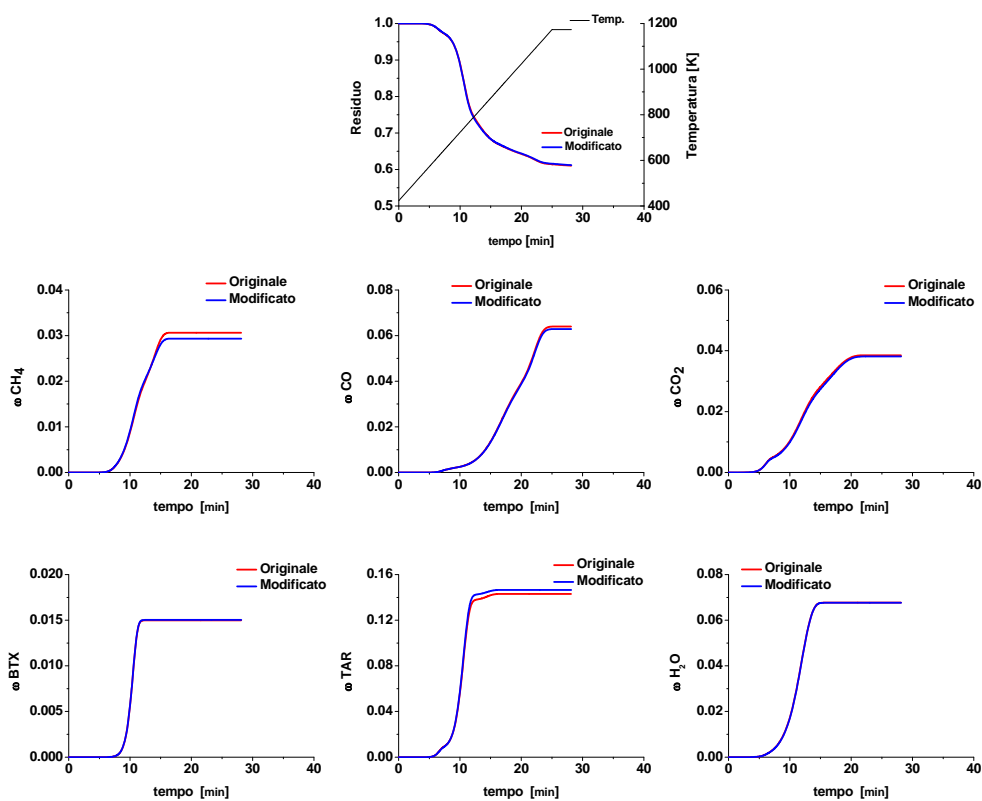


Figura 8: Confronto tra la caratterizzazione standard e quella modificata per il carbone Illinois #6 in condizioni di bassa velocità di riscaldamento.

La tabella 8 riporta il confronto tra la composizione elementare/distribuzione dei composti di riferimento della composizione normalizzata standard e di quella nuova per il carbone Illinois #6. Da questa tabella risulta evidente come la formazione di H<sub>2</sub>S, data l’alta % di zolfo presente nel carbone, comporti una significativa riduzione (da 5.2 a 5.09 %) dell’idrogeno disponibile durante la volatilizzazione della matrice carboniosa. Questo si traduce in una significativa riduzione del composto di riferimento COAL<sub>1</sub> (più idrogenato) e parzialmente di COAL<sub>3</sub> a vantaggio di COAL<sub>2</sub>.

Tabella 8: Confronto tra la composizione normalizzata standard e quella nuova.

Illinois	C	H	O	COAL <sub>1</sub>	COAL <sub>2</sub>	COAL <sub>3</sub>	CHAR
STD	80.76	5.20	14.04	0.03	0.73	0.24	0.00
NEW	80.88	5.09	14.03	0.00	0.76	0.23	0.01

La figura 8 riporta il confronto tra la condizione standard e quella nuova, in termini di residuo carbonioso e dei principali composti gassosi rilasciati (CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, TAR, BTX, CH<sub>4</sub>).

Come è possibile osservare, l'impatto complessivo, nonostante l'elevato contenuto di zolfo, è ragionevolmente modesto e ciò consente di mostrare come l'approccio seguito non infici la validazione del modello già condotta in precedenza.

Il medesimo approccio è stato utilizzato in condizioni di alta velocità di riscaldamento, ~ 3000 K/s, per il medesimo carbone. Tabella 9 riporta la frazione di N e S rilasciata in fase gas e la percentuale massiva di C, H e O associata a tale fase (frazione massiva riferita a 100 g di carbone).

Tabella 9: Ripartizione di "S" e "N" nei composti gassosi

Carbone	Composti gassosi contenuti S e N*					C,H, O associati (%w)		
	S <sub>H2S</sub>	S <sub>GAS</sub>	S <sub>SO3</sub>	N <sub>NH3</sub>	N <sub>HCN</sub>	C	H	O
Illinois	0.104	0.029	0.004	0.050	0.063	0.13	0.08	0.06

\* rispetto al contenuto iniziale di N e S nel carbone di partenza

La tabella 10 riporta il confronto tra la composizione elementare/distribuzione dei composti di riferimento della composizione normalizzata standard e di quella nuova per il carbone Illinois #6.

Tabella 10: Confronto tra la composizione normalizzata standard e quella nuova.

Illinois	C	H	O	COAL1	COAL2	COAL3	CHAR
STD	80.76	5.20	14.04	0.03	0.73	0.24	0.00
NEW	80.85	5.13	14.02	0.00	0.77	0.23	0.00

La figura 9 riporta il confronto tra la caratterizzazione standard e quella nuova, in termini di residuo carbonioso e dei principali composti gassosi rilasciati (CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, TAR, BTX, CH<sub>4</sub>), in condizioni di alta velocità di riscaldamento (3000 K/s, con temperatura finale di 1193 K). Nuovamente, le discrepanze tra la caratterizzazione standard e quella nuova è poco significativa.



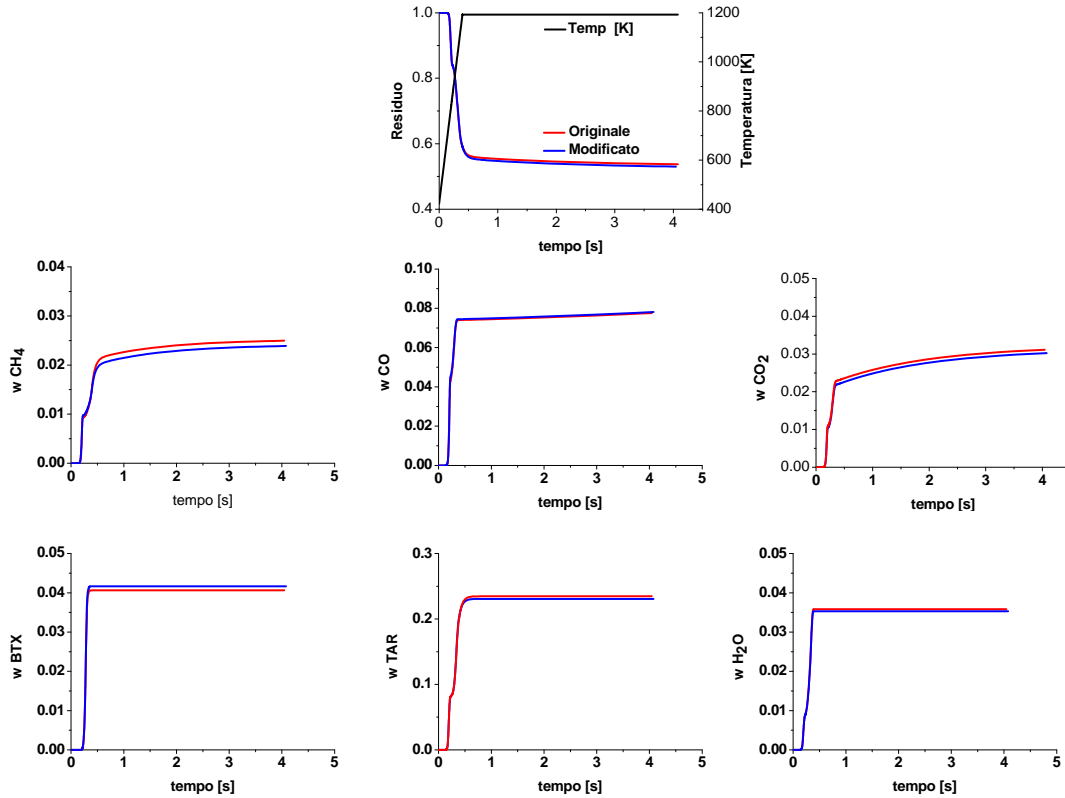


Figura 9: Confronto tra la caratterizzazione standard e quella modificata per il carbone Illinois #6 in condizioni di alta velocità di riscaldamento.

### 3.1. Composti azotati e solforati TAR

Dalle informazioni ottenute dai modelli cinetici di pirolisi delle specie azotate e solforate, è possibile determinare la frazione dei componenti tar associata alla frazione azotate e solforata rilasciata come  $N_{TAR}$  e  $S_{TAR}$ .

$$TAR_N = N_{TAR} \times \frac{\omega_{Coal}^N}{\omega_{TAR}^N}$$

$$TAR_S = S_{TAR} \times \frac{\omega_{Coal}^S}{\omega_{TAR}^S}$$

Per fare questo è necessario conoscere la frazione massiva di N e S presenti nei TAR rispettivamente di tipo azotato e solforato. Le specie *lumped* riferimento per le specie TAR azotate e solforate sono riportate in figura 10. La frazione massiva di N e S nei due rispettivi composti TAR di riferimento è 13 e 49.6 % wt.



Figura 10: Possibili composti di riferimento per le specie TAR, azotate (a) e solforate (b)

In figura 11 viene riportata l'evoluzione delle specie TAR totali e delle specie TAR azotate e solforate in condizioni di bassa velocità di riscaldamento.

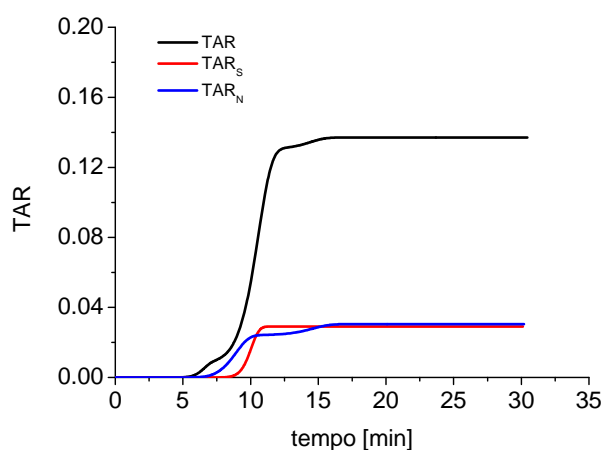


Figura 11: Confronto tra i composti TAR totali ed i composti TAR solforati ed azotati.

Il rilascio dei composti TAR azotati è antecedente il rilascio dei composti solforati, ma in entrambi i casi successivi al rilascio dei composti TAR totali. In altre parole, prima avviene il rilascio dei composti a base di CHO e successivamente il rilascio dei composti contenenti zolfo ed azoto. Per quanto concerne le quantità rilasciate, i TAR azotati e solforati presentano il medesimo valore asintotico, ma questo è connesso alla frazione massiva azotata e solforata presente nei dei composti di riferimento, nonché alla frazione iniziale presente nella matrice carboniosa.

### 3.2. Composti azotati e solforati nel residuo solido

In analogia a quanto fatto per la frazione TAR è possibile determinare la frazione massiva di zolfo e azoto contenuta nel residuo solido:

$$\omega_{CHAR}^N = N_{CHAR} \times \omega_{Coal}^N$$

$$\omega_{CHAR}^S = S_{CHAR} \times \omega_{Coal}^S$$

In figura 12 viene riportato il residuo solido in funzione del tempo di pirolisi, per due differenti condizioni di pirolisi: bassa velocità di riscaldamento (0.5 K/s) ed alta velocità di riscaldamento (3000 K/s).

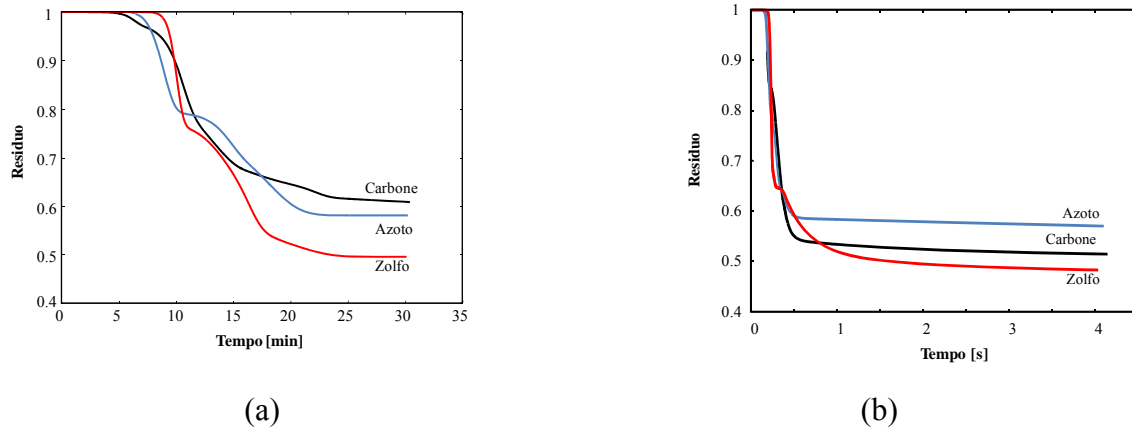


Figura 12: Confronto tra i l'evoluzione del residuo solido per i tre modelli cinetici in funzione del tempo in condizioni di bassa velocità di riscaldamento (a) ed in condizioni di alta velocità di riscaldamento (b).

In condizioni di bassa velocità di riscaldamento (figura 12.a), nelle fasi iniziali, la pirolisi delle specie solforate risulta più lenta rispetto alla pirolisi delle specie azotate e alla pirolisi delle specie CHO. Successivamente la reattività delle specie azotate e solforate risulta maggiore, con il risultato finale di un impoverimento della frazione massiva di zolfo e azoto nel residuo solido, rispetto a quello contenuto nel carbone di partenza. L'impoverimento o arricchimento in azoto e zolfo del residuo solido dipende sia dalla natura del carbone sia dalla condizioni operative. In condizioni di alta velocità di riscaldamento, il processo pirolitico presenta un trend similare a quello ottenuto in condizioni di bassa velocità di riscaldamento, ma con un residuo solido finale differente. In condizioni di bassa velocità di riscaldamento, le specie solforate presentano il residuo più basso, seguite dalle specie azotate ed infine dalle specie CHO. In condizioni di alta velocità (figura 12.b), le specie solforate presentano nuovamente il residuo più basso, seguite dalle specie CHO ed infine dalle specie azotate. In queste condizioni la frazione massiva di zolfo risulta inferiore rispetto a quella inizialmente contenuta nel carbone di partenza, mentre la frazione massiva di azoto risulta incrementata.

### 3.3. Confronto tra modello cinetico di Pirolisi CHO e modello cinetico N.

Vengono riportati due confronti tra il modello cinetico di pirolisi CHO e N. Il primo relativo alla frazione rilasciata, il secondo relativo al rapporto tra il residuo solido azotato ed il residuo solido CHO. Tabella 11 riporta la composizione di 5 differenti carboni, pirolizzati in condizioni di alta velocità di riscaldamento ( $\sim 3000$  K/s) [34].

Tabella 11: Composizione elementare dei carboni analizzati da Nomura et al. [34]

Carbone	C	H	O	N	S
Yallourn	65.31	4.76	29.22	0.52	0.18
South Banko	71.37	5.36	21.55	1.18	0.55
Taiheiyō	76.72	6.35	15.59	1.13	0.21
Miike	79.91	6.13	8.3	1.18	4.48
Hunter	82.82	5.43	9.18	2.08	0.48

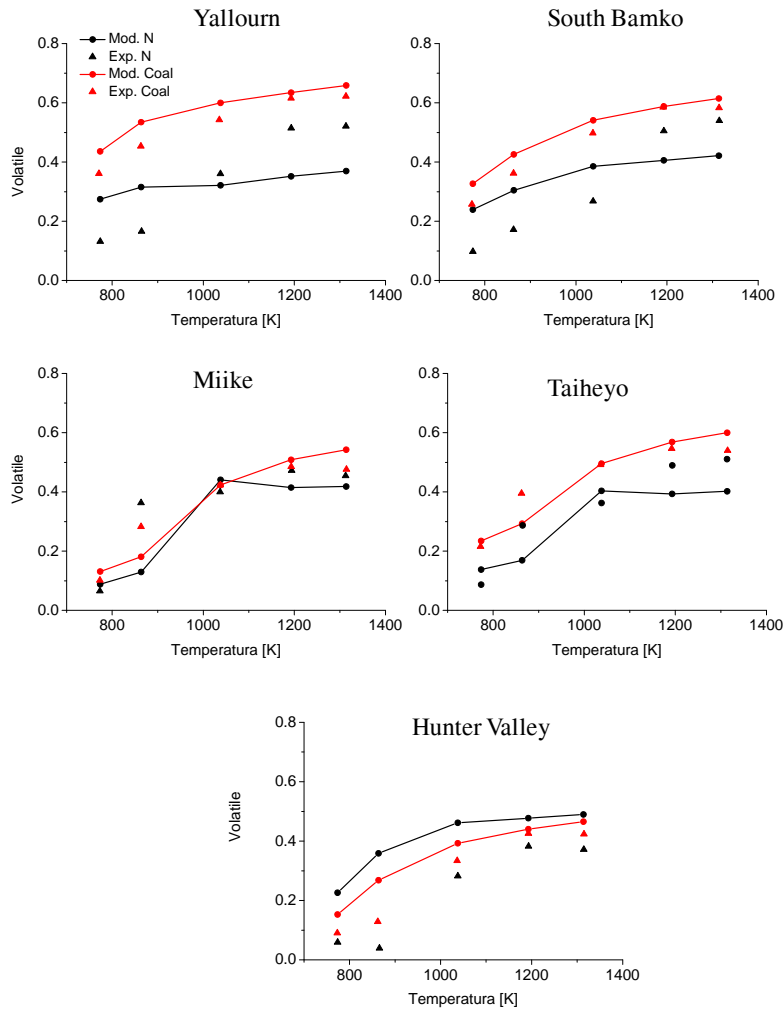


Figura 13: Confronto tra la frazione azotata rilasciata e la frazione totale rilasciata a differenti temperature di pirolisi.

In figura 13 viene riportato il confronto tra la frazione rilasciata totale e quella azotata a differenti temperatura di pirolisi [770-1300 K]. Si osserva come il comportamento della frazione azotata è simile al comportamento della frazione volatile, ma solo ad alte temperature tendono a diventare quantitativamente confrontabili. Nelle fasi iniziali (basse temperature) domina il rilascio dei composti CHO, mentre ad alte temperature la velocità di rilascio dei composti azotati è superiore.

La figura 14 riporta l'evoluzione della frazione azotata, presente nel residuo solido per differenti carboni, in funzione della temperatura di pirolisi [35-39]. La velocità di riscaldamento varia in un range di  $200-2 \times 10^4$  K/s. Per tale confronto sono stati scelti tre carboni, uno lignitico (Beluah Zap), uno bituminoso (Blind Canyon) ed infine uno antracitico (Pocahontas #8). In tabella 12 vengono riportate la composizione elementare di ciascun carbone.

Tabella 12: composizione elementare daf

Coal	C	H	O	N	S
Beluah Zap	72.9	4.83	20.34	1.15	0.7
Blind Canyon	80.7	5.76	11.58	1.57	0.37
Pocahontas	91.1	4.44	2.47	1.33	0.5

La figura 14 mette in evidenza, in un ampio range di condizioni operative, l'elevata variabilità del residuo azotato nel char.

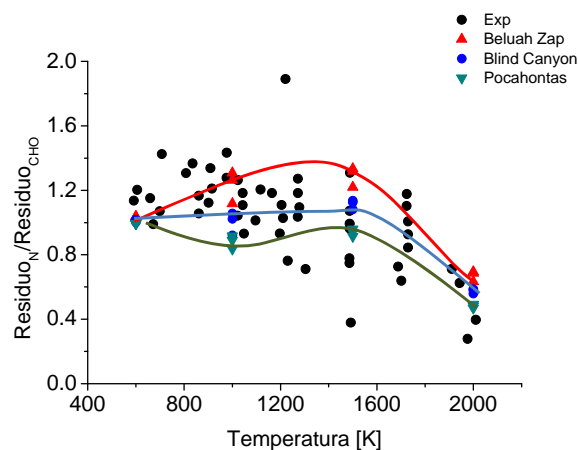


Figura 14: Evoluzione della frazione massiva di azoto nel char residuo in funzione della temperatura di pirolisi [35-39].

Il trend mostra un incremento del tenore di azoto nel residuo carbonioso per condizioni operative non eccessivamente spinte. In altre parole l'azoto risulta più refrattario alla pirolisi rispetto al C, H, O. In condizioni più spinte, temperature maggiori di 1500 K, la frazione di azoto mostra un

andamento decrescente, a seguito di un rilascio più importante rispetto al C, H, O. In figura 14 viene evidenziato il diverso comportamento di tre carboni, rappresentativi delle tre principali famiglie: Beluah Zap (lignite), Blind Canyon (bituminoso) e Pocahontas (antracitico). Nel caso del carbone Beluah Zap, è predominante il rilascio di composti CHO rispetto al rilascio di composti azotati, con conseguente incremento della frazione azotata nel residuo solido, fino ad una temperatura di 1800 K. Oltre questa temperatura il rilascio di composti azotati è dominante rispetto a quelli CHO. Il carbone Blind Canyon, mostra un trend leggermente crescente fino ad una temperatura di 1600 K, oltre la quale il rilascio di composti azotati è dominante. Infine il carbone Pocahontas, mostra un fase iniziale dove è favorito il rilasciato di prodotti azotati, ed una successiva fase, fino a 1550 K, dove è favorito il rilascio di prodotti CHO. Oltre questa temperatura domina nuovamente il rilascio di prodotti azotati.

### 3.4. Confronto tra modello cinetico di Pirolisi CHO e modello cinetico S.

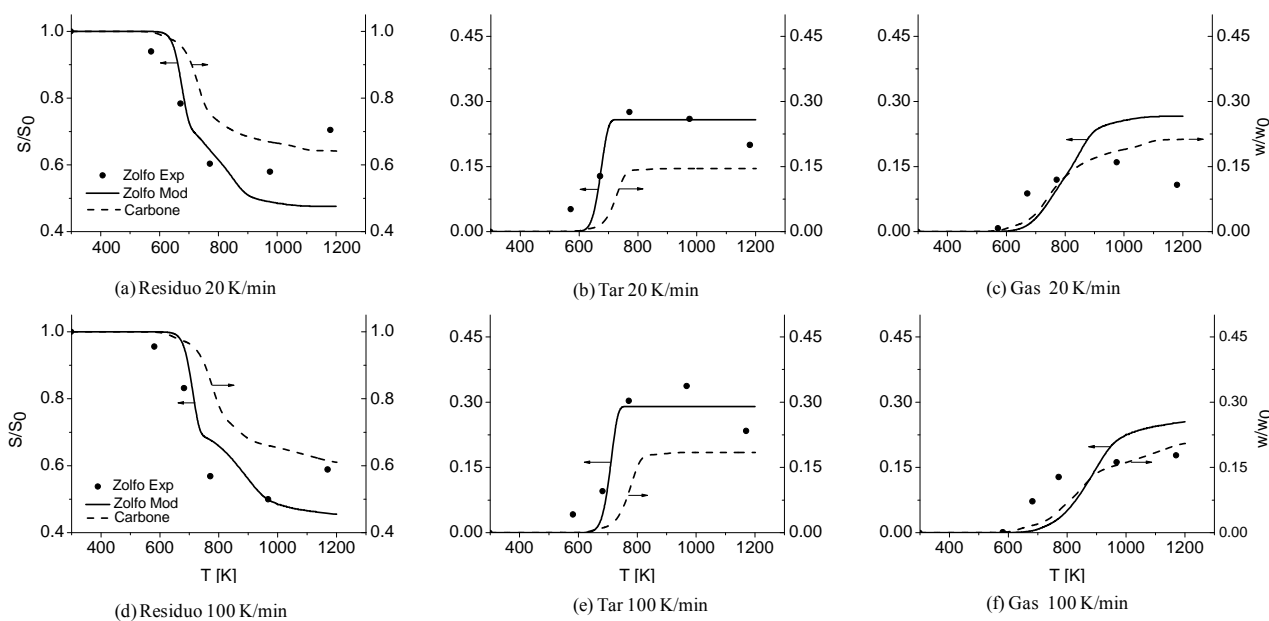


Figura 15: Confronto tra la predizione del modello S e l'informazione sperimentale S [40] a due differenti velocità di riscaldamento (20 °C/min e 100 °C/min). La linea tratteggiata rappresenta la predizione del modello CHO nelle medesime condizioni operative.

Vengono riportati una serie di confronti riguardanti il carbone Ermelo [40] pirolizzato a due differenti velocità di riscaldamento, 20 °C/min e 100 °C/min fino alla temperatura finale di 900 °C. La composizione elementare del carbone Ermelo è riportata in tabella 13.

Tabella 13: Composizione elementare *daf* del carbone Ermelo

Coal	C	H	O	N	S
Ermelo	80.6	4.8	12.1	1.7	0.8

In figura 15 sono riportati i confronti tra la predizione del modello e l'informazione sperimentale in termini di rilascio di prodotti solforati ed il solo comportamento previsto dal modello CHO, dal momento che nel lavoro di Sugawara et al. [40] tali informazioni non sono presenti. La figura 15 mette in evidenza il buon accordo tra il modello di pirolisi S ed il dato sperimentale sia in termini di residuo (15.a e 15.d) sia in termini di rilascio di prodotti tar (15.b e 15.e) ed infine in termini di prodotti gassosi (15.c e 15.f). Il confronto tra il modello di pirolisi S ed il modello di pirolisi CHO mette in risalto, in queste condizioni operative e per questo carbone, una maggior velocità di degrado delle specie solforate rispetto le specie CHO (figure 15.a e 15.d). Solamente i prodotti gassosi derivanti dal modello CHO presentano una maggior reattività nelle fasi iniziali (figura 15.c e 15.f) mentre i prodotti tar solforati (figura 15.b e 15.e) hanno una velocità di rilascio più marcata.

### 3.5. Confronto tra i tre modelli di pirolisi

In questo paragrafo viene riportato un confronto tra la predizione del modello e la relativa informazione sperimentale in termini di residuo finale. Il carbone, bituminoso, è stato trattato in ambiente inerte in differenti condizioni di temperatura, velocità di riscaldamento e tempo di pirolisi. In tabella 14 viene riportata la composizione elementare del carbone investigato.

Tabella 14: Composizione elementare *daf* del carbone Bituminoso

Coal	C	H	O	N	S
Bituminoso	84.7	5.90	7.91	1.30	0.22

In tabella 15 vengono riportati i risultati delle prove sperimentali condotte nelle differenti condizioni e la predizione del modello nelle medesime. Il modello CHO riesce a riprodurre correttamente l'informazione sperimentale, così come il modello di rilascio delle specie solforate mediamente riproduce in maniera più che soddisfacente il dato sperimentale. Il modello di pirolisi delle specie azotate, sovrastima in maniera un po' più marcata l'informazione sperimentale, ma complessivamente la predizione può ritenersi accettabile, visto che altre informazioni sperimentali mettono in evidenza un residuo azotato maggiore per carboni appartenenti allo stesso rango, sempre in condizioni di basse velocità di riscaldamento [41].

Tabella 15: Condizioni operative, informazione sperimentale e predizione del corrispettivo modello.

			C H O		N		S	
h [K/min]	T [K]	h.t. [min]	Exp	Mod	Exp	Mod	Exp	Mod
20	1173	20	0.65	0.672	0.45	0.53	0.56	0.57
100	1073	5	0.65	0.650	0.45	0.53	0.62	0.54
100	1273	5	0.64	0.636	0.41	0.52	0.48	0.53

#### 4. MODELLI SEMPLIFICATI

Il problema di quanto visto fino ad ora è legato alla difficoltà di utilizzare i meccanismi proposti all'interno della valutazione delle prestazioni di apparecchiature industriali operanti a carbone. In questo caso diventano fondamentali le condizioni raggiunte in termine di distribuzione di temperature e velocità, nonché con il conseguente rilascio di volatili. L'analisi fluidodinamica richiede, come noto, un grosso sforzo computazionale e ciò rende impossibile l'introduzione nei codici CFD di cinetiche chimiche dettagliate. Riferendosi a quanto fino ad ora proposto, il meccanismo complessivo per la sola fase di volatilizzazione del solido, considerando anche le specie azotate e solforate, è costituito da 59 specie e 70 reazioni, senza contare le successive reazioni in fase gas dei prodotti rilasciati. Per ovviare a questo problema si è deciso di arrivare alla definizione di un meccanismo estremamente semplificato, in grado di contemplare il rilascio delle specie idrocarburiche, il rilascio delle specie azotate e il rilascio delle specie solforate. L'approccio seguito è quello dell'utilizzo del modello dettagliato come guida nello sviluppo del meccanismo ridotto, il quale ha validità limitata e riferita ad uno specifico carbone.

Inoltre, in un bruciatore a polverino di carbone si possono raggiungere temperature dell'ordine 1600-2000 K, con velocità di riscaldamento dell'ordine di  $10^4 - 10^5$  K/s e conseguentemente il meccanismo risultante ha come obiettivo la capacità predittiva in queste condizioni operative.

Analizzando gli schemi dettagliati proposti in precedenza, è importante sottolineare come gli atti di volatilizzazione sia della matrice carboniosa, che dei composti solforati e azotati presentino costanti cinetiche molto simili tra loro. Questa forte analogia di comportamento lascia supporre che anche i modelli globali possano presentare cinetiche apparenti simili tra loro. Si è pertanto proposto un modello "one step" ovvero composto da una unica espressione cinetica semplificata, specifica per ciascun carbone, definita attraverso i suoi parametri cinetici (fattore di frequenza ed energia di attivazione) e i coefficienti stechiometrici per le specie gassose e solide rilasciate o residue durante il processo di pirolisi della matrice carboniosa.



L'atto reattivo al quale si vuole arrivare è quello riportato nell'equazione cinetica di seguito proposta:



dove:

1. *Prodotti* sono: CHAR (residuo solido della pirolisi), TAR (specie ad alto peso molecolare, gassose alle temperatura di pirolisi e liquide/solide a temperatura ambiente), GAS (miscela di specie a basso peso molecolare). La ripartizione nelle diverse fasi (CHAR, TAR, GAS) dipenderà dalla natura del carbone di partenza, così come la ripartizione delle specie gassose considerate (CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) nella fase gas.
2. A il fattore di frequenza
3. E<sub>att</sub> è l'energia di attivazione

In altre parole si vogliono ottenere delle relazione in grado di correlare i parametri cinetici, così come i coefficienti stechiometrici, alla composizione elementare del carbone di partenza.

Come precedentemente descritto, il modello cinetico dettagliato prevede due meccanismi reattivi, uno di bassa temperatura ed uno di alta temperatura, con costanti cinetiche e stechiometrie di reazione differenti. Le temperature di transizione, tra il meccanismo di bassa temperatura ed il meccanismo di alta temperatura previsti dallo schema cinetico dettagliato, in riferimento ai 3 differenti carboni COAL<sub>3</sub>, COAL<sub>2</sub>, COAL<sub>1</sub>, sono rispettivamente 750, 800 e 1200 K. In confronto alle temperature tipiche di un bruciatore a polverino di carbone, risulta evidente che il meccanismo dominante è il meccanismo di alta temperatura. Questo consente una immediata semplificazione del modello: verranno trascurati i meccanismi di bassa temperatura.

#### 4.1. Stima dei Parametri cinetici A e E<sub>att</sub> specifici per ciascun carbone

I parametri cinetici, fattore di frequenza ed energia di attivazione, sono stati determinati attraverso un processo di regressione non lineare multipla utilizzando come parametri di input l'evoluzione temporale delle specie principali (CHAR, TAR, GAS) prevista dal modello cinetico dettagliato. In tabella 16 vengono riportati i carboni utilizzati per le simulazioni di regressione, mettendo in evidenza sia la composizione elementare sia la ripartizione nei carboni di riferimento.

Le simulazioni numeriche sono state condotte in regime di alta temperatura (1200-1800 K) e con velocità dell'ordine di 10<sup>4</sup> K/s, con tempi di permanenza dell'ordine del secondo. E' stato imposto un profilo di temperatura lineare dalla temperatura ambiente (300 K) alla temperatura di esercizio,

con tempistiche coerenti con la velocità di riscaldamento scelte, seguito da un plateau alla temperatura di esercizio dell'ordine del secondo.

La determinazione dei parametri cinetici di ottimo è un problema di regressione multidimensionale. Il funzionamento del processo di regressione si basa sulla minimizzazione di una funzione obiettivo ottenuta dalla somma degli scarti quadratici di determinate variabili utilizzate come confronto e le previsioni del modello cinetico ridotto in un sistema di simulazione di riferimento.

La funzione obiettivo è: 
$$S(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^{n_E} \sum_{k=1}^{n_y} [(y_{i,k} - g_k(\mathbf{x}_i, \mathbf{b}))]^2$$

Dove:

- $n_E$  è il numero di punti sperimentali
- $n_y$  è il numero delle sono le variabili dipendenti y
- x sono le variabili indipendenti e b è il vettore dei parametri da determinare
- $g_k$  è il risultato del modello.

L'algoritmo si muove nello spazio multidimensionale formato dal set di parametri da modificare ricalcolando il valore della funzione obiettivo per ogni simulazione effettuata variando i parametri. Il programma utilizza la classe *BzzNonLinearRegression*, inserita nelle librerie numeriche BzzMath 6.0 (Buzzi-Ferraris, <http://homes.chem.polimi.it/gbuzzi/>) per trovare il minimo della funzione obiettivo. Uno dei metodi implementati è il metodo di Newton, che si presta molto bene a determinare il minimo di questa funzione obiettivo. Il metodo di Newton è un metodo molto efficiente e ha un convergenza quadratica.

Il processo di regressione può essere schematizzato in figura 16:

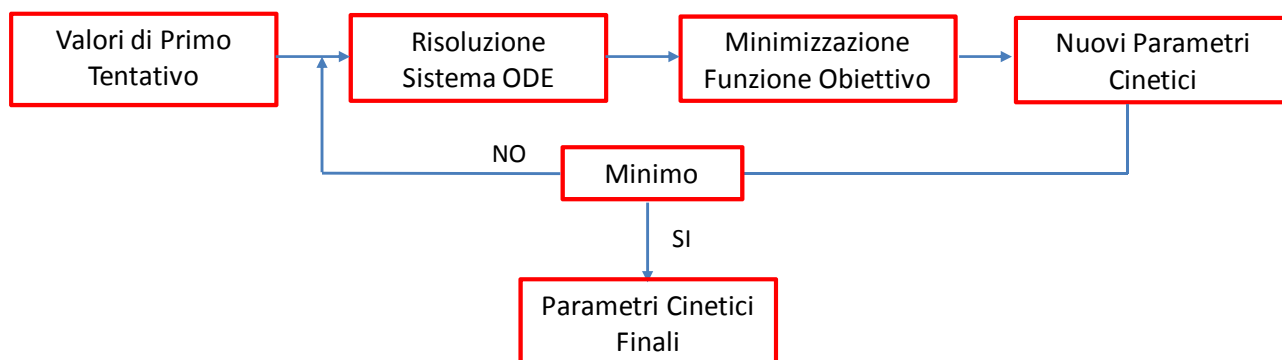


Figura 16: Schematizzazione del processo di regressione

Partendo da valori di primo tentativo, viene risolto il sistema di equazioni differenziali e modificati i parametri fino al raggiungimento della condizione di minimo della funzione obiettivo.

In tabella 16, oltre alla composizione elementare e alla ripartizione nei carboni di riferimento, vengono riportati i parametri cinetici ottenuti dal processo di regressione non lineare multipla.

Tabella 16: Elenco dei carboni analizzati, ripartizione nei carboni di riferimento, fattore di frequenza ed energia di attivazione ottenuti dal processo di regressione.

Coal	C	H	O	N	S	COAL1	COAL2	COAL3	CHAR	A [s <sup>-1</sup> ]	E[kcal/kmol]
Yallourn	65.40	4.90	28.80	0.60	0.30	0.00	0.15	0.82	0.03	7.36x10 <sup>17</sup>	55676
Morwell	67.40	5.00	26.80	0.50	0.30	0.00	0.25	0.74	0.01	4.16 x10 <sup>17</sup>	55563
Velva	69.10	4.80	23.90	1.40	0.60	0.00	0.32	0.64	0.04	3.90 x10 <sup>17</sup>	56140
Soyakoishi	70.20	5.20	22.40	1.80	0.20	0.11	0.29	0.61	0.00	4.01 x10 <sup>17</sup>	57198
South Beluah	71.80	4.70	19.20	1.40	2.90	0.00	0.49	0.47	0.04	1.60 x10 <sup>17</sup>	56471
Colowyo	74.00	5.00	18.60	1.90	0.40	0.00	0.58	0.42	0.00	7.86 x10 <sup>16</sup>	55947
Wandoan	78.50	5.80	14.40	0.90	0.40	0.38	0.24	0.37	0.00	3.05 x10 <sup>15</sup>	56822
Hunter Valley	80.30	5.00	12.20	2.00	0.40	0.00	0.83	0.17	0.00	4.06 x10 <sup>16</sup>	56443
Liddel	83.50	5.40	8.40	2.10	0.60	0.21	0.71	0.08	0.00	5.14 x10 <sup>16</sup>	58783
Newvale	84.20	5.00	8.90	1.40	0.50	0.00	0.95	0.04	0.01	3.48 x10 <sup>16</sup>	57947
Yubari Shinko	86.90	5.60	5.20	1.90	0.30	0.34	0.65	0.00	0.02	5.31 x10 <sup>15</sup>	60601
Vicary Creek	87.80	4.70	5.00	2.10	0.40	0.23	0.62	0.00	0.15	7.17 x10 <sup>16</sup>	61462
Keyston	89.40	4.40	3.10	2.20	0.80	0.36	0.39	0.00	0.25	2.52 x10 <sup>16</sup>	64454
Hongay	93.70	3.30	1.30	1.20	0.80	0.36	0.16	0.00	0.48	5.04 x10 <sup>15</sup>	69946

In figura 17 vengono mostrati gli andamenti del logaritmo fattore di frequenza e dell'energia di attivazione in funzione del tenore massivo percentuale di carbonio.

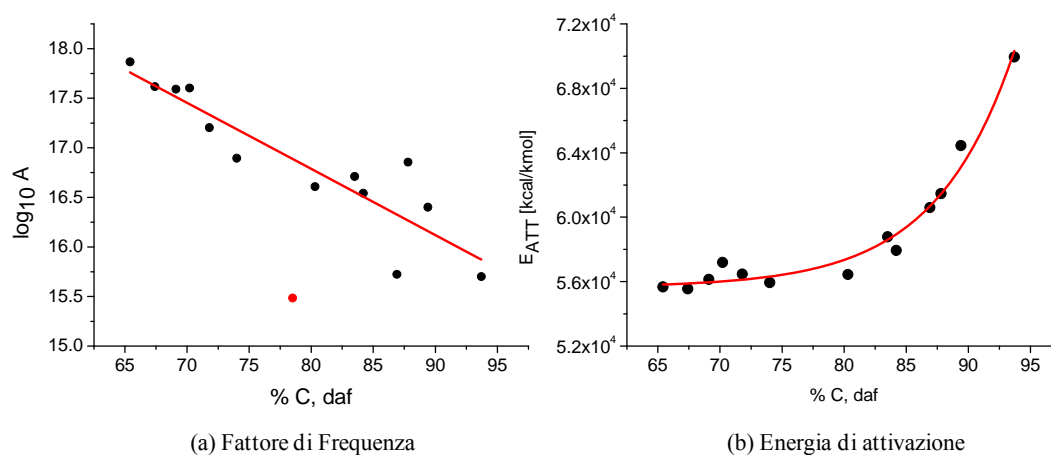


Figura 17: Fattore di Frequenza (a) ed Energia di Attivazione (b) in funzione della percentuale di carbonio

Come è possibile osservare e come era lecito attendersi esiste un andamento di reattività: la velocità di volatilizzazione diminuisce all'aumentare del rango del carbone, questo sia in termini di fattore di frequenza (A) decrescente, che di energia di attivazione (E) crescente. Dagli andamenti risulta

evidente la possibilità di utilizzo di una correlazione lineare per il logaritmo di A e di una correlazione esponenziale per E. E' anche da sottolineare la presenza di un dato deviante nel caso del fattore di frequenza. Questa è legato al carbone Wandoan (carbone bituminoso), che presenta un fattore di frequenza confrontabile con quello appartenente alla classe dei carboni antracitici. L'anomalia è legata all'elevato tenore di idrogeno, se confrontato con carboni analoghi, che si riflette su un elevato contenuto di COAL<sub>1</sub>, il quale tra i carboni di riferimento, risulta quello più refrattario.

Una semplice regressione consente quindi di determinare i parametri:

$$\log_{10} A = 22.1 - 0.067 \times C_{\%} \quad R^2 = 0.81$$

$$E = 5.67 \times 10^{-3} e^{\frac{C_{\%}}{6.35}} + 55653 \quad R^2 = 0.97$$

Le unità di misura dei parametri cinetici sono: mol, l, cal, s.

## 4.2. Stima dei coefficienti stechiometrici specifici per ciascun carbone

La necessità di rispettare i bilanci atomici implica la conoscenza della composizione atomica di ciascuna specie coinvolta nel processo cinetico di pirolisi. Si osservi che il modello cinetico di rilascio delle specie solforose contempla anche il contributo delle frazione inorganica di zolfo. Di conseguenza è necessaria una ri-normalizzazione della composizione elementare su base daf a fronte del contributo della frazione inorganica solforata. Il tenore di zolfo inorganico viene calcolato come segue:

$$S_{ING,\%} = \frac{0.54}{0.46} S_{ORG,\%}$$

La composizione atomica di ciascun carbone viene determinata partendo dalle informazioni relative alla composizione elementare su base ri-normalizzata.

$$j_{COAL} = \frac{\%_j}{PM_j} \quad j = C, H, O, N, S$$

Dove:

- $\%_j$  è la percentuale massiva ri-normalizzata dell'elemento j nel carbone di partenza
- $PM_j$  è il peso molecolare dell'elemento j

In altre parole, il calcolo del peso molecolare di ciascun carbone è fissato a 100 kg/kmol.

#### 4.2.1. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi CHO.

Per semplicità di lettura, in tabella 17 viene riportato lo schema cinetico dettagliato contenente solamente le reazioni di alta temperatura presentate nel meccanismo di tabella 1:

Tabella 17: Schema cinetico dettagliato di alta temperatura estratto dal meccanismo di tabella 1

		A <sup>(*)</sup>	E <sub>ATT</sub> <sup>(*)</sup>
<b><u>COAL1</u></b>			
1	COAL <sub>1</sub> → 5. CHAR <sub>H</sub> + .25 CHAR <sub>C</sub> + .5 H <sub>2</sub> + .75 CH <sub>4</sub> + 1. C <sub>2-5</sub>	1.0x10 <sup>14</sup>	75000
2	COAL <sub>1</sub> → TAR <sub>1</sub>	1.0x10 <sup>14</sup>	75000
<b><u>COAL2</u></b>			
3	COAL <sub>2</sub> → 0.61 CHAR <sub>C</sub> + 4.33 CHAR <sub>H</sub> + .21 COAL <sub>1</sub> + .16 BTX* + .27 CH <sub>4</sub> + .7 CO + .1 H <sub>2</sub> O + .2 {COH <sub>2</sub> }* + .28 H <sub>2</sub>	4.0x10 <sup>18</sup>	63000
4	COAL <sub>2</sub> → TAR <sub>2</sub>	4.0x10 <sup>17</sup>	63000
<b><u>COAL3</u></b>			
5	COAL <sub>3</sub> → COAL <sub>3</sub> *	5.0x10 <sup>18</sup>	61000
6	COAL <sub>3</sub> * → 1.5 CHAR <sub>H</sub> + .82 CHAR <sub>C</sub> + 2.08 CO + .25 Ox-C + .14 CH <sub>4</sub> + 1.2 H <sub>2</sub> O + .7 C <sub>2-5</sub> + .5 CO <sub>2</sub> + .47 {COH <sub>2</sub> }* + .16 BTX* + .25 COAL <sub>1</sub> + .29 H <sub>2</sub>	1.2x10 <sup>8</sup>	30000
7	COAL <sub>3</sub> → TAR <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.0x10 <sup>18</sup>	61000
8	CO* → CO	1.0x10 <sup>2.5</sup>	20000
9	COH <sub>2</sub> * → CO* + H <sub>2</sub>	2.4x10 <sup>9</sup>	39000
10	BTX* → BTX	1.0x10 <sup>12.6</sup>	48000
11	CHAR <sub>H</sub> → CHAR <sub>C</sub> + 0.5 H <sub>2</sub>	1.0x10 <sup>12</sup>	80000

(\*) k= A exp (-E<sub>ATT</sub>/RT) (Units are kcal, kmol, m, K, s)

Considerare uno schema cinetico *One Step*, a dispetto di uno schema cinetico dettagliato, implica trascurare tutti i processi chimici di rilascio successivo, in relazione a gruppi intrappolati nel metaplasto ed indicati nello schema cinetico con (\*), e tutti i processi di annealing, ovvero responsabili della deidrogenazione dovuta all'invecchiamento del char (CHAR<sub>H</sub> → CHAR<sub>C</sub>).

In tabella 18 vengono riportati i coefficienti stechiometrici delle singole specie ottenute dalla decomposizione dello specifico carbone di riferimento. I coefficienti riportati in tabella 18 sono stati ottenuti nel seguente modo:

1. Le reazioni competitive di ciascun carbone (COAL<sub>i</sub>  $\xrightarrow{R1}$  αResiduo + βGAS, COAL<sub>i</sub>  $\xrightarrow{R2}$  TAR<sub>i</sub>) sono state accorpate in un'unica reazione equivalente:

$COAL_1 \rightarrow \alpha' \text{Residuo} + \beta' \text{GAS} + \gamma' \text{TAR}$  dove i coefficienti stechiometrici  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  sono pesati in base al fattore di frequenza di ciascuna reazione. Per esempio:  $\alpha' = \alpha \times \frac{A_{R1}}{A_{R1} + A_{R2}}$

dove  $A_{R1}$  è il fattore di frequenza della reazione 1 e  $A_{R2}$  è il fattore di frequenza della reazione 2.

- Le specie chimiche prodotte da reazioni successive alla reazione di decomposizione del carbone di riferimento sono considerate come se venissero direttamente prodotte. Questo è il caso delle specie  $COAL_1$  (inteso come prodotto derivante dalla decomposizione di  $COAL_2$  e  $COAL_3$ ),  $COH_2^*$ ,  $BTX^*$  e  $CHAR_H$ :

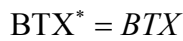
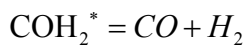
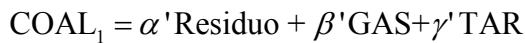


Tabella 18: Stechiometria delle principali specie rilasciate durante la decomposizione di alta temperatura

	$CHAR_C$	$H_2$	$CH_4$	$C_{2-5}$	$BTX$	$CO$	$H_2O$	$CH_3O$	$CO_2$	$TAR_1$	$TAR_2$	$TAR_3$
$COAL_1$	5.13	1.50	0.38	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00
$COAL_2$	9.41	2.69	0.32	0.10	0.15	0.82	0.09	0.00	0.00	0.10	0.09	0.00
$COAL_3$	3.64	1.35	0.17	0.59	0.11	1.82	1.14	0.18	0.64	0.09	0.00	0.29
$CHAR_C$	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

In figura 18 viene riportata la distribuzione delle specie gassose, prevista dallo schema cinetico dettagliato alla temperatura di 1200 K. Per tenori di carbonio inferiori a 80% w/w le specie gassose principali sono  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , mentre per tenori di carbonio superiori, (85% w/w) le specie gassose organiche  $C_xH_y$  diventano le specie dominanti. Nello schema è presente anche una specie organica ossigenata, indicata come  $CH_3O$  (miscela equimolecolare di  $CH_2O$  e  $CH_3OH$ ), ma con tenori decisamente trascurabili rispetto sia alle specie inorganiche ossigenate sia rispetto alle specie organiche  $C_xH_y$ . E' ragionevole quindi utilizzare come specie gassose di riferimento le specie inorganiche ossigenate ed una opportuna specie  $C_xH_y$  come specie rappresentativa della miscela idrocarburica organica.

Per la determinazione dei coefficienti stechiometrici di reazione, si sono fatte le seguenti ipotesi:

- Il TAR ha la stessa composizione elementare in termini CHO del TAR previsto dallo schema cinetico dettagliato.

- La specie gassosa  $\text{CH}_3\text{O}$ , in relazione al basso contenuto evidenziato in figura 18, viene vista come una miscela equivalente di  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ :  $\text{CH}_3\text{O} = 0.5 \text{CO} + 0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{CH}_4$ .
- Le specie gassose considerate nello schema sono  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ed una miscela  $\text{C}_x\text{H}_y$ .

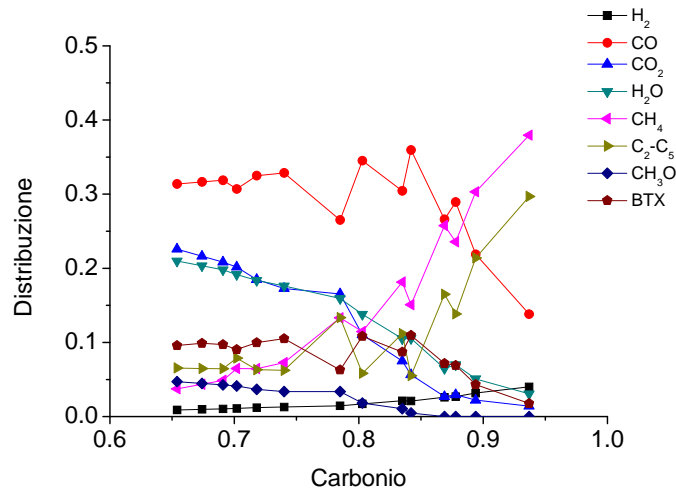


Figura 18: Distribuzione delle specie gassose previste dallo schema dettagliato a 1200 K in funzione del tenore di carbonio nel carbone di partenza.

Tabella 19: Ripartizione delle principali specie rilasciate durante la decomposizione di alta temperatura, considerando la specie  $\text{CH}_3\text{O} = 0.5 \text{CO} + 0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{CH}_4$ .

	$\text{CHAR}_C$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_{2-5}$	$\text{BTX}$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{TAR}_1$	$\text{TAR}_2$	$\text{TAR}_3$
$\text{COAL}_1$	5.13	1.50	0.38	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00
$\text{COAL}_2$	9.41	2.69	0.32	0.10	0.15	0.82	0.09	0.00	0.10	0.09	0.00
$\text{COAL}_3$	3.64	1.35	0.26	0.59	0.11	1.91	1.23	0.64	0.09	0.00	0.29
$\text{CHAR}_C$	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Al fine di rispettare la chiusura dei bilanci atomici è necessario conoscere la composizione chimica della specie lumped  $\text{TAR}_{\text{CHO}}$ . Per determinare la composizione atomica della specie  $\text{TAR}_{\text{CHO}}$  è necessario conoscere la frazione molare di ciascun  $\text{TAR}_i$  nella miscela  $\text{TAR}_{\text{CHO}}$  complessiva. La quantità prodotta di ciascuna specie  $\text{TAR}_i$  viene calcolata come media pesata sul rapporto molare ( $\text{kmol COAL}_i/\text{kg COAL}_{\text{CHO}}$ ) di ciascun carbone di riferimento  $\text{COAL}_i$  e sulla base dei coefficienti stechiometrici riportati in tabella 19.

$$\text{TAR}_i = \sum_{i=1}^{N_{\text{COAL}}} \frac{\omega_{\text{COAL}_i}}{PM_{\text{COAL}_i}} \times \alpha_{\text{COAL}_i}$$

$$x_{\text{TAR}_i} = \frac{\text{TAR}_i}{\sum_{j=1}^4 \text{TAR}_j}$$

Dove:

- $\omega_{COALi}$  è la frazione massiva del carbone di riferimento  $COAL_i$ ,  $PM_{COALi}$  è il suo peso molecolare.
- $TAR_i$  sono le kmoli di  $TAR_i$  per kg di  $COAL_{CHO}$
- $x_{TARi}$  è la frazione molare della specie  $TAR_i$  nella miscela  $TAR_{CHO}$
- $N_{COAL}$  sono i 4 carboni di riferimento.

Partendo dalla frazione molare di ciascuna specie  $TAR_i$  è possibile determinare la composizione atomica della specie  $TAR_{CHO}$ .

$$\begin{cases} C_{TAR} = \sum_{i=1}^{NTAR} x_{TARi} \times C_{TARi} \\ H_{TAR} = \sum_{i=1}^{NTAR} x_{TARi} \times H_{TARi} \\ O_{TAR} = \sum_{i=1}^{NTAR} x_{TARi} \times O_{TARi} \end{cases}$$

Dove:

- $NTAR$  sono i 3 composti TAR di riferimento:  $TAR_1$ ,  $TAR_2$ ,  $TAR_3$ .
- $C_{TARi}$ ,  $H_{TARi}$ ,  $O_{TARi}$  sono i contenuti atomici di C, H, O nelle specie  $TAR_i$ :
  1.  $TAR_1$ :  $C_{12}H_{11}$
  2.  $TAR_2$ :  $C_{14}H_{10}O$
  3.  $TAR_3$ :  $C_{11}H_{10}O_2$

I coefficienti stechiometrici delle specie  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CHAR$ ,  $TAR_{CHO}$  sono calcolati come media pesata sul rapporto molare di ciascun carbone di riferimento  $COAL_i$  e sulla base dei coefficienti stechiometrici riportati in tabella 19:

$$\alpha_j = (100 - N\% - S\%) \times \sum_{i=1}^{N_{COAL}} \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j} \quad j = CO, CO_2, H_2O, CHAR$$

$$\alpha_{TAR} = \frac{(100 - N\% - S\%)}{PM_{TAR}} \times \sum_{j=1}^{NTAR} PM_j \sum_{i=1}^4 \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j}$$

Dove:

- $\alpha_j$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $j$  per la reazione *One Step*
- $N\%$ ,  $S\%$  sono le percentuali massive di S e N ri-normalizzate



- $\alpha_{COALi,j}$  è il coefficiente stechiometrico riportato in tabella 19 della specie j nel carbone di riferimento  $COAL_i$ .

La sommatoria di indice i che compare nelle relazioni precedente fornisce le kmoli della specie j per kg di carbone CHO, dato che il modello cinetico dettagliato contempla solo le specie atomiche C, H, O. Al fine di ottenere le kmoli della specie j per kmole di carbone CHONS è necessario moltiplicare la sommatoria per la percentuale massiva di CHO nel carbone di partenza.

Il coefficiente stechiometrico della specie  $C_xH_y$  viene calcolato imponendo la chiusura dei bilanci atomici CH. La chiusura dei bilanci atomici all'ossigeno è correttamente ottenuta senza l'introduzione di una specie fittizia  $C_xH_yO_z$ , dato che la frazione atomica di ossigeno nella miscela TAR del modello dettagliato è la stessa della specie lumped TAR del modello *One Step* e che la specie  $CH_3O$  viene suddivisa in una miscela di composti ossigenati inorganici direttamente contemplati nel calcolo dei coefficienti stechiometrici della reazione *One Step*. E' stata scelta come specie lumped  $C_xH_y$  una miscela di  $C_2H_4$  e  $H_2$ . I coefficienti stechiometrici delle due specie risultano:

$$\Delta C = \omega_{C,coal} - PM_C \sum_{i=1}^{Nspecie} \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j}$$

$$\Delta H = \omega_{H,coal} - PM_H \sum_{i=1}^{Nspecie} \frac{\omega_{COALi}}{PM_{COALi}} \times \alpha_{COALi,j}$$

$$\alpha_{C_2H_4} = \frac{PM_{COAL}}{2} \times \frac{\Delta C}{PM_C}$$

$$\alpha_{H_2} = \frac{PM_{COAL}}{2} \times \left[ \frac{\Delta H}{PM_H} - 4 \times \alpha_{C_2H_4} \right]$$

Dove:

- $\omega_{C,coal}$  è la frazione massiva di C normalizzata secondo quanto previsto dallo schema cinetico dettagliato CHO
- $\Delta C$ ,  $\Delta H$  sono la differenza massiva rispettivamente di C e H tra la frazione massiva normalizzata di C e H rispetto a quella calcolata considerando le "Nspecie": CHAR (carbonio puro), TAR, CO,  $CO_2$  e  $H_2O$ .

### 4.3. Stima dei coefficienti stechiometrici per le specie azotate e solforate

Gli stessi carboni utilizzati per la riduzione del modello cinetico di pirolisi CHO sono stati utilizzati per la riduzione dello schema cinetico di pirolisi dell'azoto e dello zolfo. Le simulazioni numeriche sono state condotte in regime di alta velocità di riscaldamento  $10^4$  K/s, in un range di temperatura di 1200-1800 K. Ad un iniziale riscaldamento dalla temperatura ambiente alla temperatura di esercizio, è seguito un plateau alla temperatura di esercizio con un tempo complessivo di pirolisi dell'ordine del secondo.

#### 4.3.1. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi delle specie azotate.

In tabella 20 viene riportata la ripartizione dei diversi carboni nelle specie azotate di riferimento secondo quanto previsto dalla loro caratterizzazione.

Tabella 20: Ripartizione della frazione di azoto nei composti azotati di riferimento.

Coal	N-COAL <sub>1</sub>	N-COAL <sub>2</sub>	N-COAL <sub>3</sub>	NCHAR
Yallourn	0.00	0.15	0.82	0.03
Morwell	0.00	0.25	0.74	0.01
Velva	0.00	0.32	0.64	0.04
Soyakoishi	0.11	0.29	0.61	0.00
South Beluah	0.00	0.49	0.47	0.04
Colowyo	0.00	0.58	0.42	0.00
Wandoan	0.38	0.24	0.37	0.00
Hunter Valley	0.00	0.83	0.17	0.00
Liddel	0.21	0.71	0.08	0.00
Newvale	0.00	0.95	0.04	0.01
Yubari Shinko	0.34	0.65	0.00	0.02
Vicary Creek	0.23	0.62	0.00	0.15
Keyston	0.36	0.39	0.00	0.25
Hongay	0.36	0.16	0.00	0.48

In figura 19 vengono riportate le distribuzioni delle differenti frazioni di azoto nella fase solida, nella fase tar e nella fase gas. E' possibile osservare un andamento regolare delle differenti frazioni in funzione del tenore di carbonio presente nel carbone. Unica eccezione sono i dati relativi al carbone Wandoan di cui si è già discusso in precedenza la peculiarità.

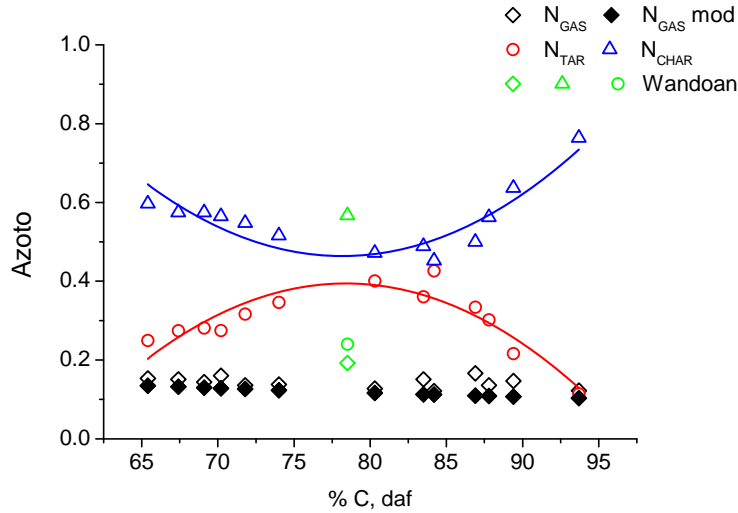


Figura 19: Distribuzione delle specie azotate nella fase solida, tar e gas in funzione della percentuale massiva di carbonio del carbone di partenza.

Con semplici regressioni lineari è possibile determinare la ripartizione dello azoto nelle diverse fasi.

$$N_{TAR} = -6.56 + 0.177 \times C_{\%} - 1.13 \times 10^{-3} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.79$$

$$N_{CHAR} = 7.3 - 0.175 \times C_{\%} + 1.12 \times 10^{-3} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.79$$

$$N_{GAS} = 1 - N_{TAR} - N_{CHAR}$$

Nuovamente, dalla figura 19, si può osservare l'anomalo comportamento del carbone Wandoan, in relazione a carboni appartenenti al suo stesso rango.

Il coefficiente stechiometrico relativo alla specie azotata nella frazione j per unità molare di COAL, risulta:

$$\alpha_{N,j} = N_j \times \omega_N^0 \times \frac{PM_{Coal}}{PM_N} \quad j = CHAR, TAR, GAS$$

Dove:

- $\alpha_{N,j}$  è il coefficiente stechiometrico della specie azotata nella frazione j per unità molare di COAL
- $N_j$  è la frazione massiva della specie azotata nella fase j, rispetto al contenuto iniziale di azoto nel carbone di partenza  $\omega_N^0$
- $PM_{Coal}$  è il peso molecolare del carbone (100 kg/kmol) e  $PM_N$  è il peso molecolare dell'azoto (14 kg/kmol)

### 4.3.2. Riduzione dello schema cinetico di pirolisi delle specie solforate

In tabella 21 viene riportata la ripartizione dei diversi carboni nelle specie solforate di riferimento secondo quanto previsto dalla caratterizzazione delle stesse.

Tabella 21: Ripartizione della frazione di zolfo nei composti solforati di riferimento.

Coal	S <sub>AL</sub>	S <sub>ARO</sub>	S <sub>THIO</sub>	S <sub>PYR</sub>	S <sub>S</sub>
Yallourn	0.226	0.149	0.085	0.49	0.05
Morwell	0.213	0.152	0.094	0.49	0.05
Velva	0.201	0.155	0.103	0.49	0.05
Soyakoishi	0.194	0.156	0.109	0.49	0.05
South Beluah	0.183	0.157	0.119	0.49	0.05
Colowyo	0.169	0.156	0.134	0.49	0.05
Wandoan	0.139	0.149	0.171	0.49	0.05
Hunter Valley	0.127	0.143	0.189	0.49	0.05
Liddel	0.106	0.127	0.226	0.49	0.05
Newvale	0.102	0.122	0.236	0.49	0.05
Yubari Shinko	0.084	0.1	0.275	0.49	0.05
Vicary Creek	0.078	0.091	0.29	0.49	0.05
Keyston	0.067	0.074	0.318	0.49	0.05
Hongay	0.039	0.021	0.399	0.49	0.05

In figura 20 vengono riportate le distribuzioni delle differenti frazioni di zolfo nella fase solida, nella fase tar e nella fase gas.

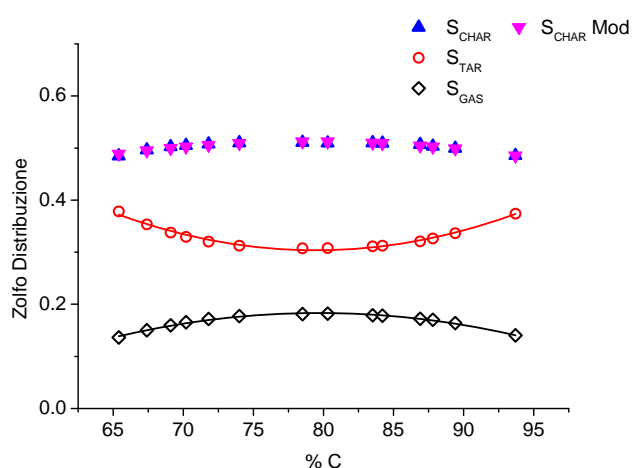


Figura 20: Distribuzione delle specie solforate nella fase solida, tar e gas in funzione della percentuale massiva di carbonio del carbone di partenza.

Anche in questo caso è possibile osservare un andamento delle differenti frazioni in funzione del tenore di carbonio presente nel carbone.

$$S_{TAR} = -2.48 - 5.49 \times 10^{-2} \times C_{\%} + 3.45 \times 10^{-4} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.99$$

$$S_{GAS} = -1.20 + 3.48 \times 10^{-2} \times C_{\%} - 2.182 \times 10^{-4} \times C_{\%}^2 \quad R^2 = 0.97$$

$$S_{CHAR} = 1 - S_{TAR} - S_{GAS}$$

Il coefficiente stechiometrico relativo alla specie solforata nella frazione j r per unità molare di COAL, risulta:

$$\alpha_{S,j} = S_j \times \omega_S^0 \times \frac{PM_{Coal}}{PM_S} \quad j = CHAR, TAR, GAS$$

Dove:

- $\alpha_{S,j}$  è il coefficiente stechiometrico della specie solforata nella frazione j per unità molare di COAL
- $S_j$  è la frazione massiva della specie solforata nella fase j, rispetto al contenuto iniziale di zolfo nel carbone di partenza  $\omega_S^0$
- $PM_{Coal}$  è il peso molecolare del carbone (100 kg/kmol) e  $PM_S$  è il peso molecolare dello zolfo (32 kg/kmol)

#### 4.4. Meccanismo Cinetico *One Step* Complessivo

Il meccanismo semplificato, così come il meccanismo dettagliato, prevede tre fasi: solida, tar e gassosa. Si analizzerà ora i prodotti di ciascuna fase.

##### Fase Solida

La fase solida è costituita dal contributo del residuo proveniente dal meccanismo CHO e dai residui provenienti dai meccanismi N e S.

$$CHAR_{Coal} = CHAR_{CHO} + CHAR_N + CHAR_S$$

In alternativa è possibile definire un solo composto residuo,  $CHAR_{Coal}$  di composizione  $C_1N_xS_y$  nel seguente modo:

$$x = N_{CHAR} \times \omega_{COAL}^N \times \frac{PM_{COAL}}{PM_N} \times \frac{1}{\alpha_{CHAR}}$$

$$y = S_{CHAR} \times \omega_{COAL}^S \times \frac{PM_{COAL}}{PM_S} \times \frac{1}{\alpha_{CHAR}}$$

Dove  $\alpha_{\text{CHAR}}$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $\text{CHAR}_{\text{CHO}}$  nella reazione  $\text{COAL} \rightarrow \text{Prodotti}$  nel meccanismo semplificato *One Step* dello schema cinetico dettagliato CHO.

### Fase TAR

La fase tar è costituita dal contributo proveniente dal meccanismo CHO e dai contributi provenienti dai meccanismi N e S.

$$\text{TAR}_{\text{Coal}} = \text{TAR}_{\text{CHO}} + \text{TAR}_{\text{N}} + \text{TAR}_{\text{S}}$$

In alternativa è possibile definire un solo composto residuo,  $\text{TAR}_{\text{Coal}}$  di composizione  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k\text{S}_j$  nel seguente modo:

$x, y, z$  sono stati definiti precedentemente

$$k = N_{\text{TAR}} \times \omega_{\text{COAL}}^{\text{N}} \times \frac{PM_{\text{COAL}}}{PM_{\text{N}}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{TAR}}}$$

$$j = S_{\text{TAR}} \times \omega_{\text{COAL}}^{\text{S}} \times \frac{PM_{\text{COAL}}}{PM_{\text{S}}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{TAR}}}$$

Dove  $\alpha_{\text{TAR}}$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $\text{TAR}_{\text{CHO}}$  nella reazione  $\text{COAL} \rightarrow \text{Prodotti}$  nel meccanismo semplificato *One Step* dello schema cinetico dettagliato CHO.

### Fase GAS

La fase gas è costituita dal contributo proveniente dal meccanismo CHO e dai contributi provenienti dai meccanismi N e S. Le specie HCN e  $\text{H}_2\text{S}$  possono essere utilizzate come specie rappresentative delle specie  $\text{N}_{\text{GAS}}$  e  $\text{S}_{\text{GAS}}$ . Nello specifico, la scelta delle specie HCN e  $\text{H}_2\text{S}$  è legata all'evidenza sperimentale che nelle condizioni di alte velocità di riscaldamento, i principali prodotti gassosi azotati e solforati sono rispettivamente queste due specie.

Dalle relazioni  $\alpha_{\text{N,GAS}}$  e  $\alpha_{\text{S,GAS}}$  sono note le frazioni molari di N e S nella fase gas. Al fine di rispettare la chiusura dei bilanci atomici, sarà necessario depauperare dalla miscela  $\text{C}_x\text{H}_y$  le quantità complementari di H e C per le specie  $\text{H}_2\text{S}$  e HCN.

$$\alpha_j = (100 - N_{\%} - S_{\%}) \times \sum_{i=1}^4 \frac{\omega_{\text{COAL}i}}{PM_{\text{COAL}i}} \times \alpha_{\text{COAL}i,j} \quad j = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{PM_{\text{COAL}}}{2} \times \frac{\Delta\text{C}}{PM_{\text{C}}} - \frac{1}{2} \alpha_{\text{N,GAS}}$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{PM_{\text{COAL}}}{2} \times \left[ \frac{\Delta\text{H}}{PM_{\text{H}}} - 4 \times \alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} \right] + \frac{1}{2} \alpha_{\text{N,GAS}} - \alpha_{\text{S,GAS}}$$

In tabella 22 vengono riportati i coefficienti stechiometrici relativi ai differenti carboni utilizzati nel corso di questa modellazione.

Tabella 22: Coefficienti stechiometrici nella reazione *One Step*

Coal	CHAR			TAR			GAS						
	CHAR <sub>CHO</sub>	CHAR <sub>N</sub>	CHAR <sub>S</sub>	TAR <sub>CHO</sub>	TAR <sub>N</sub>	TAR <sub>S</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	HCN	H <sub>2</sub> S
Yallourn	2.219	0.0279	0.0046	0.143	0.0092	0.0035	0.721	0.432	0.222	0.323	0.632	0.0058	0.0013
Morwell	2.440	0.0214	0.0046	0.140	0.0096	0.0033	0.696	0.393	0.199	0.331	0.722	0.0047	0.0014
Velva	2.795	0.0602	0.0109	0.130	0.0331	0.0075	0.641	0.343	0.171	0.313	0.751	0.0139	0.0035
Soyakoishi	2.627	0.0734	0.0047	0.154	0.0449	0.0031	0.599	0.322	0.161	0.319	0.823	0.0174	0.0015
South Beluah	3.278	0.0516	0.0458	0.117	0.0358	0.0294	0.563	0.258	0.123	0.309	0.849	0.0126	0.0154
Colowyo	3.374	0.0700	0.0064	0.120	0.0552	0.0039	0.571	0.241	0.112	0.327	0.974	0.0177	0.0022
Wandoan	2.989	0.0303	0.0064	0.204	0.0263	0.0038	0.398	0.202	0.100	0.311	0.976	0.0076	0.0023
Hunter Valley	4.198	0.0699	0.0072	0.104	0.0595	0.0043	0.473	0.123	0.044	0.330	1.166	0.0170	0.0026
Liddel	4.146	0.0757	0.0096	0.144	0.0573	0.0058	0.356	0.074	0.022	0.317	1.209	0.0169	0.0034
Newvale	4.677	0.0514	0.0080	0.095	0.0374	0.0049	0.423	0.062	0.010	0.334	1.262	0.0112	0.0028
Yubari Shinko	4.280	0.0779	0.0055	0.167	0.0461	0.0035	0.266	0.030	0.000	0.306	1.242	0.0153	0.0019
Vicary Creek	4.897	0.0867	0.0063	0.130	0.0470	0.0041	0.256	0.028	0.000	0.267	1.078	0.0163	0.0021
Keyston	5.021	0.0989	0.0133	0.148	0.0445	0.0090	0.159	0.018	0.000	0.221	0.922	0.0172	0.0043
Hongay	5.880	0.0586	0.0091	0.128	0.0118	0.0070	0.066	0.007	0.000	0.150	0.634	0.0081	0.0026

Nelle figure 21-23 vengono riportati alcuni confronti tra la predizione del modello dettagliato e la predizione del modello *One step* per tre differenti carboni, Yallourn, rappresentativo dei carboni lignitici, Liddel rappresentativo dei carboni bituminosi e Hongay rappresentativo dei carboni antracitici, a due differenti temperature (1500 e 1800 K). Le prove sono state condotte con una velocità di riscaldamento di  $10^4$  K/s.

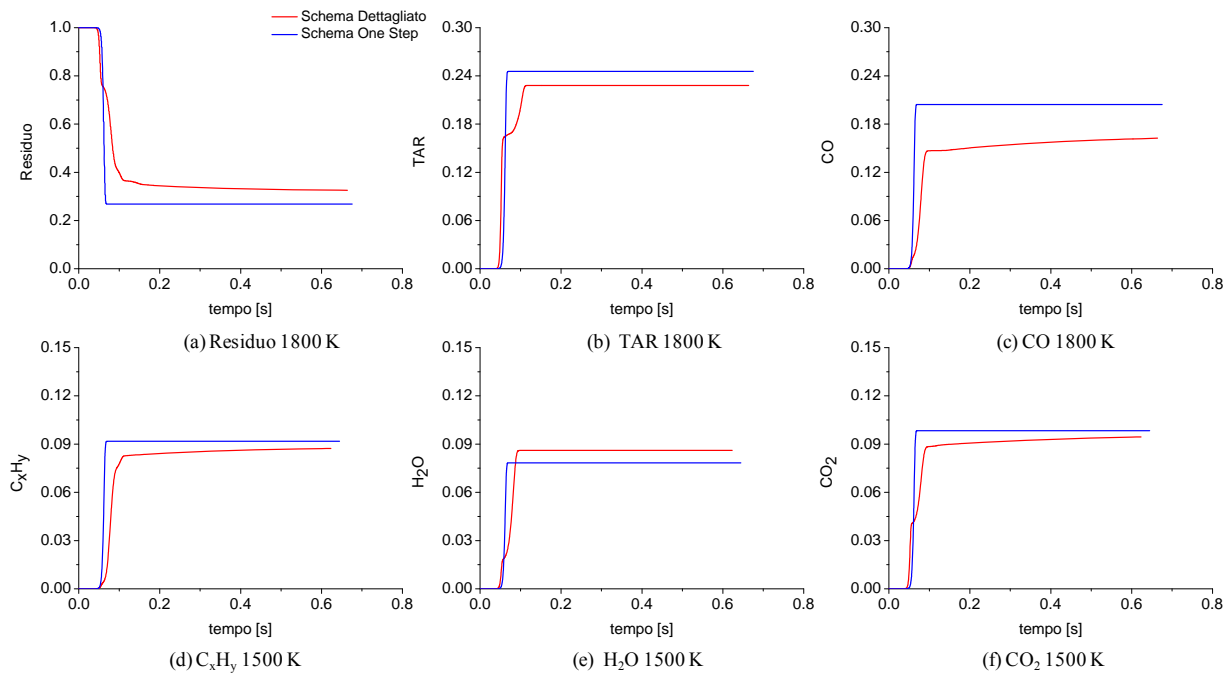


Figura 21: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Yallourn (lignitico) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).

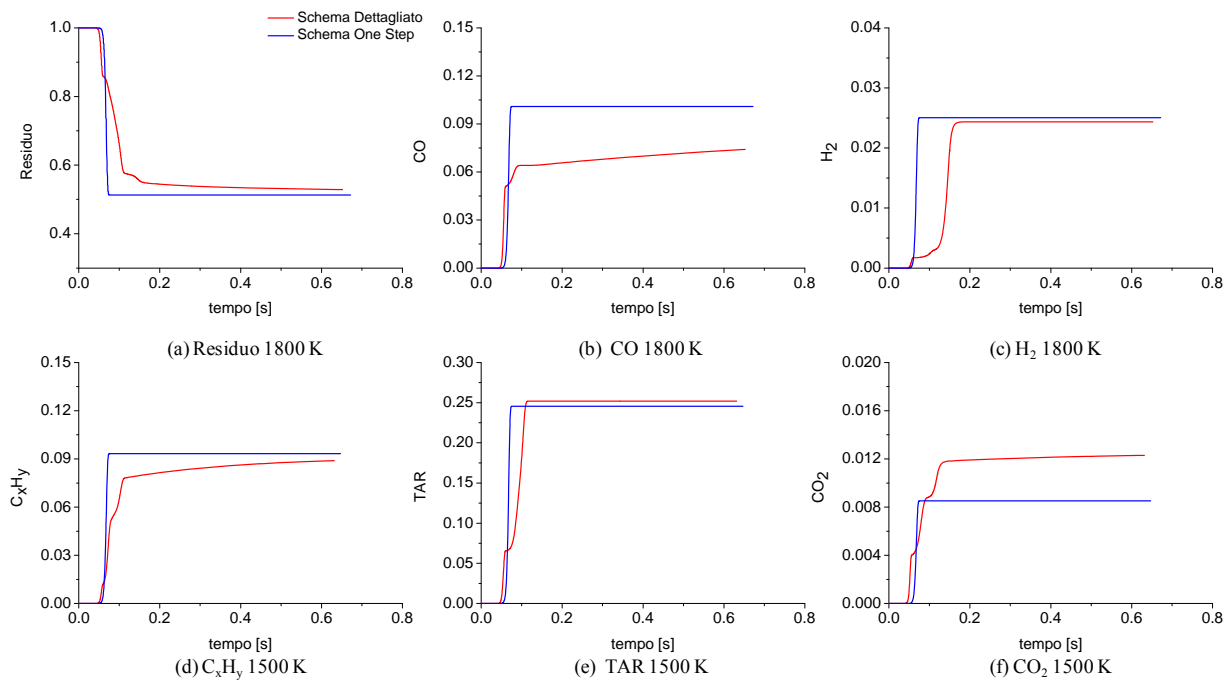


Figura 22: Confronto tra la predizione del modello One Step ed il modello dettagliato per il carbone Liddel (Bituminoso) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).



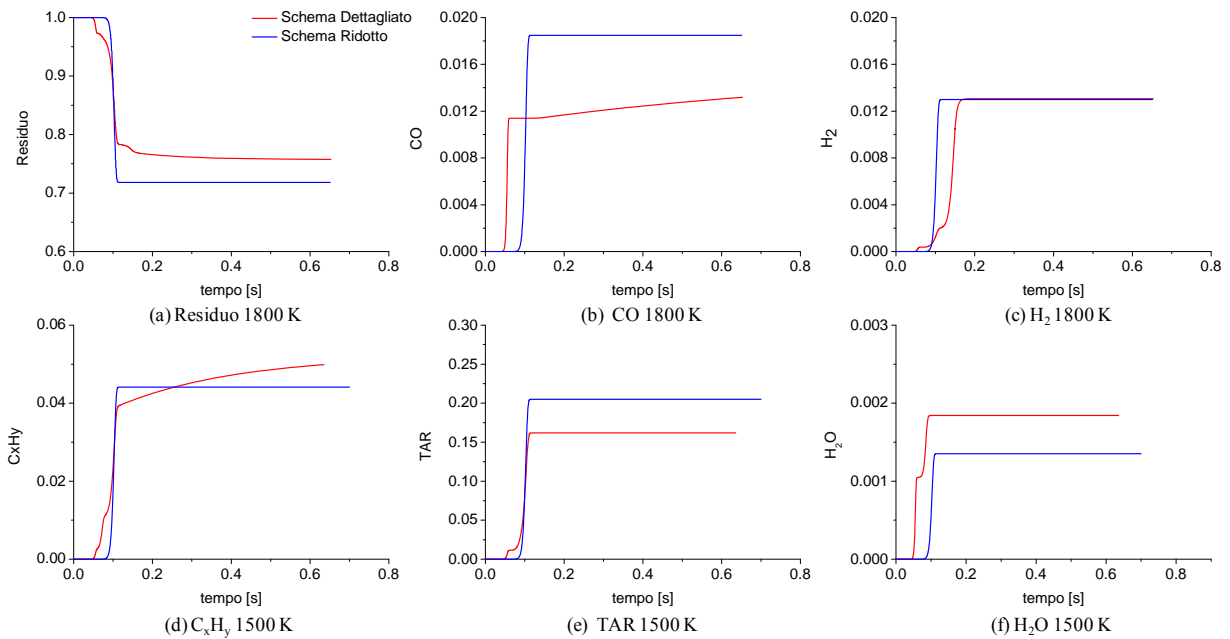


Figura 23: Confronto tra la predizione del modello *One Step* ed il modello dettagliato per il carbone Hongay (Antracitico) a due differenti temperature (1500 e 1800 K).

Complessivamente il modello *One Step* riesce a cogliere i principali aspetti del modello dettagliato. I parametri cinetici sono determinati con buona precisione, mediando l'effetto tra la decomposizione del carbone di riferimento COAL<sub>3</sub> (più reattivo) e la decomposizione del carbone di riferimento COAL<sub>1</sub> (più refrattario).

I valori asintotici sono predetti con ragionevole accuratezza. La differenza può essere legata a due fattori:

1. Il modello dettagliato, anche nel caso di reazioni di alta temperatura prevede la formazioni di specie molecolari intrappolate nelle fase metaplasto, che solo in un secondo momento verranno rilasciate in fase gas. Nel caso delle specie CO e C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> si osserva un trend a crescere in funzione del tempo a testimonianza del continuo rilascio di queste specie dai loro precursori presenti nel metaplasto. Il modello *One step* prevede un rilascio diretto di queste specie, e quindi solo quando la temperatura sarà sufficientemente elevata, i valori asintotici tra i due modelli risulteranno confrontabili
2. Lo schema cinetico dettagliato contempla anche le reazioni di bassa temperatura, che, sebbene di influenza limitata, possono contribuire ad uno scostamento tra il modello dettagliato e quello *One step*.

Nelle figure 24 e 25 vengono riportati i confronti tra la predizione del modello *One Step* ed il modello dettagliato per il rilascio delle specie azotate e solforate a due differenti temperature finali di pirolisi, 1400 K e 1700 K (velocità di riscaldamento  $10^4$  K/s).

In entrambi i casi il modello *One Step* coglie gli aspetti essenziali, sia in termini cinetici (fase iniziale del degrado delle specie azotate e solforate) sia in termini di valori asintotici. Le discrepanze relative al diverso valore asintotico sono attribuibili a due aspetti:

1. Le correlazioni empiriche relative alla distribuzione, in particolare per le specie azotate.
2. Il modello dettagliato, sia delle specie azotate sia delle specie solforate, a differenza del modello *One Step*, mette in conto la reazione di degrado del residuo solido a dare prodotti gassosi, come evidenziato nelle figure 23 e 24 dal continuo degrado del residuo solido.
3. Lo schema cinetico dettagliato contempla anche le reazioni di bassa temperatura, che, sebbene di influenza limitata, possono contribuire ad uno scostamento tra il modello dettagliato e quello *One step*.

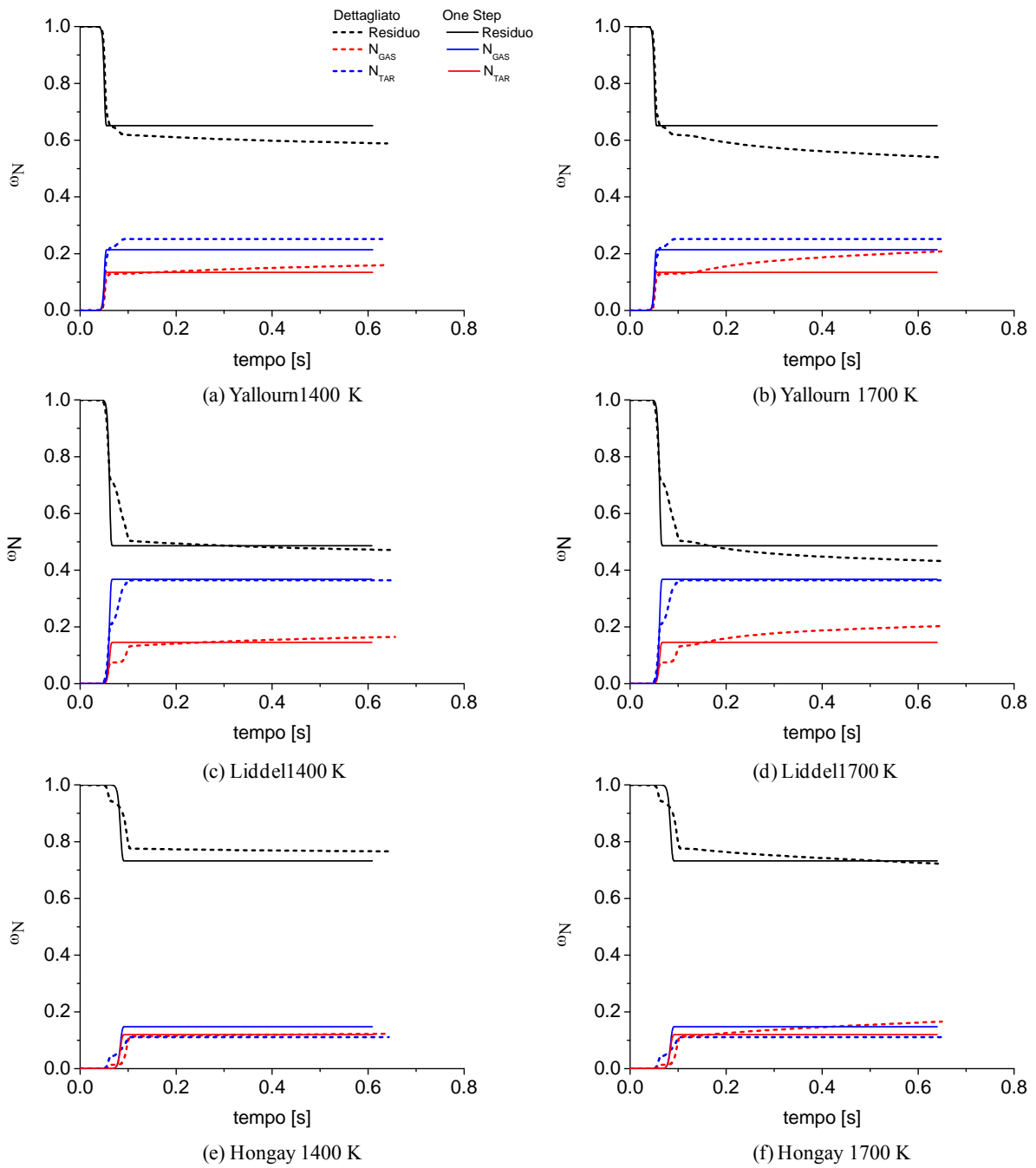


Figura 24: Confronto tra la predizione del modello azotato dettagliato e quello One Step per i diversi carboni a due differenti temperature (1400 e 1700 K).

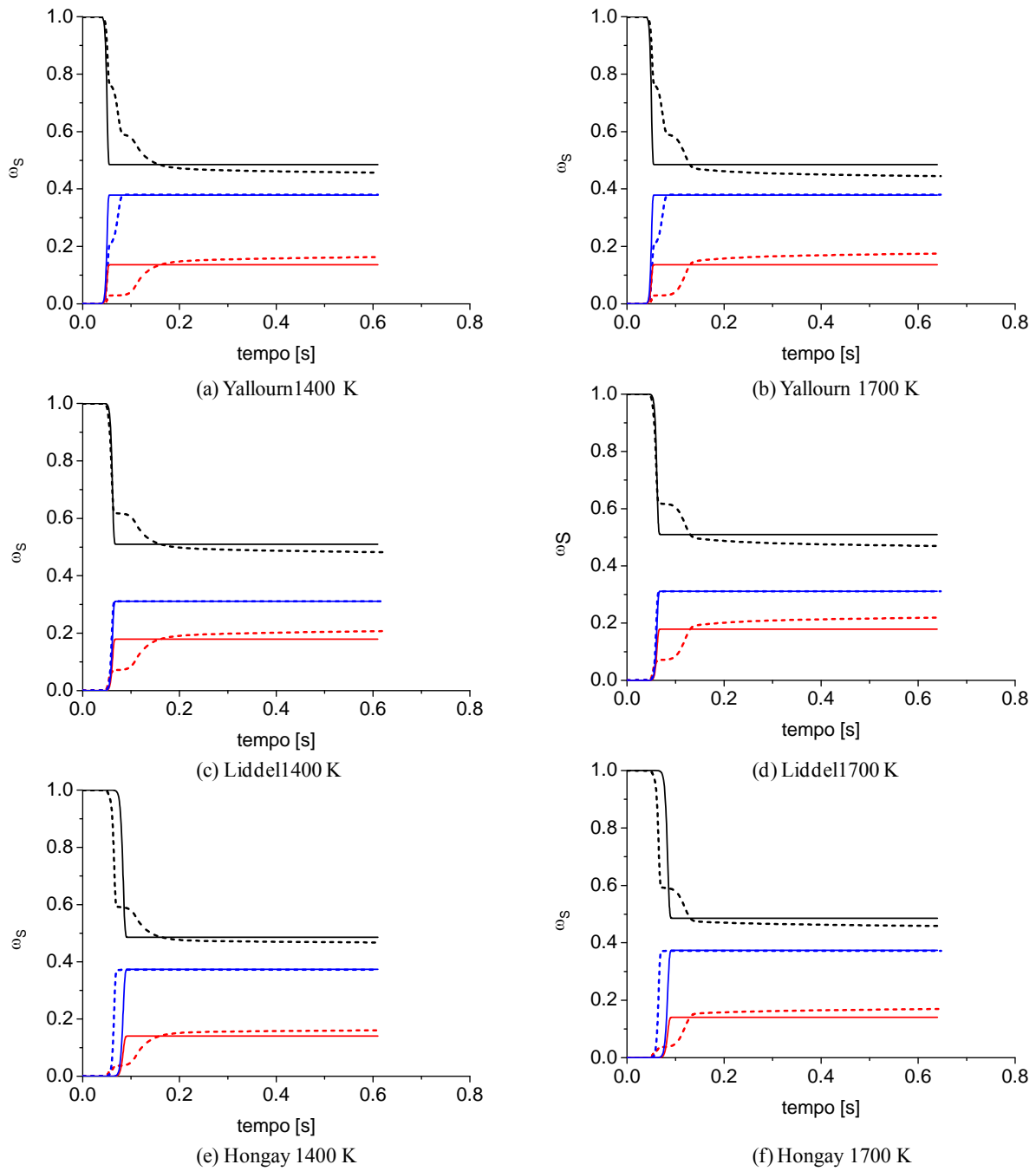


Figura 25: Confronto tra la predizione del modello solfoato dettagliato e quello One Step per i diversi carboni a due differenti temperature (1400 e 1700 K).

## 5. Conclusioni

L'attività di ricerca svolta in questo anno ha consentito la messa a punto di uno schema cinetico "semi-dettagliato" e predittivo della volatilizzazione del carbone. Tale meccanismo è composto da 59 specie e 70 reazioni e consente di descrivere il rilascio delle principali specie gassose, sia organiche che inorganiche, contenente eteroatomi azotati o solforati. Lo stesso dicasi per il tar e per il char, caratterizzati nella loro composizione medie e anche nella eventuale presenza di N e S. Il modello è stato convalidato sulla scorta di un numero consistente di dati sperimentali, mostrandosi in grado di predire le principali caratteristiche sperimentalmente osservate.

E' stato successivamente sviluppato un modello cinetico semplificato *One Step* specifico per ciascun carbone, in grado di essere utilizzato all'interno di codici di fluidodinamica computazionale. Il modello semplificato è stato ottenuto partendo dai risultati del sistema dettagliato, ricavando attraverso processi di semplificazione una formulazione estremamente ridotta e di validità parziale, legata alle condizioni operative, in termini di temperatura e di velocità di riscaldamento, tipiche di un bruciatore a polverino di carbone. I parametri cinetici, fattore di frequenza ed energia di attivazione, sono stati ottenuti attraverso un processo di regressione non lineare. L'obiettivo prefissato e raggiunto, è stato quello di sviluppare delle semplici regole per la determinazione dei coefficienti stechiometrici e delle semplici correlazioni empiriche per la determinazione dei parametri cinetici, specifici per carbone. Con un solo atto reattivo, si riesce a descrivere l'evoluzione temporale dei composti idrocarburici, dei composti azotati e dei composti solforati.

Il modello proposto è in grado di caratterizzare il comportamento della fase solida (CHAR), della fase tar e della fase gassosa, sia in termini di ripartizione nelle differenti fasi sia in termini di composizione delle stesse. In particolare, il modello prevede il rilascio di differenti specie gassose, sia di natura inorganica (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) sia di natura organica (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCN). Il confronto con i risultati del modello completo hanno confermato la validità dell'approccio.

## Bibliografia

- [1] Porada, S. *Fuel*, (2004) 83 (9), 1191-1196.
- [2] Xu C.W., Tomita A. *Fuel* 1987, 66 (5), 627.
- [3] Xu C.W., Tomita A. *Fuel* 1987, 66 (5), 632.
- [4] Solomon P.R., Serio M.A., Carangelo R. M., and Bassilakis R. *Energy & Fuels* 1990 (4), 319.
- [5] Fletcher TH, Kerstein AR, Pugmire RJ, Grant DM. *Energy & Fuels* 1990;4:54–60.
- [6] Hercog, J, Tognotti, L., 2008 IFRF Doc No E 36/y/02
- [7] Perry S.T., *A Global Free-Radical Mechanism for Nitrogen Release During Coal Devolatilization Based on Chemical Structure*, Ph.D thesis, Brigham Young University, Utah, USA.
- [8] Solomon P.R., Colket M.B., *Fuel*, 57:749, 1978.
- [9] Zhang H., Fletcher T.H., *Energy & Fuels*, 15:1512-22, 2001.
- [10] Genetti D., Fletcher T.H., *Energy & Fuels*, 13:1082-1091, 1999.
- [11] Uzun D, Ozdogan S. *Fuel* 1997; 76:995-97.
- [12] Gryglewicz G. *Fuel* 1995; 74:356-61.
- [13] Garcia-Labiano F, Hampartsoumian E, Williams A. *Fuel* 1995; 74:1072-79.
- [14] Miura K, Mae K, Shimada M, Minami H. *Energy & Fuels* 2001; 15:629- 36.
- [15] Gryglewicz G. *Fuel Processing Technology* 1996; 46:217-26.
- [16] Zhou Q, Hu H, Liu Q, Zhu S, Zhao R. *Energy & Fuels* 2005; 19: 892-97.
- [22] Baruah BP, Khare P. *Energy & Fuels* 2007; 21:3346-52.
- [17] Hu H, Zhou Q, Zhu S, Meyer B, Krzack S, Chen G. *Fuel Proc. Techn.* 2004; 85:849- 61.
- [18] Tsai LY, Chen CF, Finkelman RB. *TAO* 2005; 16:641-51.
- [19] Rutkowski P, Gryglewicz G, Mullens S, Yperman J. *Energy & Fuels* 2003; 17:1416-22.
- [20] Jorjani E, Yperman J, Carleer R, Rezai B. *Fuel* 2006; 85:114-20.
- [21] Maes II, Gryglewicz G, Machnikowska H, Yperman J, Franco D V, Mullens J, Van Poucke LC. *Fuel* 1997; 76: 391-96.
- [22] Padgett PL, Rimmer SM, Ferm JC, Hower JC, Eble FC, Mastalerz M. *Int. J. Coal Geology* 1999; 39: 97-120.
- [23] Mastalerz M, Kvale EP, Stankiewicz BA, Portle K. *Organic Geochem.* 1999; 30:57-73.
- [24] Mastalerz M, Padgett PL. *International Journal of Coal Geology* 2002; 48:217- 31.
- [25] Mastalerz M, Padgett PL, Eble CF. *Int. J. Coal Geology* 2000; 43:211- (2000)
- [26] Attar A. *Fuel* 1978 ; 57: 201-12.
- [27] Yan J, Yang J, Liu Z. *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39: 5043- (2005).
- [28] George GN, Gobarty ML, Kelemen SR, Sansone M. *Energy & Fuels* 1991; 5:93-97.
- [29] Huffman GP, Mitra S, Huggins FE, Shah N, Vaidya S, Fulong L, *Energy & Fuels* 1991; 5 : 574-81.
- [30] Niwa K, Katsufuji Y, Maekawa T, *Nippon Kinsoku Gakkai Shi*, 1953; 17: 431.
- [31] Padrick TD, Thomas MG, Stohl FV. *Research Report No. SAND80-1426*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, June 1980.

- [32] Yani S, Zhang D. Fuel Processing Technology 2010; 91: 313-21.
- [33] Yani S, Zhang D. Fuel 2009; 89: 1700-08.
- [34] Nomura M., Pugmire R.J., Fletcher T.H., Morooka S., Ye C., International Research Grant Final report, 1999.
- [35] Kambara S, Takarada T, Yamamoto Y, Kato K. Energy Fuels 1993;7: 1013–20
- [36] Solomon PR, Colket MB, Fuel 1978;57:749
- [37] Blair DW, Wendt JOL, Bartok W. ProcCombust Inst 1976;16:475– 89
- [38] Chen Y, Matsuda H, Hasatani M. In: Michaelian KH. Proceedings of the International Conference on Coal Science, London: Butterworth/Heinemann; 1993. p. 55– 8
- [39] Baxter LL, Mitchell RE, Fletcher TH, Hurt RH. Energy Fuels 1996;10:188–96.
- [40] Sugawara K, Tozuka Y, Sugawara T, Nishiyama Y. Fuel Processing Technology 1994; 37:73-85.
- [41] Pohl J.H., Sarofim A.F., 16th Symposium (International) on Combustion, page 491, Pittsburgh, Pennsylvania, 1977. The Combustion Institute.