

Località Piacenza	Doc. n. R 2.3/1	
Progetto ECATE	Rev. 0	

Progetto E.C.A.T.E.

Efficienza e Compatibilità Ambientale delle Tecnologie Energetiche



> MODELLAZIONE DI VOLATILIZZAZIONE E GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI

NOTA : IL PRESENTE DOCUMENTO E' EMESSO IN REVISIONE 0, IN PRIMA EMISSIONE. ESSO PUO' ESSERE SOGGETTO A FUTURE REVISIONI

					1
0	Prima emissione	Ing. Frassoldati			Maggio06
REV	DESCRIZIONE	ELABOR	VERIFICATO	APPROVATO	DATA

LEAP / Relazione Semestrale Sottoprogetto 2. Obiettivo Realizzativo 3.

>MODELLAZIONE DI VOLATILIZZAZIONE E GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI

1. MOTIVAZIONI E OBIETTIVI

1.1 Background

I combustibili fossili (carbone, derivati del petrolio e gas naturale) rappresentano una fonte essenziale di energia. Negli ultimi anni la crescente domanda energetica globale e i problemi di natura ambientale spingono verso la ricerca di tecnologie più efficienti per la conversione delle fonti energetiche, con un minor impatto ambientale.

La quantità di CO₂ è cresciuta del 30% rispetto al 1750 e alcune stime riportano che il valore di biossido nella seconda parte di questo secolo sarà doppia rispetto a quello dell'età pre-industriale. Numerosi Paesi hanno sottoscritto il trattato di Kyoto per contenere le emissioni di CO₂. La gran parte della CO₂ deriva dall'uso di combustibili fossili, in particolare carbone. Quest'ultimo rappresenta un combustibile "strategico": i suoi giacimenti sono diffusi e più uniformemente distribuiti rispetto agli altri idrocarburi. Inoltre le riserve sono 5 volte superiori a quelle di petrolio e gas naturale (alcune stime suggeriscono che si esauriranno non prima di 200 anni). D'altra parte le biomasse forniscono circa il 14% dell'energia mondiale e nei Paesi in via di sviluppo garantiscono il 35%. L'uso di biomassa rappresenta una via per diminuire tali emissioni: le biomasse sono una fonte rinnovabile e sono "CO₂ neutre" (non producono cioè alcun effetto sull'incremento di anidride carbonica nell'atmosfera). Anche se le biomasse sono il combustibile più distribuito sulla terra, e in molti casi rappresentano uno scarto di altre lavorazioni (attività agricole, allevamento, industria cartiera, etc.), sono caratterizzate da alcuni svantaggi legati al loro utilizzo (bassa densità energetica, approvvigionamenti stagionali, problemi di trasporto, etc.). Nonostante questi limiti l'EU attende un incremento nell'uso delle biomasse dagli attuali 40-50 a 130 Mept/anno nel 2010. Gli accordi internazionali assunti dall'Italia sono coerenti con questo target: le biomasse dovrebbero contribuire a 8-10 Mept/anno, invece che agli attuali 3.5 Mept/anno (il che significa un peso del 13-14% invece che dell'odierno 7% sul totale approvvigionamento energetico). Industrialmente carbone e biomasse sono convertiti in energia o in prodotti a più elevato valore attraverso la gassificazione, pirolisi o incenerimento. Questi tre processi rappresentano differenti aspetti di una classe di processi più generale, che ricadono nelle trasformazioni termo-chimiche: il materiale vergine a seguito del riscaldamento si essicca (perdendo la parte di umidità eventualmente presente) e quindi devolatilizza, rilasciando una miscela di gas (tra i quali H₂, CO, CO₂, CH₄ e

idrocarburi più pesanti) che poi possono ulteriormente reagire. Le reazioni in fase omogenea dipendono dall'ambiente in cui il solido è immerso: si distingue quindi fra reazioni di combustione (incenerimento), di pirolisi e ossidazione parziale (gassificazione). La matrice solida (char) prodotta durante la fase di devolatizzazione può ulteriormente reagire con il gas circostante liberando altri gas e lasciando il residuo finale, la cenere costituita principalmente da metalli alcalini e alcalino-terrosi. Tra i tre processi di degradazione termica sussistono ovviamente delle differenze, fra cui le più rilevanti sono la composizione finale del gas e i livelli termici: durante la gassificazione il fuel di partenza è convertito in un ambiente ossidativo per produrre energia ma soprattutto una miscela di gas ricca in CO e H₂ che può essere utilizzata in situ o trasportata altrove. Se la gassificazione è effettuata in un ambiente inerte allora si parla di pirolisi e il prodotto è un bio-olio con un elevato potere energetico, facilmente conservabile e trasportabile. Nel caso invece di incenerimento la materia prima viene completamente ossidata per produrre energia.

La gassificazione offre quindi la possibilità di ottenere un *syngas* che può essere anche utilizzato dall'industria chimica. Se combinata con una turbina a gas la gassificazione offre una efficienza elettrica più elevata rispetto alla combustione diretta.

La pirolisi di materiali polimerici viene effettuata sia in ambito analitico che applicativo. Nel primo di questi scenari l'intento principale è quello di collezionare informazioni riguardanti la stabilità termica del polimero oltre ad identificarne i prodotti di decomposizione. Mentre tra le principali applicazioni della pirolisi si possono menzionare: la produzione di materiali polimerici avanzati, il recupero di materie prime e/o energia partendo da rifiuti o materiali di scarto e la conversione di biomasse in materiali a maggiore densità di energia. La conoscenza dei processi chimici e la velocità con cui essi avvengono è quindi un dato essenziale nonché oggetto di ricerca negli ambiti qui menzionati. Polivinilcloruro (PVC), polistirene (PS), polipropilene (PP) e polietilene (PE) rappresentano circa il 98% della produzione globale di polimeri sintetici e quindi per questi materiali è stato studiato il meccanismo di degrado termico. La pirolisi generalmente in fase liquida comporta la frammentazione delle strutture polimeriche con formazione di gas leggeri, oligomeri condensabili, gas non combustibili ed eventualmente di un residuo solido carbonioso. I prodotti più leggeri possono evaporare dalla fase liquida reagendo con l'ossigeno e generando una fiamma. Parte del calore prodotto può sostenere il processo endotermico di pirolisi ed evaporazione. La conoscenza del comportamento pirolitico dei polimeri è quindi cruciale nella scelta delle condizioni operative dei processi di incenerimento, volta alla minimizzazione della formazione di composti tossici ed inquinanti ed alla ottimizzazione del rendimento energetico. D'altro canto una conoscenza dettagliata e meccanicistica dei fenomeni coinvolti è strategica nello studio di appositi additivi, ritardanti di fiamma, in grado di interferire chimicamente e/o fisicamente con l'intero processo, permettendo lo sviluppo di materiali più resistenti agli incendi e quindi più sicuri nel loro impiego quotidiano.

1.2 Combustione "Mild"

La combustione senza fiamma, o "mild", rappresenta una promettente tecnologia sviluppata principalmente per far fronte al problema dell'inquinamento da ossidi di azoto, ma in grado di inibire efficacemente anche la formazione dei principali inquinanti caratteristici dei processi di combustione quali, ad esempio, il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA o PAHs). In fase di combustione senza fiamma è possibile ridurre la produzione di ossidi di azoto di circa 100 volte (da 1000 fino a 10 ppm), mantenendo un rendimento energetico

confrontabile con quello dei processi di combustione tradizionale a fiamma diffusiva o premiscelata. Questa tecnologia deve il proprio nome alla sua caratteristica più evidente, cioè all'assenza di una fiamma definita e visibile durante lo svolgimento della reazione di combustione. Attraverso un forte preriscaldamento dell'aria di combustione ed un elevato ricircolo dei gas combusti è infatti possibile sviluppare una reazione di combustione "distribuita" all'interno della camera di reazione e non più concentrata su di un fronte di fiamma. Come immediato risultato dell'allargamento della regione di combustione vi è una marcata omogenizzazione della temperatura all'interno del bruciatore che comporta, a sua volta, un appiattimento dei picchi di temperatura responsabili della formazione degli ossidi di azoto di origine termica.

Il ricircolo dei gas combusti in fornace è realizzato immettendo i reagenti in camera di reazione con un getto ad alta velocità, in questo modo la turbolenza generata dal getto è in grado di richiamare, dal cuore della camera di combustione, una grande quantità di fumi. La portata di reagenti alimentati determina la velocità del getto e quindi l'ammontare dei gas esausti riciclati che vanno a diluire la miscela reagente. L'elevata turbolenza, che migliora la miscelazione e la distribuzione dei reagenti nella camera di reazione, unita alla bassa concentrazione di ossigeno nella miscela reagente consente l'ottenimento di un processo di combustione senza fiamma. Con questa modalità di combustione l'innesco della miscela reagente non è più affidato alla presenza di una fiamma ma all'elevata temperatura dei gas esausti riciclati al bruciatore.

Il lavoro è stato pertanto focalizzato sulla determinazione delle condizioni operative, in termini di temperatura minima per l'ignizione della miscela e di grado di ricircolo dei gas esausti, idonee ad ottenere e mantenere un processo di combustione senza fiamma.

Attualmente sono stati ottenuti, in ambito sperimentale, processi di combustione senza fiamma impiegando combustibili idrocarburi gassosi puri, quali metano ed etano, combustibili di particolare interesse ecologico, come gas naturale e biogas, e l'utilizzo di reflui gassosi industriali come combustibili, quali ad esempio il COG (Coke Oven Gas) ed altri combustibili costituiti da miscele idrocarburo-idrogeno. E' inoltre allo studio la possibilità di convertire apparecchiature sperimentali realizzate per la combustione mild di combustibili gassosi in bruciatori mild che consentano l'impiego di combustibili liquidi, quali idrocarburi paraffinici liquidi, oli e/o reflui industriali liquidi (Effugi et al.; Derudi et al.).

1.3 Scopo della ricerca

Per migliorare l'efficienza delle apparecchiature in uso e quindi ridurre l'impatto ambientale, è necessario comprendere più a fondo le trasformazioni fisico-chimiche a cui è sottoposto il materiale di partenza.

Lo sviluppo di un programma di calcolo per la simulazione del processo di degrado termico di combustibili solidi è inoltre utile per la previsione del comportamento di reattori di trasformazione di combustibile solido, riducendo i tempi e i costi relativi ad una campagna sperimentale, per di più non sempre effettuabile. Questa attività, partendo da questi risultati di letteratura, ha come scopo la definizione di un modello che utilizzando le conoscenze di natura cinetica, sviluppate presso il Dip. di Chimica Materiali ed Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano, sia per la fase gas che per la degradazione delle biomasse, permetta di ottenere una più accurata e fedele descrizione dei complessi fenomeni che caratterizzano il processo.

L'analisi è focalizzata ai reattori a letto fisso, che rappresentano una porzione non trascurabile delle apparecchiature per la trasformazione dei solidi soprattutto su scale di potenza medio-piccole.

Inoltre la scelta di tali reattori, in cui ricadono anche i processi su griglia mobile, è legata alla possibilità di utilizzare dati sperimentali da lavori in letteratura. Nelle apparecchiature a griglia mobile, molto diffuse, il combustibile che solitamente contiene una significativa quantità di umidità è posto al di sopra di una griglia in movimento, al di sotto della quale viene fatta passare aria. Il letto viene quindi riscaldato dal flusso di calore da una parete calda che per irraggiamento raggiunge la parte superiore del letto, provocando le reazioni di degrado del combustibile. L'aria passa attraverso il letto in pochi secondi (in senso verticale dal basso verso l'alto), mentre il solido rimane per decine di minuti all'interno del reattore.

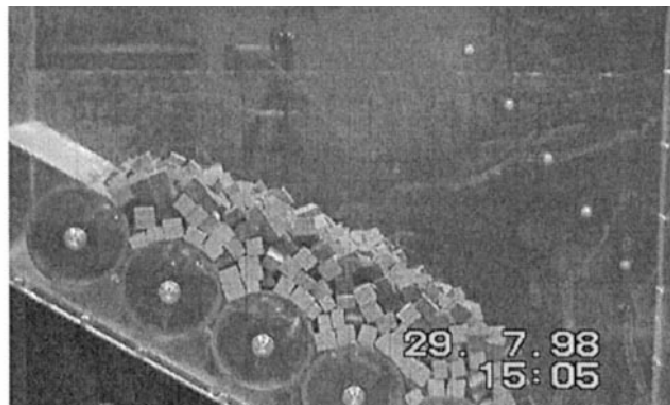


Fig. 1 Reattore a griglia mobile. (N. Lim et al., Powder Technology (2001))

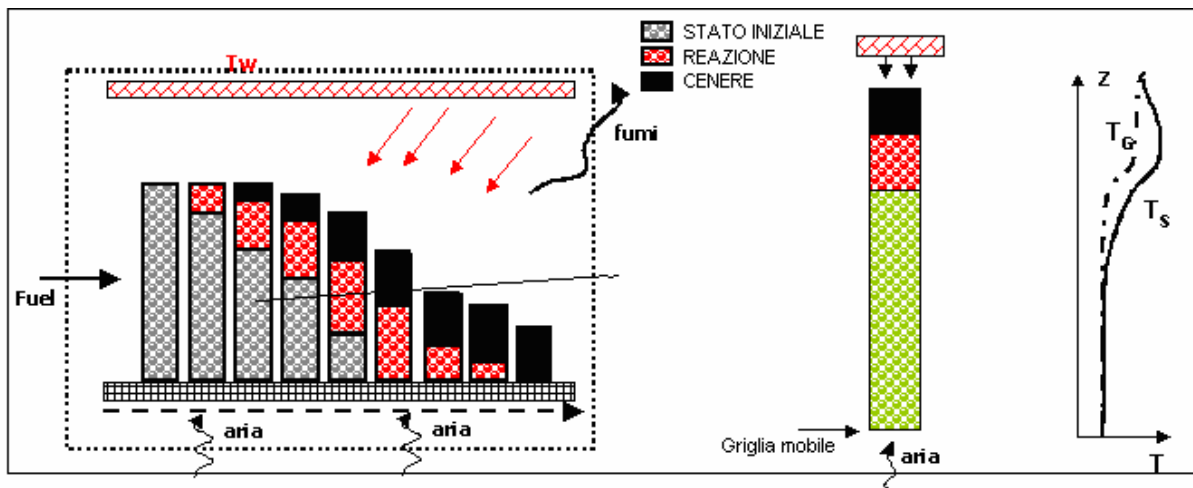


Fig. 2 Modello di reattore a griglia mobile.

Per tale motivo il comportamento del letto può essere simulato con un modello dinamico e unidimensionale, assumendo che i gradienti termici e di concentrazione delle specie chimiche nella direzione del movimento della griglia siano trascurabile rispetto a quello verticale. Una serie di sub-modelli è stata sviluppata per simulare le diverse fasi del processo, a priori non necessariamente disgiunte: riscaldamento, essiccamento, devolatilizzazione, reazioni in fase gas e reazioni eterogenee fra residuo char e miscela gassosa. Ogni sub-modello può essere descritto con un

diverso livello di dettaglio lasciando inalterata la restante parte di codice.

Nel caso in cui le particelle di combustibile non possano essere considerate termicamente uniformi (assunzione effettuata nella simulazione globale del letto), un meccanismo di degrado interno ad ogni particella deve essere considerato. A questo fine è stato sviluppato un programma per la simulazione dell'evoluzione della singola particella.

2. FASI DELLA RICERCA

Il processo globale di degradazione termica come accennato in precedenza consta di più fasi: riscaldamento, essiccamento, devolatilizzazione, reazioni in fase gas e in fase solida. Durante l'attività di ricerca si sono analizzate più in dettaglio in primo luogo la fase di riscaldamento, e poi quella di devolatilizzazione e le reazioni in fase gas, applicando il know-out sviluppato dal gruppo di lavoro, in termini di cinetica chimica. Le fasi di essiccamento e degradazione del char sono descritte invece come suggerito dai lavori in letteratura. Trattando di sistemi dinamici ed eterogenei la complessità della simulazione richiede tempi di calcolo elevati. E' quindi necessario trovare un compromesso fra livello di dettaglio e tempo di simulazione.

2.1 Degrado termico dei materiali polimerici

La letteratura scientifica e tecnica sulla pirolisi e gasificazione dei polimeri e biomasse include numerose pubblicazioni, tutte accomunate dalla valutazione macroscopica della velocità di volatilizzazione del campione soggetto ad analisi termogravimetrica (Menad et al.; APME 2003; Borchardt, et al.)

Il grado di conversione del polimero, α , è regolato dalla seguente equazione differenziale:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) \times (1-\alpha)^n$$

Dove n è l'ordine di reazione, E_{att} and k_0 sono rispettivamente l'energia di attivazione globale del processo ed il fattore di frequenza dello stesso. I parametri cinetici relativi allo stesso composto e nelle medesime condizioni operative ma ottenuti da differenti gruppi di ricerca differiscono significativamente. Il fattore di frequenza può variare di alcuni ordini di grandezza mentre la energia di attivazione può variare tra ± 50 kJ/mol, considerando sperimentazioni dove le limitazioni dovute ai fenomeni di trasporto possono essere considerate trascurabili¹. Queste differenze sono imputabili alla presenza di additivi, che possono fungere da catalizzatori delle reazioni di decomposizione, oppure alla presenza di legami labili nella struttura del polimero.

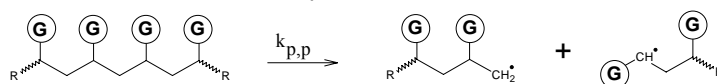
Sulla scorta di quanto appena discusso è evidente la necessità di sviluppare modelli cinetici dettagliati del comportamento pirolitico dei polimeri. Tali modelli devono essere in grado non solo di descrivere macroscopicamente la curva di volatilizzazione del campione, ma anche di monitorare lo sviluppo dei composti gassosi e la variazione di composizione della fase condensata. Un modello

dettagliato e meccanicistico è in grado di descrivere correttamente il processo di pirolisi in un ampio spettro di condizioni operative considerando le trasformazioni a cui sono soggette le strutture molecolari. Punto di partenza di tale studio è la struttura chimica (SC) e la distribuzione dei pesi molecolari (DPM), parametri monitorati durante tutto il processo di pirolisi sia per il polimero di partenza che per tutti gli intermedi ed i prodotti di decomposizione. Per quanto riguarda la SC, la descrizione meccanicistica prenderà in considerazione: la natura delle unità ripetute, la natura dei gruppi terminali della molecola, la composizione di possibili ramificazioni del polimero ed infine la natura dei possibili difetti nella successione della catena polimerica. Mentre i parametri critici della DPM saranno il peso molecolare medio e le eventuali irregolarità della funzione distribuzione. A causa del loro elevato numero è necessario considerare soltanto le classi di reazioni maggiormente favorite durante tutto il processo. Questo tipo di attività è strettamente connesso al calcolo dei parametri cinetici di tali reazioni chimiche. Ne consegue che la determinazione delle costanti di velocità in fase liquida è di cruciale importanza nello sviluppo dei modelli cinetici dettagliati. La attività modellistica si deve avvalere dello sviluppo di equazioni conservative di materia e della loro soluzione numerica. Tuttavia, pur introducendo dei discriminati cinetici, centinaia di migliaia di specie chimiche differenti sono generalmente coinvolte nel processo di pirolisi, comportando lo sviluppo di sistemi di equazioni differenziali di grandi dimensioni e di conseguenza elevati tempi di calcolo. Nella attività svolta sono stati implementati differenti approcci modellistici volti ad ottenere una riduzione delle dimensioni del problema. La convalida delle ipotesi meccanicistiche nonché delle procedure matematiche di soluzione numerica del problema correlato è possibile grazie al confronto con dati sperimentali ottenuti in differenti condizioni operative e provenienti da differenti gruppi di ricerca.

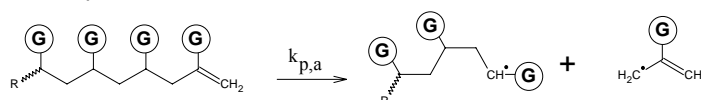
PE, PP e PS si decompongono seguendo un meccanismo radicalico a catena in fase liquida, tale meccanismo coinvolge la rottura dello scheletro polimerico principale mentre i gruppi laterali non sono significativamente rimossi. Reazioni di inizio, propagazione e terminazione per ricombinazione dei radicali permettono di descrivere in maniera esaustiva il fenomeno di pirolisi. In particolare le medesime classi di trasformazioni chimiche permettono di descrivere a livello meccanicistico la decomposizione termica di ciascun polimero. Tramite una notazione semplificata le tre strutture polimeriche sono rappresentate in maniera tale che il gruppo laterale (**G**) possa essere H, CH₃ oppure un gruppo fenolico nel caso rispettivamente di PE, PP e PS. Particolare attenzione deve essere rivolta al polietilene in cui il gruppo laterale (**G**) è soggetto alle medesime classi di reazioni chimiche che verranno qui di seguito esplicitate solamente per un atomo di idrogeno. Complessivamente il meccanismo di decomposizione termica può essere ricondotto alle seguenti classi di reazioni chimiche:

1. Reazioni di inizio per formare i primi radicali dalle molecole:

1A) Scissione casuale dello scheletro polimerico

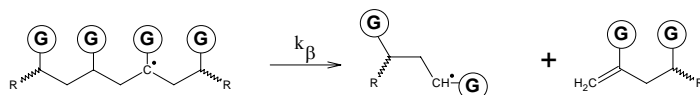


1B) Scissione della parte terminale della macromolecola

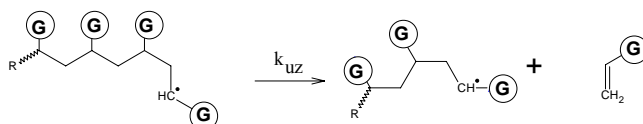


2. Reazioni di propagazione dei radicali:

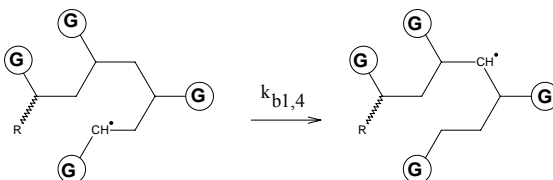
2A) β -decomposizione del radicale con formazione di un doppio legame e di un radicale piú corto:



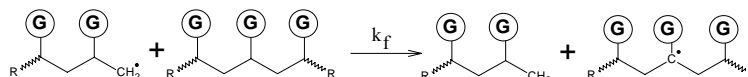
2B) β -decomposizione di un sito specifico del polimero, tra cui le reazioni di depolimerizzazione:



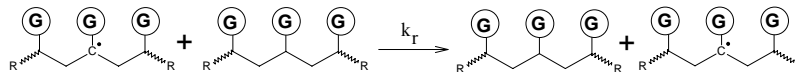
2C) Isomerizzazioni intra-molecolari con trasferimento di idrogeno (1-4), (1,5) e (1,6):



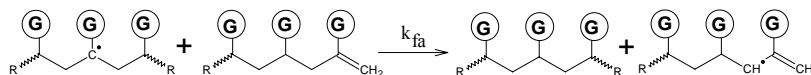
2D) Estrazioni di idrogeno (metatesi) della catena polimerica da radicali di fine catena



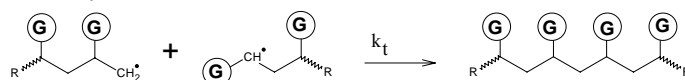
2E) Estrazioni di idrogeno (metatesi) della catena polimerica da radicali interni alla catena



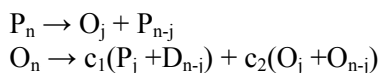
2F) Estrazioni di idrogeno (metatesi) in posizioni specifiche della catena polimerica

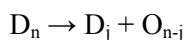


3. Reazioni di terminazione per ricombinazione dei radicali



La decomposizione termica di PE, PP e PS procede attraverso la progressiva formazione di insaturazioni nella parte terminale delle catene polimeriche. Ciascuna specie chimica nel polimero fuso, caratterizzata dall'essere una molecola o un radicale, differisce principalmente dalla tipologia di insaturazione della catena polimerica (Ranzi et al. 1997, Faravelli et al. 1999, 2001, 2003). Le reazioni di β -decomposizione delle specie radicaliche, ottenute dalle reazioni di metatesi, portano alla formazione di frammenti di polimero sempre piú corti. In questa maniera gli alcheni si formano dalla decomposizione di radicali alcani oppure da molecole giú caratterizzate da un doppio legame terminale. In maniera analoga α - ω dialcheni sono prodotti da corrispondenti radicali di alcheni o dialcheni piú pesanti. Indicando con P, O e D rispettivamente la quantit  totale di alcani, alcheni e diaceni, la stechiometria globale risulta essere:





dove j varia su tutta la lunghezza del reagente costituito da n unità ripetute. Le due costanti c_1 e c_2 dipendono dalla presenza di posizioni risonanti e dalla successione di reazioni di isomerizzazione intra-molecolare. Il peso molecolare medio della fase liquida è progressivamente ridotto con il susseguirsi di queste reazioni chimiche ed infine i prodotti di decomposizione più leggeri possono evaporare abbandonando la fase condensata e non subendo ulteriori reazioni chimiche (Poustma et al.). Il crescente sviluppo di una fase gassosa con l'aumentare della temperatura e la simultanea diminuzione del polimero fuso è evidente nella simulazione numerica riportata in figura 2a. In maniera complementare lo sviluppo della fase gassosa è descritto dalla superficie tridimensionale riportata in figura 2b. Durante il processo di decomposizione termica la distribuzione dei pesi molecolari del polimero di partenza è soggetta ad un progressivo accorciamento delle catene polimeriche con un conseguente aumento della concentrazione di specie chimiche con peso molecolare vicino al limite consentito per la evaporazione. E' necessario considerare un equilibrio gas-liquido alla interfaccia e quindi descrivere i bilanci massivi sia per la fase liquida che per quella gassosa. Tramite questa semplificazione i composti caratterizzati da temperature di ebollizione inferiori alla temperature del sistema sono considerati istantaneamente volatili.

Due altri fenomeni intervengono nella decomposizione termica dei polimeri e possono determinare la formazione di picchi di massimo e/o minimo nella caratteristica superficie di evoluzione della distribuzione dei pesi molecolari in fase gas, figura 2. Nel processo di isomerizzazione intra-molecolare, le parti terminali della catena polimerica possono reagire formando prodotti gassosi secondo una distribuzione non casuale dei pesi molecolari attraverso una sequenza di reazioni di estrazione interna di idrogeno e β -decomposizione di legami specifici. Infine unità monomeriche possono essere rilasciate dalla fase condensata attraverso un processo di depolimerizzazione che è riconducibile a reazioni di β -decomposizione specifica della parte terminale delle catene polimeriche.

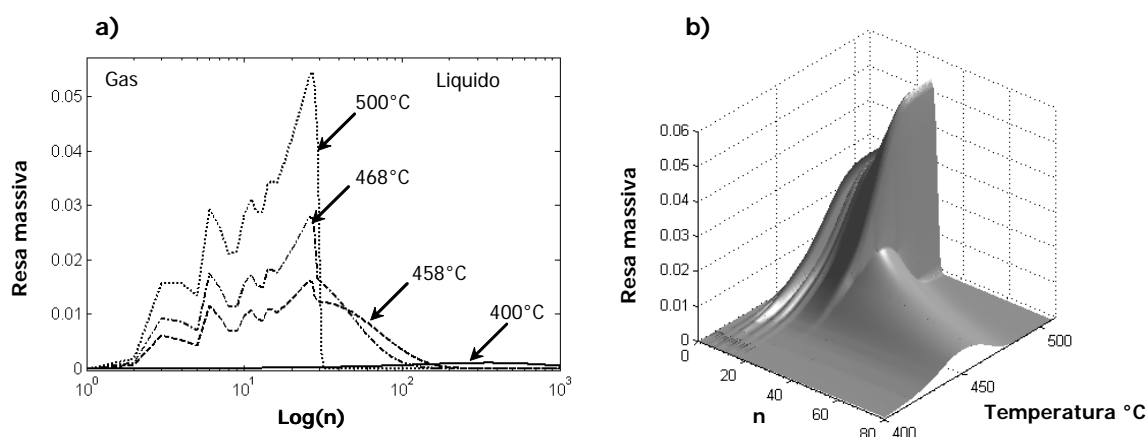
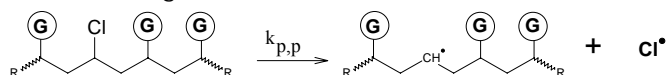


Figura 2. Simulazione numerica della distribuzione istantanea dei pesi molecolari durante la pirolisi di PE, espressa in termini di unità ripetute (velocità di riscaldamento 10°C/min e pressione 1 atm): a) frazione massiva totale di catene polimeriche in prossimità del limite caratteristico della evaporazione a differenti temperature, b) evoluzione dei composti nella fase liquida e gassosa in funzione della temperatura.

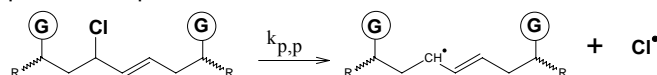
La decomposizione termica del PVC è sempre riconducibile ad un meccanismo radicalico a catena nella fase liquida anche se parzialmente differente da quanto riportato per PS, PP e PE. La pirolisi del PVC coinvolge la rottura dei legami C-Cl caratteristici dei gruppi laterali dello scheletro polimerico idrocarburico. Ne consegue che il processo è caratterizzato dalla formazione di numerosi doppi legami interni alla molecola dovuti alla ripetizione di reazioni di β -decomposizione e dalla successiva formazione di strutture policicliche aromatiche riconducibili a reazioni di condensazione inter ed intra-molecolare. La struttura polimerica del PVC può essere rappresentata utilizzando la medesima notazione precedentemente introdotta tendendo presente che il gruppo laterale (**G**) potrà essere H, Cl oppure un gruppo policilico aromatico. Le classi di reazioni che coinvolgono la formazione di radicali liberi sono le seguenti:

1. Reazioni di inizio che portano alla formazione del radicale cloro:

1A) Scissione casuale del legame C-Cl:

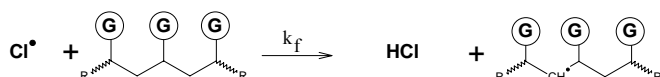


1B) Scissione specifica in posizione allilica:

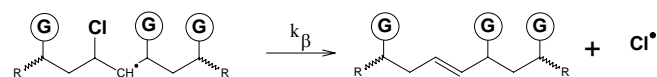


2. Reazioni di propagazione dei radicali:

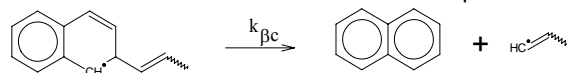
2A) Estrazioni di idrogeno (metatesi) sulla catena polimerica, principalmente dovuta al radicale cloro:



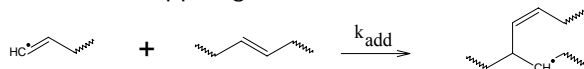
2B) β -decomposizione dei radicali con formazione di insaturazioni e rilascio di Cl:



2C) β -decomposizioni dei radicali con formazione di composti del TAR

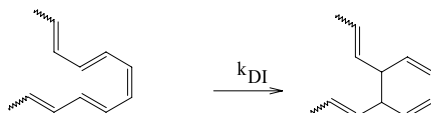


2D) Addizioni di radicali sui doppi legami e formazione di strutture ramificate:

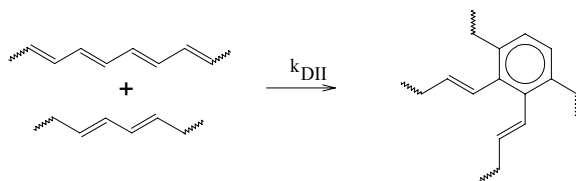


3. Reazioni molecolari, meccanismi concertati:

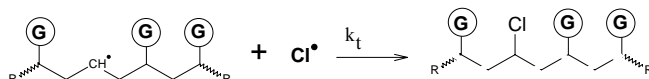
3A) Reazioni di Diels-Alder intra-molecolari



3B) Reazioni di Diels-Alder inter-molecolari



4. Reazioni di terminazione per ricombinazione dei radicali



La successione di reazioni di estrazione di idrogeno dovute alla elevata reattività del radicale cloro e β -decomposizioni danno luogo alla formazione di strutture polieniche ed al rilascio di HCl dalla fase liquida. Reazioni di condensazione e ramificazione dei polieni portano alla formazione di strutture intermedie alchil-aromatiche che possono ulteriormente reagire formando composti del TAR oppure polimerizzare ulteriormente in un residuo carbonioso finale.

Ne consegue una maggiore complessità del meccanismo rispetto a quanto analizzato per la precedente classe di polimeri e quindi la necessità di formulare un apposito approccio semplificato. L'approccio proposto prevede di analizzare in dettaglio tutte le reazioni chimiche che coinvolgono la singola unità monometrica della catena polimerica (Marongiu et al., 2003).

La struttura iniziale del PVC è semplicemente rappresentata dalla unità di riferimento clorurata P-(**CH₂CHCl**)-P. Nelle successive fasi di decomposizione si ha la formazione di molecole polieniche e tutte queste specie chimiche, caratterizzate da differenti pesi molecolari, sono rappresentate dalla unità di riferimento: P-(**CH=CH**)-P. Le specie di riferimento (riportate in grassetto tra le parentesi tonde) sono veri e propri gruppi funzionali reagenti della molecola posizionati casualmente all'interno della stessa, qui rappresentata dalla lettera P. Lo schema cinetico semi-dettagliato interessa specie chimiche reali oltre ad un numero limitato di pseudo-componenti (molecole e radicali) che rappresentano l'intero sistema reagente. Questi ultimi caratterizzano le tipiche strutture coinvolte nelle differenti fasi della pirolisi in termini di specie di riferimento del polimero.

Tabella 1 mostra il dettaglio delle differenti specie coinvolte nel modello cinetico di decomposizione termica del PVC. Durante la fase di deidroclorurazione le specie intermedie sono rappresentate dalla presenza di Cl oppure di doppi legami. Estrazioni di H o Cl da questi pseudo-componenti portano alla formazione dei corrispondenti radicali. Delle classi "lumped" di componenti sono state introdotte in funzione del numero di anelli aromatici e della eventuale presenza di cloro. La decomposizione termica del PVC come di altri polimeri alogenati è quindi descrivibile tramite le medesime classi di reazioni chimiche caratterizzate da un numero ridotto di parametri cinetici.

La formulazione delle costanti di velocità di tutte le classi di reazioni chimiche coinvolte nei processi pirolitici di PE, PP, PS e PVC è di fondamentale importanza nello sviluppo di un modello dettagliato ed indipendente dal tipo di approccio modellistico adottato. I parametri cinetici delle reazioni in fase liquida sono derivati direttamente dai parametri di velocità delle analoghe reazioni in fase gas corretti secondo apposite leggi di trasposizione per la fase condensata (Dente et al., 1983).

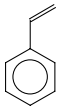
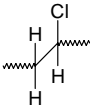
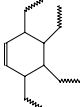
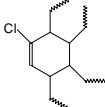


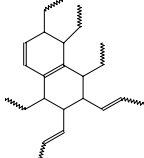
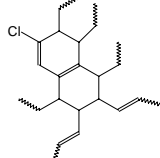
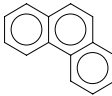

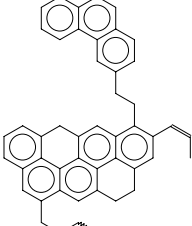
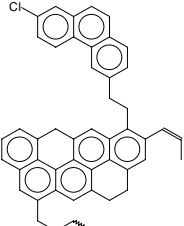



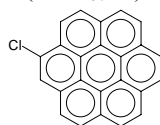
Specie Reali	Pseudo-componenti lineari	Specie Aromati e residuo Carbonioso	
 C ₈ H ₈	 P-(CH ₂ CHCl)-P	 P-(C ₁₀ H ₁₀)-P	 P-(C ₁₀ H ₉ Cl)-P
 C ₁₂ H ₁₀	 P-(CH=CH)-P	 P-(C ₁₈ H ₁₆)-P	 P-(C ₁₈ H ₁₅ Cl)-P
 C ₁₄ H ₁₀	 P-(CH ₂ •CH)-P	 P-(C ₄₇ H ₃₆)-P	 P-(C ₄₇ H ₃₅ Cl)-P
 C ₆ H ₅ Cl	 P-(•CHCHCl)-P	 CHAR	 CHARC

Tabella 1. Componenti di riferimento nel modello cinetico di pirolisi del PVC.

2.2 Devolatizzazione delle Biomasse

E' importante definire in maniera accurata la velocità di devolatizzazione e le specie gas che ne derivano, in quanto sono queste ultime molto spesso a controllare il tempo di ignizione della biomassa. Questo è tanto più vero quanto più il processo di riscaldamento è lento, condizioni di pirolisi e gassificazione, mentre tale dettaglio risulta meno significativo nel caso di veloce innalzamento di temperatura. A seguito della devolatizzazione il solido secco è convertito in gas leggeri (LG) come H₂O, CO₂, CO, H₂, H₂S, HCN, idrocarburi leggeri (LH), CH₄, C₂H₆, tar (che è la porzione di gas caratterizzati da un alto peso molecolare che possono condensare a temperatura ambiente) e dal char, la rimanente parte solida ricca in carbonio.

Durante gli ultimi anni sono stati sviluppati accurati modelli per la simulazione del degrado dei componenti principali delle biomasse e per la pirolisi del carbone (Migliavacca, 2004), (Velata e Crippa 2005).

Questi modelli possono essere usati per descrivere il degrado del combustibile di partenza nel programma di calcolo. Infatti le biomasse nonostante la diversa composizione sono costituite principalmente da cellulosa, lignina e emicellulosa. Questi tre componenti sono considerati dal modello (trascurando al momento i possibili effetti di ceneri e estratti). La stima del contenuto di ciascun componente viene effettuata partendo dalla conoscenza del contenuto di C, H e O del

combustibile vergine. Infatti le biomasse nonostante la diversa composizione sono costituite principalmente da cellulosa, lignina e emicellulosa. Questi tre componenti sono considerati dal modello (trascurando al momento i possibili effetti di ceneri e estratti). La stima del contenuto di ciascun componente viene effettuata partendo dalla conoscenza del contenuto di C, H e O del combustibile vergine.

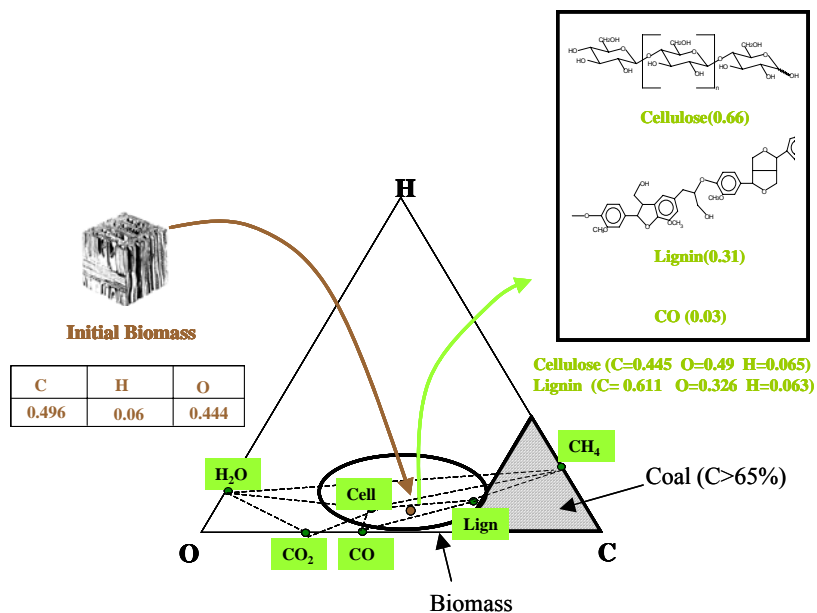


Fig. 5 Descrizione delle diverse biomasse in termini di Cellulosa e Lignina.

La procedura si basa sull'uso di un diagramma ternario che permette di calcolare la frazione di ogni componente solamente in base alla analisi elementare (frazione di C,H,O). Due zone fondamentali possono essere identificate nel diagramma: una regione racchiusa dall'ellisse, a cui appartengono le biomasse, e il triangolo in basso a destra (C>65%) in cui ricadono i carboni. La regola della leva permette di definire la porzione di ogni componente (pseudo componenti CO, CO₂, CH₄, H₂O sono aggiunti in maniera strumentale per chiudere i bilanci atomici). La devolatilizzazione è quindi descritta attraverso la cinetica di degrado dei componenti che la costituiscono (in questo caso partendo da una biomassa iniziale con frazione massiva C=0.496, H=0.06 e O=0.444, si giunge ad una suddivisione in cellulosa, lignina e pseudo-componente CO).






2.3 Reazioni omogenee

Il termine volatili racchiude un numero notevole di specie. In letteratura si trovano modelli in cui il numero delle specie gassose viene ridotto (Di Blasi 2000, Shin and Choi 2001, Thunman and Leckner 2003, Yang et al 2003) ad una miscela di CO, CO₂, C_iH_j (spesso CH₄ e C₂H₄), H₂, C_mH_nO_k (tar) e H₂O oltre a O₂, N₂. In questo caso la composizione del gas uscente può essere calcolata seguendo il modello proposto da Thunman (2001). Anche se dalle specie gas fin qui citate dipende la gran parte del contributo energetico, non possono spiegare i tempi e le

temperature di ignizione che caratterizzano il processo. Sfruttando le cinetiche dettagliate sviluppate al Dipartimento per la fase di devolatilizzazione è possibile considerare specie più reattive (ad esempio CH_3CHO , CH_2O) che sono tipicamente responsabili del processo di ignizione del combustibile. Comunque si descriva la miscela di gas, un ulteriore problema risiede nella definizione delle velocità di reazione. I fuel rilasciati dalle particelle devono reagire con l'ossidante trasportato dall'aria lungo il reattore. Il fenomeno può essere assimilabile a quello delle fiamme diffusive, non premiscelate e quindi l'effetto del miscelamento deve essere tenuto in considerazione. Il combustibile (gas rilasciati dal solido) e l'aria (trasportata lungo il reattore) devono miscelarsi intimamente prima di poter reagire. In particolare, soprattutto per i processi esotermici, che innalzano la temperatura del sistema e quindi la velocità delle cinetiche chimiche di reazione, il mescolamento può divenire l'effetto limitante (stadio lento). La velocità di ogni reazione viene calcolata come la minore fra quella cinetica e quella di miscelamento:

$$R_{\text{REAZ},i} = \min [R_{\text{MIX},i}, R_{\text{CIN},i}]$$

Miscelamento: Si è studiata una metodologia per poter stimare il tempo di mescolamento all'interno del letto di particelle. La formulazione trovata permette di definirlo a partire dalle variabili macroscopiche utilizzate nella simulazione del processo globale (porosità del letto, dimensione delle particelle, velocità del gas lungo il letto). Il risultato finale è stato testato e convalidato grazie al confronto con le simulazioni ottenute con codice CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT, utilizzando diverse geometrie e in diverse condizioni operative. Le simulazioni CFD risultano molto più onerose dal punto di vista del calcolo e non sono quindi utilizzabili direttamente per la simulazione del reattore di massificazione, ma hanno permesso di verificare le prestazioni del modello di mescolamento proposto.

	Reazione Diretta A+B	Reazione inversa C+D	Risultante
Cinetica			
Miscelamento			
			

Cinetica: Il modello sviluppato può simulare il processo sia con una cinetica semplificata (poche reazioni globali), sia con schemi cinetici più dettagliati. Il programma è infatti accoppiato al software DSMOKE (sviluppato presso il Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica) che utilizza schemi cinetici dettagliati in fase gas.

Velocità di reazione: La velocità di reazione è calcolata partendo dal modello Finite Rate-Eddy Dissipation implementato in molti codici di simulazione fluidodinamica, ma modificandolo in maniera da avere risultati coerenti con la cinetica del processo. La velocità di reazione è infatti calcolata confrontando in primo luogo le velocità cinetiche di reazioni diretta e inversa. Solo successivamente, essendo nota la direzione in cui procede la reazione, la relativa velocità è

confrontata con la relativa velocità di mescolamento. Se la velocità di mescolamento risulta inferiore, costituirà un limite alla velocità in cui procede la reazione il cui verso è determinato da considerazioni puramente cinetiche.

2.4 Modello

Si assume che le particelle di combustibile abbiano proprietà fisiche uniformi e siano riconducibili a particelle sferiche caratterizzate da diametro equivalente.

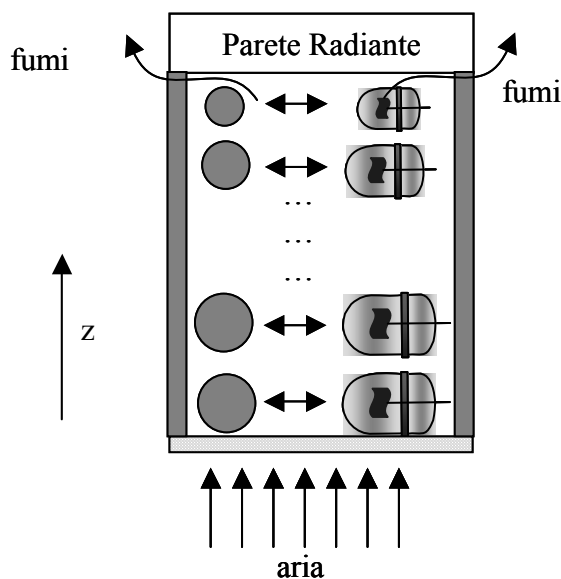


Fig. 6 Schema del modello discreto per un reattore di gassificazione

La porosità del letto è assunta essere una costante durante la conversione dell'intero letto. Il modello è basato sulla risoluzione di equazioni di trasporto di calore, massa e quantità di moto. A causa delle resistenze al trasferimento termico tra gas e solido sono necessarie distinte equazioni per la fase gas e quella solida.

In letteratura si trovano esempi di simulazione del processo utilizzando l'ipotesi di corpo continuo (porous model). Siccome il letto è un aggregato di un numero finito di particelle distinte, è più opportuno simulare con un modello a celle di mescolamento piuttosto che come un mezzo continuo. Per la risoluzione numerica del sistema di equazioni differenziali che descrivono i bilanci, il letto viene quindi discretizzato in direzione z con celle di calcolo che hanno la dimensione delle particelle, o comunque dei vuoti fra le particelle (dipendente dalla porosità di letto, dell'ordine pari a metà particella). Gli scambi avvengono quindi fra particelle (o porzioni di particelle) e reattori CSTR di uguale dimensione dz . E' stata verificata la coincidenza dei risultati forniti dal modello continuo e discreto nel caso di un numero elevato di celle di calcolo.

La fase solida e gassosa sono interconnesse da scambi di materia e di calore. L'aria fornisce ossigeno al solido, e riceve il combustibile (materiale volatile) sia dalla devolatilizzazione che

dalle reazioni del char. Durante il processo le particelle di solido scambiano calore con le particelle più vicine per conduzione e irraggiamento, e per convezione con il gas. Mentre il processo continua il volume del letto diminuisce come risultato della perdita di massa e del cambiamento di densità.

Il modello è basato sulla risoluzione dei bilanci di massa e energia per le fasi solida e gassosa. Infatti, a causa delle resistenze al trasferimento di calore tra gas e solido è necessario considerare i bilanci in maniera differenziata per le fasi. Le particelle di solido (di circa 1 cm) sono considerate sferiche e assunte a composizione e temperatura costante (si trascurano quindi i gradienti interni). Si segnala che la caratterizzazione del letto con un modello di tipo poroso (porous model) non è accettabile perché tra le particelle esistono spazi vuoti in cui il gas è incentivato a ricircolare, il che contribuisce a rendere il letto un sistema di tipo discreto più che continuo.

Per poter risolvere le equazioni di bilancio il letto è discretizzato in celle di calcolo che hanno le dimensioni delle particelle, che scambiano calore e materia con la fase gassosa che viene simulata come un reattore a miscelazione PSR (Perfectly Stirred Reactor), mentre le particelle sono supposte immobili. Il loro movimento, infatti, avviene dall'alto verso il basso e solo grazie al processo di shrinking.

Il modello è costruito in modo da poter essere utilizzato per descrivere la gasificazione di qualunque tipo biomassa e pezzatura.

3. MODELLO MATEMATICO

Il modello è basato sulla risoluzione dei bilanci di massa e energia per le fasi solida e gassosa. Infatti, a causa delle resistenze al trasferimento di calore tra gas e solido è necessario considerare i bilanci in maniera differenziata per le fasi. Le particelle di solido (di circa 1 cm) sono considerate sferiche e assunte a composizione e temperatura costante (si trascurano quindi i gradienti interni). Si segnala che la caratterizzazione del letto con un modello di tipo poroso (porous model) non è accettabile perché tra le particelle esistono spazi vuoti in cui il gas è incentivato a ricircolare, il che contribuisce a rendere il letto un sistema di tipo discreto più che continuo.

Per poter risolvere le equazioni di bilancio il letto è discretizzato in celle di calcolo che hanno le dimensioni delle particelle, che scambiano calore e materia con la fase gassosa che viene simulata come un reattore a miscelazione PSR (Perfectly Stirred Reactor), mentre le particelle sono supposte immobili. Il loro movimento, infatti, avviene dall'alto verso il basso e solo grazie al processo di shrinking.

Il modello è costruito in modo da poter essere utilizzato per descrivere la gasificazione di qualunque tipo biomassa e pezzatura.

Le interazioni tra la fase solida, quella gassosa e la parete irraggiante sono la fase critica della modellazione. Un metodo efficace per discretizzare numericamente l'apparecchiatura consiste nel suddividere il reattore in k celle e simulare il flusso di gas (lungo z) come una serie di k reattori PSR della dimensione delle particelle, come mostrato nella Fig. 7. Ogni reattore scambia massa e calore con la corrispondente fase solida. Tutte le particelle nella cella k sono uniformi in termini di temperatura e composizione.

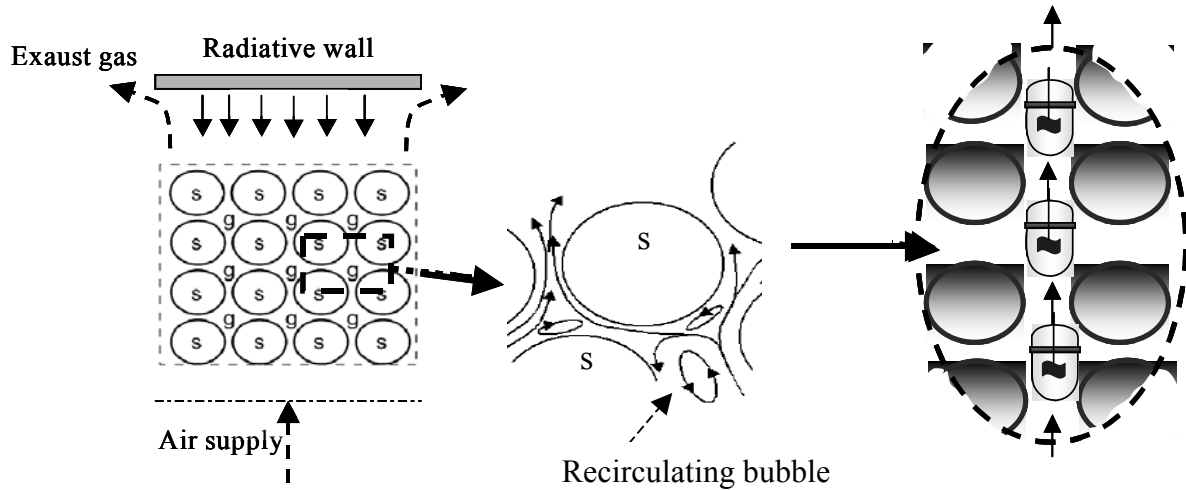


Fig. 7 Schema del modello discreto per un reattore di gassificazione

3.1 Bilanci termici e materiali della fase solida.

Le particelle solide subiscono riscaldamento o raffreddamento grazie ai seguenti contributi:
 scambio termico convettivo (Q_{CONV}),
 scambio termico radiativo particella-parete e particella-particella (Q_{RAD}),
 scambio termico conduttivo tra particelle.
 Perdita di calore per evaporazione (Q_{EV}) e devolatilizzazione (Q_{DEV}), calore generato dalla combustione ($Q_{R,S}$).

$$\frac{dm_k H_k}{dt} = Q_{CONV} + Q_{RAD} + Q_{COND} + Q_{EV} + Q_{DEV} + Q_{R,S}$$

Il bilancio materiale per la k-esima particella dipende dalle interazioni gas-solido:

$$\frac{dm}{dt} = \left(\sum_{i=1}^{NCS} \sum_{j=1}^{NR} \gamma_{i,j} R_j \right) V_p - \dot{m}_{H_2O}$$

3.2 Bilanci energetici e massivi della fase gas

Il flusso di massa entrante nel reattore k è determinata dal flusso massivo proveniente dal reattore k-1 cui si aggiunge il contributo massivo costituito dai volatili emessi dalla k-esima cella solida.

$$\dot{m}_{k,out} = \dot{m}_{k,in} + \left(\left(\sum_{i=1}^{NCG} \sum_{j=1}^{NR} \gamma_{i,j} R_j \right) V_P - \dot{m}_{H_2O} \right)_k$$

Allo stesso modo, i bilanci di calore includono lo scambio convettivo (Q_{CONV}), il contributo delle reazioni in fase gas ($Q_{R,G}$) e l'entalpia delle specie volatili rilasciate dalla fase solida (Q_{SENS}).

$$\dot{m}_k H_k = \dot{m}_{k-1} H_{k-1} + (-Q_{CONV} + Q_{SENS}) + Q_{R,G}$$

3.3 Schema Cinetico

Il processo di essiccamento è simulato adottando una espressione cinetica di tipo Arrhenius:

$$k_{EV} = A_{EV} \exp(-T_{EV} / T)$$

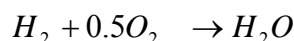
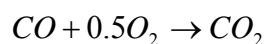
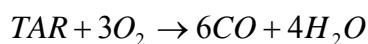
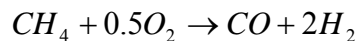
Con $A_{EV} = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $T_{EV} = 9.2 \cdot 10^3 \text{ K}$.

Il processo di devolatilizzazione ha un forte impatto sull'intero processo di gasificazione. Molti modelli cinetici sono stati proposti per descrivere la devolatilizzazione di biomasse (Di Blasi, 1993). A dispetto delle diverse origini e proprietà, ai fini del processo di gasificazione è sufficiente considerarne i principali costituenti: cellulosa, emicellulosa, lignina e ceneri (mentre sono trascurati gli estratti, tipicamente presenti in piccole quantità). La quantità relativa di cellulosa, emicellulosa e lignina è calcolata dall'analisi elementare C/O/H, mentre i parametri cinetici della devolatilizzazione sono ricavati da (Migliavacca et al., 2004). La velocità di rilascio dei volatili da parte del solido e la formazione di char è ottenuta grazie alla seguente reazione:



$$\frac{dm_v}{dt} = k_v m_v$$

Quattro reazioni omogenee descrivono la combustione delle specie volatili rilasciate in fase gas:



Come già precedentemente descritto, nella valutazione della velocità di reazione viene opportunamente preso in considerazione l'effetto del miscelamento tra combustibile ed ossidante che, soprattutto alle temperature più elevate, può risultare lo stadio limitante.

La gassificazione del char è descritta utilizzando ulteriori quattro reazioni che si riferiscono alle interazioni tra O_2 , CO_2 , H_2 and H_2O . Per particelle di elevate dimensioni può risultare significativo l'effetto dovuto alle resistenze interne al trasferimento di massa e calore.

3.4 Coefficienti di scambio

Lo scambio di calore tra gas e solido è valutato grazie alla conducibilità termica efficace (k_{eff}), secondo la relazione di Argo-Smith che include i seguenti termini:

- a) conducibilità molecolare,
- b) conducibilità turbolenta,
- c) flusso radiativo,
- d) conduzione particella-particella e scambio convettivo gas particella.

Analogamente la diffusività efficace ($D_{i,eff}$) è funzione della diffusione molecolare e turbolenta.

3.5 Proprietà fisiche e volume del letto

Durante il processo le proprietà fisiche del solido cambiano e il volume del letto si riduce. Il fattore di riduzione del diametro (shrinkage factor $f_{SH,k}$) è dato dal rapporto tra il diametro attuale e quello iniziale (d/d_i) e viene valutato con la seguente correlazione empirica:

$$f_{SH,k} = \tanh\left(\alpha \cdot \frac{m_k \rho_k}{m_{0,k} \rho_{0,k}}\right) / \tanh(\alpha)$$

dove $m_{0,k}$ e m_k sono, rispettivamente, la massa (secca) iniziale ed attuale della particella solida, $\rho_{0,k}$ and ρ_k la densità del solido secco e α un parametro adattivo. Il fattore $f_{SH,k}$ influenzia sia il flusso radiativo assorbito dalla particella che la velocità del gas (che dipendono dal grado di vuoto).

BIBLIOGRAFIA

A. Effuggi, D. Gelosa, M. Derudi, R. Rota, "Mild Combustion of Methane-Derived Fuel Mixtures: Natural Gas and Biogas", accepted for publication in *Combustion Science and Technology* (2006).

APME, Brussels, Belgium, 2003.

B. Leckner H. Thunman, *Co-current and counter-current fixed bed combustion of biofuel -a comparison*. *Fuel*, 2003. 82: p. 275-283

Borchardt, H.J. and F. Daniels, *Journal of American Chemical Society*, 1957. **79**: p. 41

C. Di Blasi, *Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers*. *Chem. Eng. Sci.*, 2000. 55: p. 2931-2944

C. Di Blasi, *Prog. Energy Combust. Sci.* (1993) 19, 71-104

D. Shin, S. Choi, *The Combustion of Simulated Waste Particles in a Fixed Bed*. *Combust. Flame*, 2000. 121: p. 167-180

Dente, M. and E. Ranzi, eds. *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. 1983, Academic Press: San Diego.

F. Niklasson H. Thunman, F. Johnsson, B. Leckner, *Composition of volatile gases and thermochemical properties of wood for modeling of fixed or fluidized beds*. *Energy and fuels*, 2001.

Faravelli, T.; Bozzano, G.; Colombo, M.; Ranzi, E.; Dente, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, 70, 761-777.

Faravelli, T.; Bozzano, G.; Scassa, C.; Perego, M.; Fabini, S.; Ranzi, E.; Dente, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999, 52, 87-103.

Faravelli, T.; Pincioli, M.; Pisano, F.; Bozzano, G.; Dente, M.; Ranzi, E. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, 60, 103-121.

G. Migliavacca, E. Parodi, L. Bonfanti, T. Faravelli, E. Ranzi, '*Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems*', ed. Bogdan and Duic Afgan. p327-335, 2004.

M. Derudi, A. Effuggi, A. Villani, R. Rota, "Use of Methane-Derived Fuel Mixtures, Natural Gas and Biogas, for Mild Combustion Applications", 6th International HiTACG Symposium, Essen – Germany, October 17-19 2005 (su CD).

M. Derudi, A. Villani, R. Rota, "Sustainability of mild combustion of hydrogen-containing hybrid fuels", submitted for publication in *Proc. Combust. Instit.* 31 (2006).

Marongiu, A., T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, and E. Ranzi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003. **70**: p. 519-553.

Menad N., Bo. Bjorkman, and E.G. Allain, *Resources, Conservation and Recycling*, 1998. 24: p. 65-85.

Poutsma, M.L., *Macromolecules*, 2003. **36**: p. 8931-8957.

Ranzi, E.; Dente, M.; Faravelli, T.; Bozzano, G.; Fabini, S.; Nava, R.; Cozzani, V.; Tognotti, L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1997, 40-41, 305-319.

Velata e Crippa, tesi di laurea, Politecnico di Milano (2005)

Y.B. Yang, H. Yamauchi, V. Nasserzadeh, J. Swithenbank, *Effects of fuel devolatilization on the combustion of wood chips and incineration of simulated municipal solid wastes in packed beds. Fuel*, 2003. 82: p. 2205-2221