

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 intrinseci

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 grafite. 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.

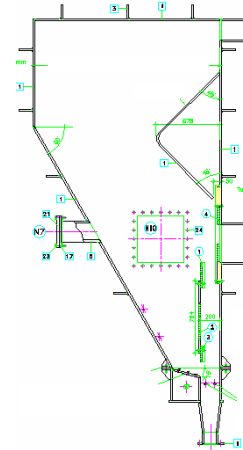
È possibile definire localmente all'interno del reattore delle zone omogenee a ciascuna delle quali applicare un modello idealizzato specifico e successivamente comporre i diversi sub-modelli in termini di scambi di materia e di energia fisicamente accettabili, in modo da rispettare i bilanci globali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

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

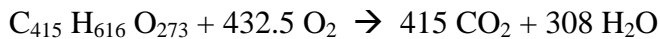
Per quanto riguarda la Biomassa e le portate di alimentazione si prende a riferimento il lavoro presentato alla conferenza 16th European Biomass Conference.

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

Calcolo della formula bruta in base all'analisi elementare $C_{415} H_{616} O_{273}$ (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](#))

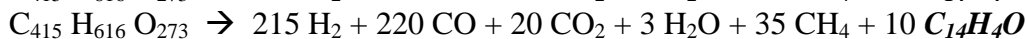
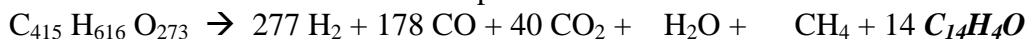
Calcolo dell'entalpia di formazione standard in base al HHV= 19 MJ/kgdaf:
 $\Delta H^\circ = -6214.34 \text{ kJ/kg}$

Reazione di combustione verifica HHV biomassa: (file chemcad: [biomassa_enea.cc6](#))



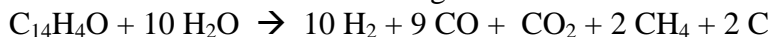
Condizioni standard; conversione Biomassa = 100%.

Sezione di devolatilizzazione con la produzione di solido **Char**:



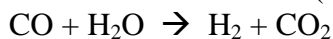
Condizioni standard; conversione Biomassa = 100%.

Porzione del char da inviare alla gassificazione

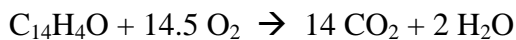


Condizione isobara e adiabatica; conversione Char = 100%

Reazione di water shift (via equilibrio):



Porzione del char da inviare alla combustione



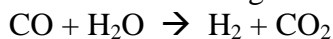
Condizione isobare con carico termico assegnato; conversione ossigeno = 100%

Formazione di tar all'interno del freeboard

	<u>A</u> 10^{-9} sec	<u>E/R</u>
$10 C + 4 H_2 \rightarrow C_{10}H_8$	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

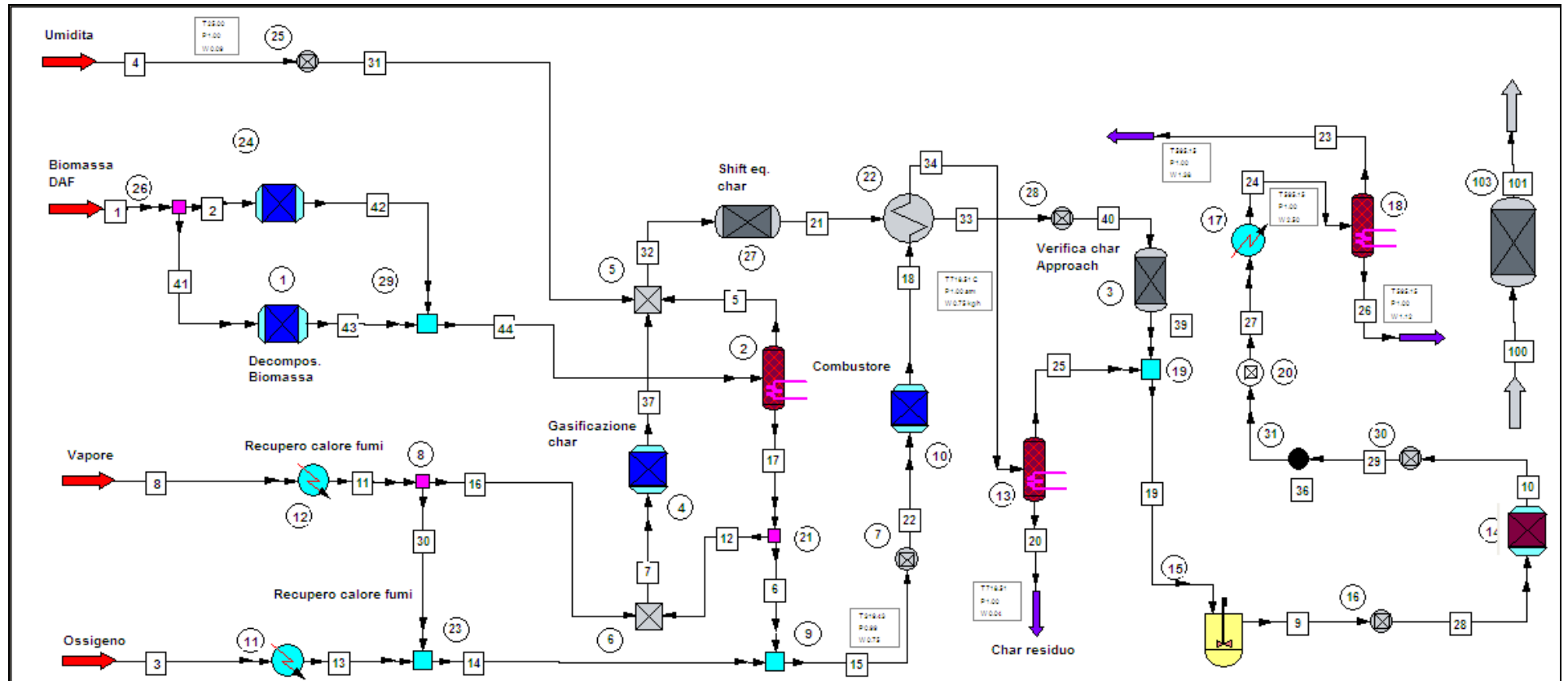
Condizione isobara isoterma, volume e carico termico assegnati.

Reazione di water gas shift all'interno del freeboard:



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 idrogeno e 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

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

Devolatilizzazione,
vincolo stechiometrico,

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

Bilancio di materia,

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

Raggio istantaneo della
particella,

$$Kr(t) = \frac{3}{R(t)^3} \int_0^{R(t)} A e^{-E/RT(r)} r^2 dr; \quad A(R_{0i}) = A_0 (R_{0i}/R_0)^\alpha$$

Costante cinetica media
apparente,

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

Conservazione di
energia,

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

Condizioni al contorno
sulla superficie, ed

$$k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

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)	v	0.8	-
Stefan-Boltzmann constant	σ	$5.67 \cdot 10^{-08}$	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: $\epsilon := 0.001$

Proprietà fisiche della particella e tempo caratteristico in funzione del raggio

$$\rho := 613.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$dp = 10 \text{ mm}$$

$$c_p := 1500 \frac{\text{joule}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$k_c := 0.11 \frac{\text{watt}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Dif} := \frac{k_c}{\rho \cdot c_p}$$

$$\text{Rg} := \frac{dp}{2}$$

$$\tau(\text{Rg}) := \frac{\text{Rg}^2}{\text{Dif}}$$

$$T_0 := 298 \text{ K}$$

$$T_f = (740 + 273) \cdot \text{K}$$

$$T_f = 1013 \text{ K}$$

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

$$\lambda := \frac{T_0}{T_f} \quad \sigma := 5.6705110^{-8} \cdot \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \quad \epsilon_p := 0.8 \quad \epsilon_b := 0.8 \quad \alpha(\text{Rg}) := \frac{\sigma \cdot \text{Rg} \cdot T_f^3}{\left(\frac{1}{\epsilon_p} + \frac{1}{\epsilon_b} - 1\right) \cdot k_c}$$

$$\text{as}(t) := \lambda + (1 - \lambda) \cdot t$$

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

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

Proprietà fisiche del fluido alla temperatura del reattore

$$h_c := 335 \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$$

$$\text{Bi}(\text{Rg}) := \frac{h_c \cdot \text{Rg}}{k_c}$$

$$\text{CON}(t, \text{Rg}) := \text{Bi}(\text{Rg}) \cdot (1 - t)$$

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

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

Risoluzione delle condizioni al contorno, calcolo della temperatura superficiale.

Si richiede raggio, profilo di temperatura, discretizzazione spaziale e temperatura adim.

$$\text{bun}(t, \text{Rg}, \text{Qg}) := \text{CON}(t, \text{Rg}) + \text{IRR}(t, \text{Rg}) - \text{Qg}$$

$$\text{bunc}(t_1, h, t, \text{Rg}, \text{Qg}) := t_1 + h \cdot \text{bun}(t, \text{Rg}, \text{Qg})$$

$$\text{bond}(f_b, z_2, \epsilon, \text{Qg}) := \left| \begin{array}{l} \text{chek} \leftarrow 1 \\ z_1 \leftarrow z_2 \\ \text{while } |\text{chek}| \geq \epsilon \\ \quad \left| \begin{array}{l} z \leftarrow f_b(z_2, h, z_1, \text{Rg}, \text{Qg}) \\ \text{chek} \leftarrow z - z_1 \\ z_1 \leftarrow z \end{array} \right. \\ z_1 \end{array} \right.$$

Definizione dell'equazione da risolvere

Equazione per il profilo di temperatura nei punti interni della particella ($0 < r < r_{ext}$)

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

Conversione temperature $f(\theta) := T_0 + \theta \cdot (T_f - T_0)$ $R_{cg} := 8.314510 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$

Definizione di m_0 , v = frazione volatili e c_p dei volatili.

Calcolo dei volatili sviluppati. Sono richiesti il profilo di temperatura e la discretizzazione spaziale vettore y .

Calcolo della costante cinetica (A, E).

$$m_0 := \left(\frac{dp}{2} \right)^3 \cdot \rho \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \quad v := 0.8 \quad c_{pv} := 2000 \frac{\text{joule}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad y_i := i \cdot h$$

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

$$x \propto (dp) \equiv \left(\frac{dp}{5 \cdot \text{mm}} \right)^{0.7} \quad A1 \equiv \frac{1.5}{x \propto (dp)} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K_{cinn}(\text{Temp}) := 3 \cdot \sum_{i=0}^n \left(k_{cin}(T_{emp_i}) \cdot i^2 \cdot h^3 \right) \quad tm(\text{Temp}) := 3 \cdot \sum_{i=0}^n \left(\text{Temp}_i \cdot i^2 \cdot h^3 \right)$$

$$W_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}) := K_{cinn}(\text{Temp}) \cdot \text{mas}$$

$$H_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}, R_g, t) := W_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}) \cdot \frac{c_{pv}}{k_c \cdot 4 \pi \cdot R_g} \cdot (1 - t)$$

Calcolo del profilo di temperatura arricchito dei punti estremi, con controllo sulla portata di volatili sviluppati.

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

mom1 è la portata calorica dei gas calcolato

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

fin ≡ 7000

Integrazione del sistema

```

risposta(fin, zx) :=
  Rg ←  $\frac{dp}{2}$ 
  Rg0 ← Rg
  mas ← m0v
  mas0 ← mas
  x ← 0
  Qg ← 0
  masvol ← 0
  ttot ← 0
  for j ∈ 0..n
    Tinzj ← 0
  for i ∈ 0..fin
    (
      M ← new temp(Tinz, Qg, mas, Rg, ε)
      for kn ∈ 0..n
        Tinzkn ← Mkn
      Qg ← Mn+1
      masvol ← Mn+2 · k ·  $\frac{\tau(Rg)}{sec}$  + masvol
      Mn+4 ← masvol
      mas ← mas - Mn+2 · k ·  $\tau(Rg) \cdot \frac{kg}{sec}$ 
      x ←  $\frac{mas0 - mas}{mas0}$ 
      Rg ←  $\sqrt[3]{Rg0^3 - \frac{Rg0^3}{1.7} \cdot x}$ 
      Mn+5 ←  $\frac{Rg}{mm}$ 
      Mn+6 ← x
      ttot ←  $\frac{\tau(Rg) \cdot k}{sec}$  + ttot
      Mn+3 ← ttot
      break if x ≥ zx
    )
  M

```

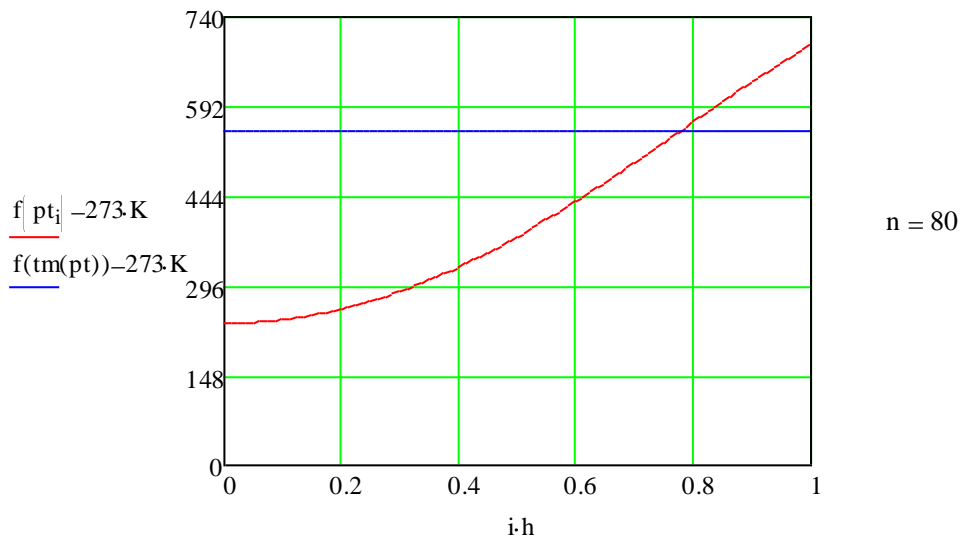
zx è la
conversione

correggi solo per
particelle piccole
a 1.8

$$\text{zappa} := \text{risposta}(\text{fin}, 0.98) \quad \text{pt}_i := \text{zappa}_i \quad \text{tempo_finale} := \text{zappa}_{n+3} \cdot \text{sec}$$

$$\text{Mvol} := \text{zappa}_{n+4} \cdot \text{kg} \quad \text{Wvol} := \text{zappa}_{n+2} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{sec}} \quad \text{diametro} := \text{zappa}_{n+5} \cdot 2 \cdot \text{mm}$$

$$\text{Tcen} := \text{zappa}_0 \quad \text{Tsup} := \text{zappa}_n \quad \text{Tf} - 273 \text{ K} = 740 \text{ K} \quad \text{conversion} := \text{zappa}_{n+6}$$



$$\text{tempo_finale} = 21.1 \text{ s} \quad \text{conversion} = 0.448 \quad \text{Mvol} = 0.115 \text{ gm}$$

$$\text{Wvol} = 6.686 \times 10^{-3} \frac{\text{gm}}{\text{sec}} \quad \text{diametro} = 9.03 \text{ mm}$$

$$f(\text{Tcen}) - 273.15 \text{ K} = 234.63 \text{ K}$$

$$f(\text{Tsup}) - 273.15 \text{ K} = 694.76 \text{ K}$$

$$m0_v = 0.257 \text{ gm} \quad x(10 \text{ mm}) = 1.625 \quad \frac{\text{Mvol}}{m0_v} = 0.448 \quad \text{xxx} = 1 - \frac{\text{Mvol}}{m0_v}$$

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

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