

# POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"



## STUDIO SPERIMENTALE E MODELLISTICO DELLA DEVOLATILIZZAZIONE DEL CARBONE

Relatore: Marco Derudi

Correlatore: Tiziano Maffei

Tesi di Laurea di:

Tommaso Lorioli

Matricola N. 749433

Anno Accademico 2011 - 2012



I miei più sentiti ringraziamenti vanno al Prof. Marco Derudi, che mi ha dato l'opportunità di terminare questo percorso di studio con un'esperienza pratica formativa e stimolante e mi ha aiutato durante tutto il lavoro di tesi.

Voglio inoltre ringraziare il Dott. Tiziano Maffei per l'infinita disponibilità anche da oltre oceano.

Grazie a Simone per aver condiviso fino all'ultimo il laboratorio, e al gruppo di ricerca in combustione del dipartimento per avermi fornito gli strumenti necessari.

Infine, naturalmente, il grazie più grande alla mia famiglia e ai miei amici, per avermi sostenuto per tutto questo tempo, e a Patty, per essere qui con me.

*Tommaso Lorigli*





# Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>10</b>
<b>Capitolo 1: Introduzione</b> .....	<b>26</b>
<b>Capitolo 2: Stato dell'arte</b> .....	<b>28</b>
2.1 Il carbone.....	28
2.1.1 Genesi del carbone .....	28
2.1.2 Composizione e struttura del carbone .....	29
2.1.4 I componenti macerali del carbone .....	30
2.1.5 Classificazione del carbone e analisi dedicate .....	38
2.2 La pirolisi del carbone .....	44
2.2.1 Meccanismo di pirolisi del carbone .....	45
2.3 Modelli di devolatilizzazione .....	48
2.3.1 Primi modelli sviluppati .....	48
2.3.2 Modelli basati su metodi statistici.....	50
<b>Capitolo 3: Materiali e Metodi</b> .....	<b>51</b>
3.1 I carboni esaminati.....	51
3.2 Procedure di prova e metodi analitici.....	53
3.2.1 L'analizzatore termogravimetrico .....	53
3.2.2 L'analisi termogravimetrica.....	54
3.2.3 Programma di prove seguito .....	55
3.2.4 L'analizzatore elementare .....	57
3.2.5 L'analisi elementare .....	59
<b>Capitolo 4: Modello cinetico</b> .....	<b>60</b>
4.1 Caratterizzazione del carbone.....	60
4.2 Meccanismo cinetico del modello .....	62
4.2.1 Reazioni di decomposizione dei carboni di riferimento.....	63
4.2.2 Char, tar e gas .....	64
4.2.3 Rilascio delle specie intrappolate nel metaplasto .....	65
4.2.4 Reazioni di cross-linking (reticolazione) .....	66
4.2.5 Reazioni di thermosetting .....	66
4.2.6 Reazione di annealing (grafitizzazione) .....	66

4.3 Il programma DSMOKEBio.....	68
<b>Capitolo 5: Risultati sperimentali.....</b>	<b>70</b>
5.1 Ripetibilità dei risultati.....	70
5.2 Verifica dell'influenza del gas di trasporto .....	71
5.3 Prove sul carbone Pocahontas .....	72
5.3.1 Analisi termogravimetriche: osservazioni preliminari.....	72
5.3.2 Influenza della temperatura massima.....	73
5.3.3 Influenza della durata dell'isoterma .....	74
5.3.4 Influenza della velocità di riscaldamento .....	75
5.3.5 Caratterizzazione del char .....	77
5.4 Prove sul carbone Bituminoso HV .....	79
5.4.1 Analisi termogravimetriche: osservazioni preliminari.....	79
5.4.2 Influenza della temperatura massima.....	80
5.4.3 Influenza della durata dell'isoterma .....	81
5.4.4 Influenza della velocità di riscaldamento .....	81
5.4.5 Caratterizzazione del char .....	82
5.5 Prove sul carbone Sub-bituminoso .....	84
5.5.1 Analisi termogravimetriche: osservazioni preliminari.....	84
5.5.2 Influenza della temperatura massima.....	85
5.5.3 Influenza della durata dell'isoterma .....	86
5.5.4 Influenza della velocità di riscaldamento .....	87
5.5.5 Analisi morfologica del char .....	87
5.5.6 Caratterizzazione del char .....	90
5.6 Confronto tra i diversi tipi di carbone .....	91
5.6.1 Analisi dei tracciati TG .....	91
5.6.2 Caratterizzazione del char .....	94
<b>Capitolo 6: Confronto tra prove sperimentali e modello</b>	
<b>cinetico.....</b>	<b>96</b>
6.1 Simulazioni relative al carbone Pocahontas.....	96
6.1.1 Analisi dei tracciati termogravimetrici.....	97
6.1.2 Analisi dell'influenza di variazioni di $T_{MAX}$ , $t_{ISO}$ e HR.....	99
6.1.3 Caratterizzazione del char .....	100

6.2 Simulazioni relative al carbone Bituminoso HV .....	101
6.2.1 Analisi dei tracciati termogravimetrici .....	102
6.2.2 Analisi dell'influenza di variazioni di $T_{MAX}$ , $t_{ISO}$ e HR.....	104
6.2.3 Caratterizzazione del char .....	105
6.3 Simulazioni relative al carbone Sub-bituminoso .....	106
6.3.1 Analisi dei tracciati termogravimetrici .....	107
6.3.2 Analisi dell'influenza di variazioni di $T_{MAX}$ , $t_{ISO}$ e HR.....	109
6.3.3 Caratterizzazione del char .....	110
6.4 Riepilogo dei risultati .....	111
6.4.1 Stima della massa solida residua .....	111
6.4.2 Caratterizzazione del char .....	113
<b>Capitolo 7: Conclusioni .....</b>	<b>116</b>
<b>Appendice: Confronto tra esperimenti e modello.....</b>	<b>118</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>122</b>

## Indice delle figure

Figura 1 – Evoluzione della composizione elementare del carbone e dei suoi precursori durante il processo di carbonificazione. ....	29
Figura 2 – Schema della struttura della matrice macromolecolare del carbone. ....	30
Figura 3 – Vitrinite. ....	31
Figura 4 – Collinite. ....	32
Figura 5 – Telinite (parte destra dell'immagine). ....	32
Figura 6 – Sporinite. ....	33
Figura 7 – Cutinite. ....	34
Figura 8 – Esempi di resinite primaria (a sinistra) e secondaria (a destra). ....	34
Figura 9 – Bituminite. ....	35
Figura 10 – Alginite. ....	35
Figura 11 – Esempi di fusinite. ....	36
Figura 12 – Esempi di semi-fusinite. ....	37
Figura 13 – Particelle di sclerotinite. ....	37
Figura 14 – Macrinite. ....	37
Figura 15 – Micrinite. ....	38
Figura 16 – Rappresentazione grafica del metodo di classificazione dei carboni ASTM. ....	41
Figura 17 – Illustrazione dei prodotti coinvolti nella pirolisi primaria. ....	44
Figura 18 – Schematizzazione dei processi pirolitici, suddivisi nelle tre fasi caratteristiche. ....	45
Figura 19 – Composizione elementare dei tre carboni esaminati. ....	52
Figura 20 – Bilancia termogravimetrica (modello TA SDT-Q600). ....	53
Figura 21 – Schema costruttivo dell'interno della termobilancia (TA SDT-Q600). ....	54
Figura 22 – Tracciato di un'analisi termogravimetrica svolta sul carbone Bituminoso HV (HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min). ....	57
Figura 23 – Analizzatore elementare (modello EA 1108 CHNS-O, Fisons Instruments). ....	57
Figura 24 – Esempio di cromatogramma relativo a un campione di char ottenuto dal carbone Sub-bituminoso. ....	58

Figura 25 – Monomeri rappresentativi dei tre carboni di riferimento. COAL <sub>1</sub> è considerato una miscela equimolare dei due monomeri rappresentati.....	61
Figura 26 – Composizione di vari carboni reali e dei carboni di riferimento. ....	61
Figura 27 – Meccanismo semplificato del processo di devolatilizzazione. ....	63
Figura 28 – Composizione dei carboni esaminati, rapportate a quella delle specie di riferimento. ....	69
Figura 29 – Tracciati termogravimetrici delle prove svolte sul carbone Bituminoso HV nelle condizioni intermedie: HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min. ....	71
Figura 30 – Tracciati termogravimetrici di due prove eseguite sul carbone Sub-bituminoso, utilizzando azoto ed elio (HR = 100 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 800 °C, t <sub>ISO</sub> = 5 min). ....	71
Figura 31 – Tracciato termogravimetrico del carbone Pocahontas, a diverse T <sub>MAX</sub> . ....	73
Figura 32 – Tracciato della velocità di devolatilizzazione del carbone Pocahontas, a diverse T <sub>MAX</sub> . ....	74
Figura 33 – Ultima parte di un tracciato TG relativo al carbone Pocahontas (HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min). ....	75
Figura 34 – Confronto tra le velocità di devolatilizzazione in differenti analisi TG relative al carbone Pocahontas, troncate a 800 °C e senza isoterma. ....	76
Figura 35 – Tracciati termogravimetrici di prove svolte a differenti velocità di riscaldamento sul carbone Pocahontas, troncate a 800 °C e senza isoterma. ....	76
Figura 36 – Tracciato termogravimetrico del carbone Bituminoso HV, a diverse T <sub>MAX</sub> . ....	80
Figura 37 – Tracciato della velocità di devolatilizzazione del carbone Bituminoso HV, a diverse T <sub>MAX</sub> . ....	80
Figura 38 – Confronto tra le velocità di devolatilizzazione in differenti analisi TG relative al carbone Bituminoso HV, troncate a 800 °C e senza isoterma. ....	82
Figura 39 – Tracciato termogravimetrico del carbone Sub-bituminoso, a diverse T <sub>MAX</sub> . ....	85
Figura 40 – Tracciato della velocità di devolatilizzazione del carbone Sub-bituminoso, a diverse T <sub>MAX</sub> . ....	85
Figura 41 – Ultima parte di un tracciato TG relativo al carbone Sub-bituminoso (HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min). ....	86

Figura 42 – Confronto tra le velocità di devolatilizzazione in differenti analisi TG relative al carbone Sub-bituminoso, troncate a 800 °C e senza isoterma. ....	87
Figura 43 – Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 20 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM). ....	88
Figura 44 – Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 20 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM), ingrandimento. ....	88
Figura 45 – Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 100 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM). ....	89
Figura 46 – Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 100 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM), ingrandimento. ....	89
Figura 47 – Tracciato termogravimetrico dei tre carboni nelle medesime condizioni operative: HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min. ....	91
Figura 48 – Evoluzione della velocità di devolatilizzazione dei tre carboni nelle medesime condizioni operative: HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min. ....	92
Figura 49 – Residui solidi medi dei carboni esaminati nelle prove sperimentali. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	93
Figura 50 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Pocahontas, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 20 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 900 °C, t <sub>ISO</sub> = 20 min). ....	98
Figura 51 – Tracciati termogravimetrici del carbone Pocahontas, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 2 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min). ....	98
Figura 52 – Tracciati termogravimetrici del carbone Pocahontas, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 100 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min). ....	99
Figura 53 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Bituminoso HV, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 100 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min). ....	102
Figura 54 – Tracciati termogravimetrici del carbone Bituminoso HV, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 100 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min). ....	103
Figura 55 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Bituminoso HV, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 2 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min). ....	104

Figura 56 – Tracciati termogravimetrici del carbone Bituminoso HV, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 2 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min).....	104
Figura 57 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Sub-bituminoso, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 100 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min). .....	108
Figura 58 – Tracciati termogravimetrici del carbone Sub-bituminoso, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 100 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min).....	108
Figura 59 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Sub-bituminoso, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 2 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min).....	109
Figura 60 – Tracciati termogravimetrici del carbone Sub-bituminoso, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 2 °C/min, T <sub>MAX</sub> = 1000 °C, t <sub>ISO</sub> = 30 min).....	109
Figura 61 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentalmente, in termini di residuo solido finale. ....	112
Figura 62 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentalmente, in termini di contenuto di carbonio nel residuo solido finale.....	114
Figura 63 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentalmente, in termini di contenuto d'idrogeno nel residuo solido finale.....	114
Figura 64 – Confronto fra i tracciati termogravimetrici sperimentalmente (in blu) e quelli stimati dal modello (in rosso) relativi al carbone Pocahontas. Per le condizioni operative si rimanda alla Tabella 16.....	119
Figura 65 – Confronto fra i tracciati termogravimetrici sperimentalmente (in blu) e quelli stimati dal modello (in rosso) relativi al carbone Bituminoso HV. Per le condizioni operative si rimanda alla Tabella 16. ....	120
Figura 66 – Confronto fra i tracciati termogravimetrici sperimentalmente (in blu) e quelli stimati dal modello (in rosso) relativi al carbone Sub-bituminoso. Per le condizioni operative si rimanda alla Tabella 16.....	121

## Indice delle tabelle

Tabella 1 – Classificazione internazionale dei carboni (ASTM D 388a).....	41
Tabella 2 – Caratteristiche principali dei carboni utilizzati. Percentuali di materia volatile, carbonio, idrogeno, azoto e zolfo relative al solido secco e privo di ceneri; umidità e ceneri relative al solido totale. ....	52
Tabella 3 – Programma di prove termogravimetriche seguito. ....	56
Tabella 4 – Cinetiche di rilascio delle specie intrappolate nel metaplasto.....	65
Tabella 5 – Schema cinetico multi-step di pirolisi del carbone: sotto-modelli relativi ai tre carboni di riferimento. ....	67
Tabella 6 – Composizione dei carboni utilizzati in termini di pseudo-componenti (dati in percentuali massive).....	68
Tabella 7 – Risultati medi delle analisi termogravimetriche sul carbone Pocahontas e delle analisi elementari sui campioni di char prodotti. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	72
Tabella 8 – Risultati medi delle analisi termogravimetriche sul carbone Bituminoso HV e delle analisi elementari sui campioni di char prodotti. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	79
Tabella 9 – Risultati medi delle analisi termogravimetriche sul carbone Sub-bituminoso e delle analisi elementari sui campioni di char prodotti. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	84
Tabella 10 – Previsioni del modello riguardo al carbone Pocahontas, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.....	96
Tabella 11 – Risultati sperimentali relativi al carbone Pocahontas, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare (su base daf e priva di azoto e zolfo). Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	97
Tabella 12 – Previsioni del modello riguardo al carbone Bituminoso HV, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.....	101
Tabella 13 – Risultati sperimentali relativi al carbone Bituminoso HV, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare (su base daf e priva di azoto e zolfo).	



Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	101
Tabella 14 – Previsioni del modello riguardo al carbone Sub-bituminoso, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.....	106
Tabella 15 – Risultati sperimentali relativi al carbone Sub-bituminoso, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare (su base daf e priva di azoto e zolfo). Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3. ....	106
Tabella 16 – Legenda delle condizioni operative, valida per le Figura 64 – Figura 66. ....	118

# Sommario

## Studio sperimentale e modellistico della devolatilizzazione del carbone

Tommaso Lorioli

### Abstract

---

Il presente lavoro si è concentrato sullo studio dettagliato dell'evoluzione di alcune specie di carbone in fase di pirolisi. In particolare, sono state svolte analisi termogravimetriche su tre carboni differenti, seguite dalla caratterizzazione del char prodotto in termini di composizione elementare. È stata quindi valutata indipendentemente l'influenza dei principali parametri operativi: velocità di riscaldamento, temperatura massima raggiunta durante il processo di pirolisi e durata dell'isoterma. I dati raccolti sono stati utilizzati per effettuare una convalida di un modello cinetico di tipo multi-step precedentemente sviluppato. Avendo condotto un'attività sperimentale su carboni con caratteristiche chimico-fisiche sufficientemente diverse, è stato possibile valutare le capacità predittive del modello e la sua versatilità nel descrivere non solo il grado di devolatilizzazione e la velocità di pirolisi del materiale, ma anche l'evoluzione chimico-fisica del materiale solido.

---

### 1 Introduzione

La crescente domanda energetica attualmente trova risposta quasi esclusivamente nei combustibili fossili; il carbone, in particolare, sta tornando ad acquistare sempre maggior risalto, a causa della larga disponibilità e del basso costo. Per questo motivo sono in fase di sviluppo tecnologie che ne permettono lo sfruttamento in maniera sempre più efficiente, sia dal punto di vista energetico che ambientale, quindi economico. Sono già largamente diffusi metodi per semplificarne lo stoccaggio e il trasporto<sup>1</sup> ma, come prevedibile, il punto cruciale riguarda le modalità di combustione. Tralasciando le tecniche di gassificazione o liquefazione, che ne facilitano

l'utilizzo a scapito di maggiori costi di produzione<sup>2,3</sup>, il presente lavoro volge la sua attenzione alla combustione del carbone tal quale.

Si tratta di un materiale solido costituito da una matrice polimerica composta di anelli aromatici variamente sostituiti, all'interno della quale è dispersa una fase mobile debolmente legata ad essa. La parte organica, derivante dalla decomposizione delle biomasse originarie, contiene per lo più carbonio, seguito da idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno. La parte inorganica che costituisce le ceneri, raccolta durante il mescolamento con le rocce e argille durante la sedimentazione, è tipicamente una miscela di ossidi metallici. A queste fasi va aggiunta l'umidità residua.

Essendo il risultato della decomposizione anaerobica di biomasse, i problemi da affrontare nell'utilizzo di questo materiale sono legati alla sua notevole complessità chimico-fisica, ulteriormente accresciuta dall'eterogeneità della materia prima d'origine. La caratterizzazione del carbone, che risulta il primo punto fondamentale per l'ottimizzazione del suo utilizzo, può essere ad esempio eseguita tramite la classificazione ASTM, cioè per ranghi. Questa consiste nel raggruppare carboni simili per quantità di sostanze volatili (prodotte in pirolisi) e per potere calorifico; in questo modo è possibile individuare quattro classi di materiali, ordinate in ordine crescente per "grado di maturazione" (o "carbonificazione"): ligniti, carboni sub-bituminosi, carboni bituminosi e antraciti.

La progettazione e gestione di un sistema di combustione di questi materiali richiede la conoscenza dei fenomeni che si verificano al suo interno: la pirolisi, durante la quale viene espulsa la maggior parte delle sostanze volatili e liquide e la stessa matrice solida viene parzialmente intaccata da fenomeni di decomposizione termochimica, portando alla formazione del char; la grafitizzazione del char, che durante la pirolisi tende ad assumere una struttura via via più regolare (priva di gruppi sostituenti sugli anelli aromatici); la combustione vera e propria dei gas e del solido prodotti. Il lavoro svolto si concentra sulla pirolisi: questa fase costituisce infatti la base per quelle successive e comprenderne la fenomenologia consente di prevedere l'evoluzione

del carbone durante tutto il suo trattamento<sup>4</sup>.

Le reazioni coinvolte durante la pirolisi sono molteplici e variabili col materiale trattato, oltre che con le condizioni operative. Esistono vari modelli volti a descriverle esaurientemente<sup>5</sup>, ma si può comunque individuare un meccanismo globale semplificato. Come suggerito da Saxena (1990)<sup>6</sup>, le prime reazioni sono quelle che rompono i ponti C-C che legano agglomerati aromatici adiacenti (detti ponti bi-arilici). Queste prime reazioni, unite alla frammentazione delle catene alifatiche perimetrali, danno origine ad un meccanismo di tipo radicalico, che prevede innanzitutto la formazione di una sostanza parzialmente fluida denominata metaplasto, composta dalle molecole più pesanti condensate sul solido dopo la loro produzione. Queste possono poi reagire con il solido stesso formando nuovi legami, nelle reazioni dette di reticolazione, oppure venire rilasciate in fase gas. Le specie vaporizzate, inoltre, tendono a reagire rapidamente tra di loro, producendo composti più semplici e termodinamicamente stabili. Le conseguenze ultime di questo processo sono il rilascio di gas (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e idrocarburi leggeri variamente ossigenati, azotati e solforati) e tar (cioè sostanze volatili condensabili a temperatura ambiente) e il riarrangiamento della matrice solida, definita char.

Il lavoro svolto ha permesso di raccogliere dati sperimentali circa il comportamento di alcuni carboni in fase di pirolisi, studiando sia

l'evoluzione della massa solida durante la devolatilizzazione sia la composizione elementare del char risultante. La finalità ultima di questo lavoro, infatti, mira ad acquisire informazioni tali da supportare lo sviluppo e la convalida di un modello cinetico di pirolisi applicabile ad ogni carbone con caratteristiche note. Si tratta di un modello che prevede anche la descrizione delle specie rilasciate e dell'evoluzione chimica del solido, per il cui perfezionamento sono necessarie informazioni dettagliate per ogni carbone preso in esame. Fatta eccezione per i dati raccolti durante la convalida originaria del modello, la maggior parte dei risultati disponibili in letteratura è limitata ad alcune delle analisi necessarie; per di più, le condizioni operative analizzate e il tipo di apparecchiature utilizzate differiscono notevolmente tra i vari lavori.

## 2 Materiali e metodi

Per i motivi esposti, sono stati scelti tre carboni di riferimento e su ciascuno di essi sono state svolte delle analisi termogravimetriche in fase di pirolisi e delle analisi elementari sul char residuo.

Il primo carbone esaminato è il "Pocahontas": proveniente dalla Virginia, è di tipo bituminoso a bassa volatilità. Il secondo, "Sub-bituminoso" di origine venezuelana, si colloca tra i carboni ad alta volatilità. L'ultimo, bituminoso ad alta volatilità ("Bituminoso HV"), ha caratteristiche intermedie tra i primi due. Nella Tabella 1 sono riportate alcune caratteristiche fondamentali dei solidi utilizzati. I dati relativi al carbone Pocahontas, ampiamente indagato in letteratura, sono stati tratti da Vorres (1989)<sup>7</sup>; per quanto riguarda gli altri due, invece, è stato necessario svolgere le caratterizzazioni sperimentali.

Carbone	Pocahontas	Bituminoso HV	Sub-bituminoso
Umidità [%]	0,65	0,94	1,83
Ceneri [%]	4,74	7,30	6,32
Volatili [%]	19,53	N.D.	41,00
C [%]	91,05	85,32	84,66
H [%]	4,44	5,05	5,90
N [%]	1,33	1,48	1,30
S [%]	0,69	0,90	0,22
O [%]	2,49	7,25	7,92

Tabella 1 – Caratteristiche principali dei carboni utilizzati. Percentuali di materia volatile, carbonio, idrogeno, azoto e zolfo relative al solido secco e privo di ceneri; umidità e ceneri relative al solido totale.

Carboni esaminati	HR [°C/min]	T <sub>MAX</sub> [°C]	t <sub>ISO</sub> [min]	Codice della prova
Po, Bhv, Sb	2	800	5	A
Po, Bhv, Sb	2	800	30	B
Po, Bhv, Sb	2	1000	5	C
Po, Bhv, Sb	2	1000	30	D
Po, Bhv, Sb	20	900	20	E
Po, Bhv, Sb	100	800	5	F
Po, Bhv, Sb	100	800	30	G
Po, Bhv, Sb	100	1000	5	H
Po, Bhv, Sb	100	1000	30	I

Po = Pocahontas, Bhv = Bituminoso HV, Sb = Sub-bituminoso.

Tabella 2 – Programma di prove termogravimetriche seguito.

L'utilizzo di un analizzatore termogravimetrico ("TGA"; modello TA SDT-Q600) ha consentito di determinare la velocità e il grado di devolatilizzazione dei carboni in funzione della temperatura. In ogni singola prova un campione di carbone (circa 5 mg) viene posto in un portacampione di allumina, a sua volta situato sul braccio di una bilancia posto all'interno di un forno, attraversato da un flusso costante di gas inerte (200 mL/min di elio), operando a pressione atmosferica. Stabilizzata la temperatura ad un valore iniziale di 70 °C, il campione viene riscaldato a velocità costante fino alla temperatura desiderata, quindi mantenuto isoterma per un certo periodo. Il programma di controllo dello strumento consente di impostare i parametri necessari: velocità di riscaldamento (Heating Rate, HR), temperatura finale (T<sub>MAX</sub>) e durata dell'isoterma finale (t<sub>ISO</sub>). Nei nostri esperimenti è stata separatamente analizzata l'influenza di ciascuno di questi parametri, eseguendo il programma di prove presentato in Tabella 2. L'output di

ciascuna prova consiste nel tracciato della variazione di massa percentuale durante la prova (w), da cui è possibile ricavare anche la velocità di pirolisi (dw/dt), la conversione del solido, etc.

Le prove di devolatilizzazione descritte sono state eseguite esaurientemente sui carboni Pocahontas e Bituminoso HV; per quanto riguarda il terzo carbone, invece, sono state condotte solo le prove alla minima velocità di riscaldamento, essendo i risultati delle altre già disponibili da un lavoro precedente (Simoni, 2010)<sup>8</sup>.

È stata quindi determinata la composizione elementare dei campioni di char ottenuti dalle prove in termobilancia, tramite l'analizzatore elementare EA 1108 CHNS-O (Fisons Instruments), che sfrutta la tecnica della "combustione dinamica a flash". Il campione, avvolto in una capsula di stagno, viene introdotto in un reattore di quarzo operante a 1020 °C, in un flusso di elio. Il char (o il carbone)

viene ossidato completamente aggiungendo ossigeno puro al gas di trasporto, quindi fatto passare su un catalizzatore per rendere quantitativa la resa della reazione; un letto di fili di rame rimuove l'ossigeno residuo e riduce gli ossidi di azoto ad azoto molecolare. I fumi prodotti vengono fatti passare in una colonna cromatografica, che permette di separare le varie specie e di stabilirne la composizione elementare, in termini di C, H, N e S; la quantità di O può essere stimata per differenza. Su ciascun campione sono state replicate tre misure, per minimizzare l'intrinseca eterogeneità dei materiali indagati e stabilirne la composizione media. La stessa procedura è stata utilizzata per stabilire la composizione elementare dei carboni Bituminoso HV e Sub-bituminoso.

### 3 Modello Cinetico

Nello studio svolto da un gruppo di lavoro del Politecnico di Milano (Sommariva *et al.*, 2010)<sup>4</sup> è stato sviluppato un modello cinetico dedicato a descrivere e quindi prevedere i fenomeni di pirolisi del carbone (e in generale delle biomasse solide), implementabile in un software appositamente creato: DSMOKEBio. Nella seconda parte di questo lavoro di tesi i risultati sperimentali sono stati quindi confrontati con le previsioni ottenibili con questo modello.

Per poterlo utilizzare è fondamentale la caratterizzazione del materiale in esame, di cui deve essere nota la composizione elementare, nonché il contenuto di ceneri e acqua. Il modello trascura la

presenza di azoto e zolfo, mentre le ceneri sono considerate inerti. La parte organica di ciascun carbone analizzato viene quindi idealmente trattata come miscela di tre carboni di riferimento, a loro volta descritti come monomeri semplici, costituiti unicamente di C, H e O (Figura 1). Ad essi va aggiunta una quarta specie, denominata CharC, ovvero carbonio puro. Questi componenti sono stati scelti in modo tale che una loro miscela possa descrivere la maggior parte dei carboni conosciuti, cioè ne possa riprodurre la stessa composizione elementare.

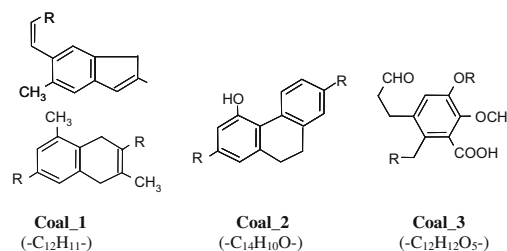


Figura 1 – Monomeri rappresentativi dei carboni di riferimento. COAL<sub>1</sub> è considerato una miscela equimolare dei due monomeri rappresentati.<sup>4</sup>

Il modello cinetico sviluppato prevede un insieme di reazioni in serie e in parallelo che, sfruttando alcuni pseudo-componenti (raggruppamenti di più specie molecolari), portano all'evoluzione delle molecole originarie nei gas, tar e char risultanti alla fine del processo. La Figura 2 illustra semplicemente lo schema.

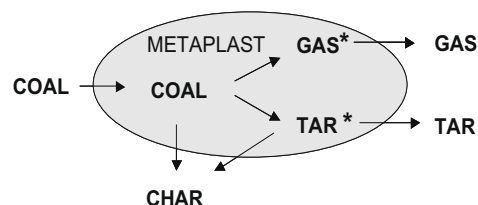


Figura 2 – Meccanismo semplificato del processo di devolatilizzazione del carbone.<sup>4</sup>

#### 4 Risultati delle prove sperimentali

Per tutelarsi circa la validità dei risultati è stato innanzitutto necessario verificare la ripetibilità delle analisi termogravimetriche: le prove eseguite a 20 °C/min fino a 900 °C e con  $t_{ISO} = 20$  min sono state quindi replicate tre volte per ciascun carbone. I risultati hanno assicurato una variabilità minima nei tracciati, quindi incertezze contenute nelle misure sperimentali effettuate (a titolo di esempio si riporta in Figura 3 un confronto tra le prove di ripetibilità effettuate per il carbone Bituminoso HV).

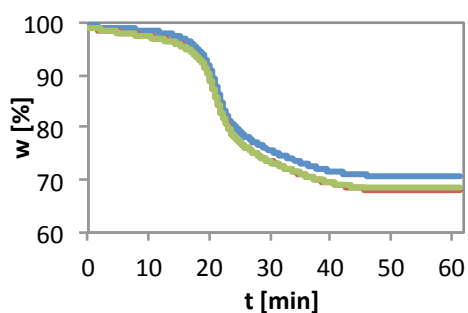


Figura 3 - Tracciati termogravimetrici delle prove svolte sul carbone Bituminoso HV: HR = 20 °C/min,  $T_{MAX} = 900$  °C,  $t_{ISO} = 20$  min.

In secondo luogo, è stata verificata l'influenza del tipo di gas di trasporto utilizzato in pirolisi: nelle prove relative al carbone Sub-bituminoso disponibili nel lavoro precedente<sup>8</sup>, infatti, era stato utilizzato azoto anziché elio. Il semplice confronto tra prove analoghe ha rivelato che, almeno alle alte velocità di riscaldamento, la piccola quantità di ossigeno presente nell'azoto disponibile non influenza la validità dell'analisi. Per questo motivo, alcune di queste prove non sono state riprodotte nel presente lavoro di tesi. La Figura 4 ne mostra un confronto.

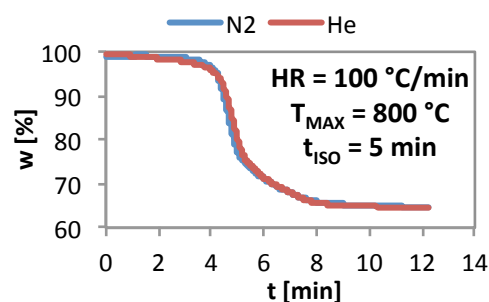


Figura 4 - Tracciati termogravimetrici di due prove svolte sul carbone Sub-bituminoso, utilizzando azoto ed elio.

A questo punto, una prima analisi critica dei risultati delle prove può essere fatta confrontando esperimenti eseguiti su carboni differenti nelle medesime condizioni operative: si nota che i tracciati termogravimetrici di prove analoghe sono qualitativamente molto simili. Dopo un iniziale tratto a pendenza moderata la velocità di devolatilizzazione ( $dw/dt$ ) aumenta notevolmente e rapidamente, fino al raggiungimento di un massimo, collocato a una temperatura compresa tra i 400 e i 550 °C (variabile sia con le condizioni operative, che con il carbone in esame). Dopodiché la reattività del solido torna a diminuire, fino ad annullarsi verso la fine della prova.

Le differenze principali sembrano legate alle differenti volatilità dei carboni. Da materiali di rango inferiore si ottengono inevitabilmente quantità minori di char: un maggiore contenuto iniziale di ossigeno e idrogeno, infatti, porta il solido a produrre maggiori quantità di sostanze volatili e a subire una pirolisi più spinta. In questi casi, inoltre, i fenomeni pirolitici necessitano di temperature leggermente inferiori, proprio a causa della minore stabilità della

matrice carboniosa. Per lo stesso motivo, questi carboni raggiungono maggiori velocità di devolatilizzazione. La Figura 5 illustra quanto detto, mettendo a confronto il comportamento delle tre specie esaminate.

#### 4.1 Influenza della temperatura massima del processo

A parità di altre condizioni di pirolisi, un incremento della temperatura finale porta inevitabilmente a una diminuzione del char residuo. La spiegazione di questo fenomeno va cercata nella termodinamica: maggiori temperature favoriscono prodotti

più leggeri (a peso molecolare minore), risultanti da una più spinta decomposizione della matrice carboniosa. Si può infatti osservare che sopra gli 850 °C circa la velocità di pirolisi torna ad aumentare per un breve tratto, in modo più o meno significativo a seconda della prova. La Figura 6 porta l'esempio del carbone Pocahontas.

Osservando i dati numerici delle analisi, riportati sinteticamente in forma grafica (Figura 7), si riscontrano differenze nella massa solida residua tra esperimenti a 800 e a 1000 °C comprese tra l'1,5 e il 4%.

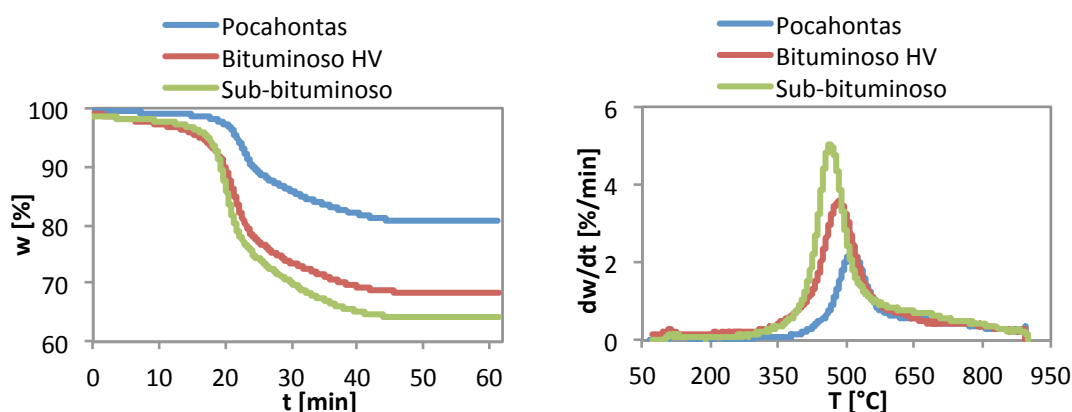


Figura 5 – Tracciati TG dei solidi e della velocità di devolatilizzazione dei tre carboni nelle medesime condizioni operative: HR = 20 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 900 °C, t<sub>ISO</sub> = 20 min.

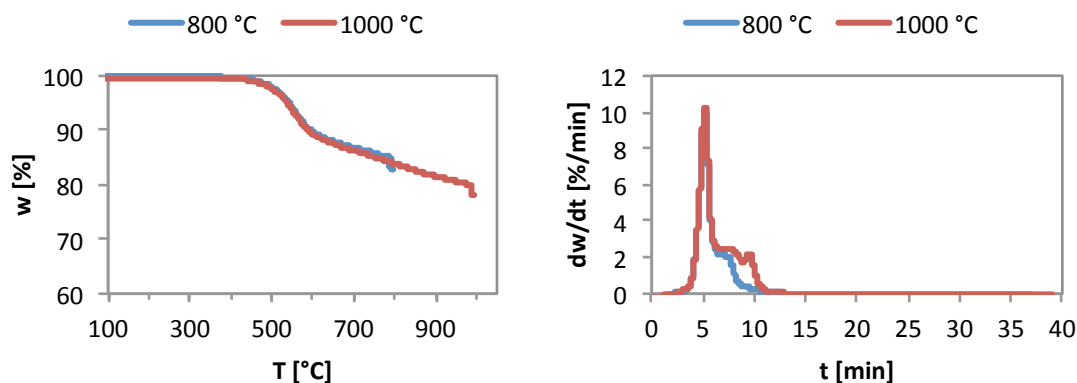


Figura 6 – Tracciati TG dei solidi e della velocità di devolatilizzazione di due prove relative al carbone Pocahontas, portato a differenti temperature finali (con HR = 100 °C/min, t<sub>ISO</sub> = 30 min).



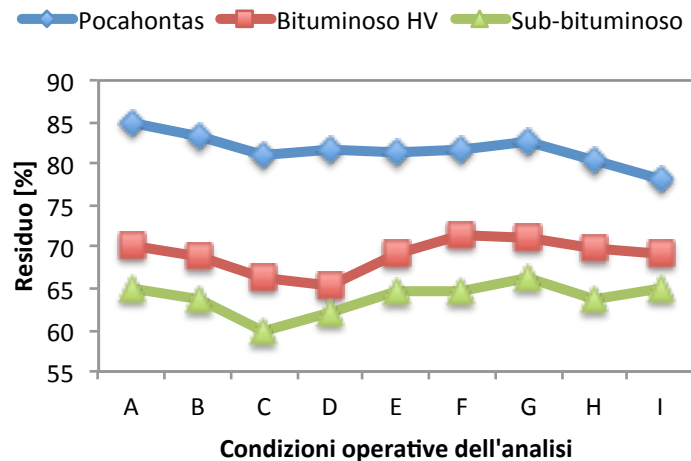


Figura 7 – Residui solidi medi dei carboni esaminati nelle prove sperimentali. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 2.

#### 4.2 Influenza della durata dell'isoterma

La durata dell'isoterma finale ha un'influenza molto più blanda sulla quantità di char prodotto. Fissate le altre condizioni operative, l'aumento di  $t_{ISO}$  da 5 a 30 minuti permette una più completa devolatilizzazione: una volta raggiunta la temperatura massima, infatti, la massa dei campioni continua a diminuire, seppur lentamente. La variazione nella quantità di solido residuo a pirolisi ultimata, in ogni caso, è solitamente minore dell'1% in peso.

#### 4.3 Influenza della velocità di riscaldamento

L'ultimo parametro analizzato è la velocità di riscaldamento (HR). Questa ha innanzitutto ovvie ripercussioni sulla velocità di devolatilizzazione ( $dw/dt$ ), che è funzione della temperatura del sistema: più lento è il riscaldamento del solido, più lenti sono i fenomeni di pirolisi che lo riguardano,

osservando differenze di circa due ordini di grandezza nei valori di  $dw/dt$ .

Non è però possibile determinare una legge di proporzionalità tra velocità di riscaldamento e char residuo che abbia validità generale. Nel caso dei carboni Bituminoso HV e Sub-bituminoso, HR maggiori comportano residui finali maggiori, cioè meno devolatilizzati. Per quanto riguarda il carbone Pocahontas, invece, si verifica il fenomeno opposto (anche se meno accentuato). La Figura 7 illustra quanto detto, riassumendo i dati relativi a tutte le prove effettuate. Si può inoltre notare che aumentando HR le curve termogravimetriche traslano verso temperature maggiori, cioè occorrono temperature più alte per raggiungere lo stesso grado di pirolisi; questo fenomeno è più significativo per i carboni di basso rango.

Per comprendere questi comportamenti occorre valutare il diverso peso dei differenti meccanismi cinetici che concorrono al fenomeno globale della pirolisi. Come riportato da Solomon *et al.* (1993)<sup>9</sup>, carboni di basso rango, che contengono elevate percentuali di ossigeno, subiscono delle reazioni di reticolazione (“cross-linking”) anche prima della rottura dei ponti bi-arilici (“bridge breaking”), seguendo il fenomeno denominato di “thermosetting”. Carboni più poveri di ossigeno, viceversa, danno luogo ai fenomeni di reticolazione solo a temperature maggiori. A queste considerazioni bisogna aggiungere che maggiori velocità di riscaldamento comportano sempre fenomeni di sinterizzazione (cioè di reticolazione della matrice carboniosa) decisamente più accentuati. A prova di ciò si riportano le fotografie effettuate tramite microscopia a scansione elettronica del char del carbone Sub-bituminoso (Figura 8 e Figura 9), che illustrano la differente evoluzione macrostrutturale del solido in condizioni di velocità di riscaldamento differenti.

Si può quindi ipotizzare che i carboni Bituminoso HV e Sub-bituminoso, ricchi di ossigeno, se trattati ad alta HR diano luogo rapidamente e in maniera più estesa alla reticolazione del solido, rilasciando minori quantità di sostanze basso volatili (tar) e prevalentemente a temperature maggiori. Al contrario il carbone Pocahontas, non soggetto al fenomeno del thermosetting, è in grado di liberare il materiale volatile più velocemente ed è interessato dalla reticolazione del char solo a temperature superiori.

Bisogna infine aggiungere che in condizioni di alte velocità di riscaldamento l'inerzia termica del solido potrebbe avere un ruolo non trascurabile: sebbene il forno sia in grado di portarsi rapidamente ad alte temperature, il calore fatica a distribuirsi uniformemente all'interno del campione. Questo potrebbe spiegare, anche se solo in parte, le maggiori temperature necessarie alla pirolisi nelle prove condotte a 100 °C/min.

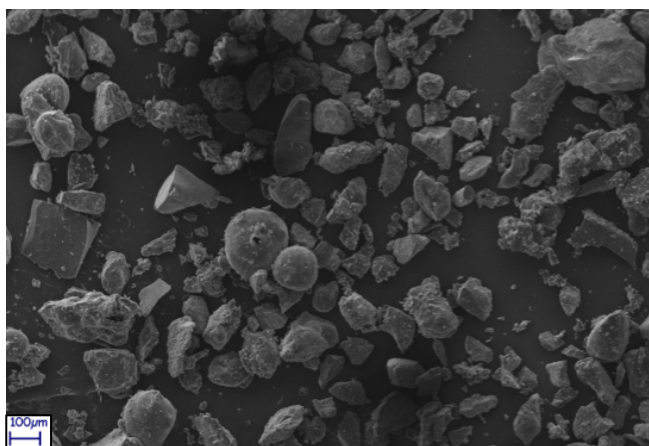


Figura 8 – Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 20 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM).

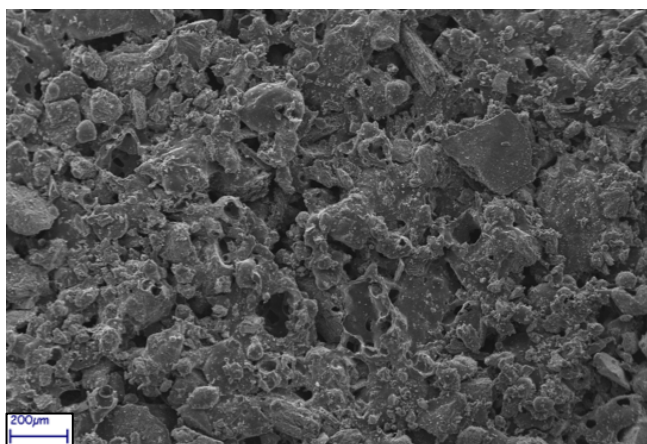


Figura 9 - Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 100 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM).

#### 4.4 Caratterizzazione del char

L'analisi del contenuto medio di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno dei campioni di char ha permesso di stimare la perdita di ciascun elemento ( $\Delta\omega_i$ ) nelle diverse condizioni di pirolisi; questa viene quantificata dividendo la massa di quell'elemento persa durante la prova per la massa presente nel carbone originario.

Si nota innanzitutto che con l'aumentare della severità delle condizioni operative (alte  $T_{MAX}$  e  $t_{ISO}$ , basse HR) la frazione massiva di carbonio nei campioni di char aumenta pressoché monotonamente, fino a raggiungere picchi superiori al 98%: è infatti il principale componente a rimanere in fase solida. Le perdite percentuali di carbonio ( $\Delta\omega_C$ ) dipendono fortemente dal rango del carbone esaminato: si passa dal 9 ÷ 16% del Pocahontas, al 20 ÷ 25% del Bituminoso HV, fino al 24 ÷ 32% del Sub-bituminoso.

Il contenuto d'idrogeno, che inizialmente si aggirava tra il 4 e il

6%, si riduce a meno dell'1,3% in tutte le prove, a dimostrarne l'elevata volatilizzazione. Di nuovo, la severità delle condizioni operative e la volatilità del carbone ne incrementano la perdita.

Nella maggior parte dei casi la percentuale di azoto tende ad aumentare lievemente: nonostante ne venga persa una certa quantità (fino a quasi il 30% della quantitativo iniziale), la volatilizzazione di altri elementi è maggiore. Anche la scomparsa di questo elemento è proporzionale alla severità delle condizioni operative durante la pirolisi e al rango del carbone.

Anche parte dello zolfo viene persa durante la pirolisi. Il suo contenuto, già originariamente basso in tutti i carboni, subisce perdite differenti a seconda del materiale scelto. Il carbone Bituminoso HV, con un contenuto iniziale pari allo 0,9%, va riducendosi del 60 ÷ 70% in tutte le prove; il Pocahontas, partendo dallo 0,69%, subisce perdite che vanno dal 40 al 100%; infine il carbone Sub-bituminoso,

che ne contiene inizialmente solo lo 0,22%, non perde mai più del 50%.

Il contenuto di ossigeno a pirolisi ultimata è solitamente nullo, tranne che in rari casi (mai per basse HR).

Le tendenze di carbonio e azoto ad essere rilasciati in quantità minore rispetto alle perdite di massa totali, come pure quella opposta di ossigeno e idrogeno, confermano varie osservazioni sperimentali disponibili in letteratura<sup>10, 11, 12</sup>.

## 5 Confronto tra prove sperimentali e modello cinetico

Utilizzando il software DSMOKEBio è stato possibile simulare tutte le prove eseguite in laboratorio: per valutarne l'efficacia sono stati confrontati i tracciati termogravimetrici ( $w$  e  $dw/dt$ ), nonché la composizione elementare dei residui solidi stimata alla fine di ogni trattamento.

### 5.1 Analisi dei tracciati TG

Il confronto tra le curve di devolatilizzazione sperimentali e

teoriche permette di analizzare in modo diretto i fenomeni in esame, evidenziando pregi e difetti del modello cinetico proposto. Le Figura 10 e Figura 11 presentano alcuni dei tracciati analizzati. In generale risulta evidente un buon accordo tra modello ed esperimenti: gli andamenti della massa relativa nel tempo sono simili, anche se si osservano difetti variabili con il tipo di carbone e le condizioni operative esaminate.

Per quanto riguarda i carboni Pocahontas e Bituminoso HV, il programma prevede velocità di devolatilizzazione maggiori di quelle osservate sperimentalmente. Il modello, inoltre, stima che i fenomeni pirolitici abbiano inizio e termine a tempi (e quindi temperature) minori di quelle individuate sperimentalmente. Le simulazioni relative al carbone Sub-bituminoso, invece, producono tracciati molto simili agli originali, che da questi divergono nella seconda metà della prova e solo nei casi alla minima velocità di riscaldamento.

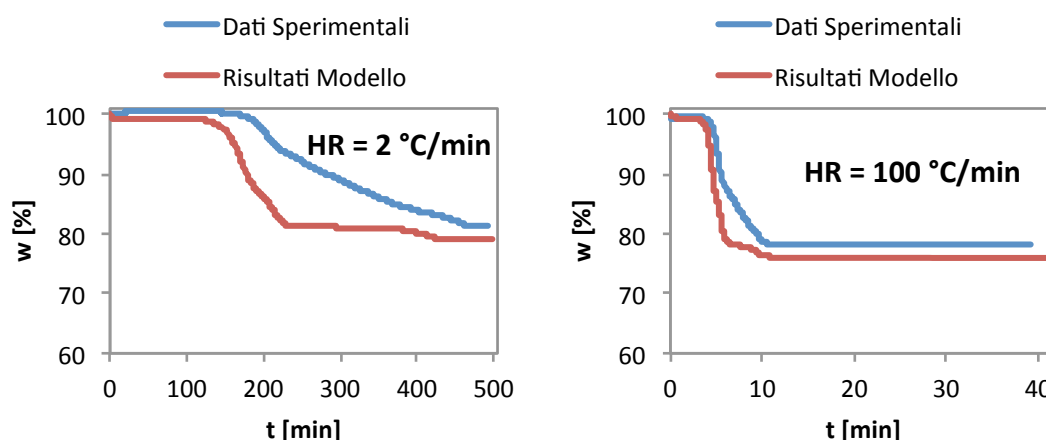


Figura 10 - Tracciati termogravimetrici sperimentali e simulati relativi al carbone Pocahontas ( $T_{MAX} = 1000$  °C,  $t_{ISO} = 30$  min).

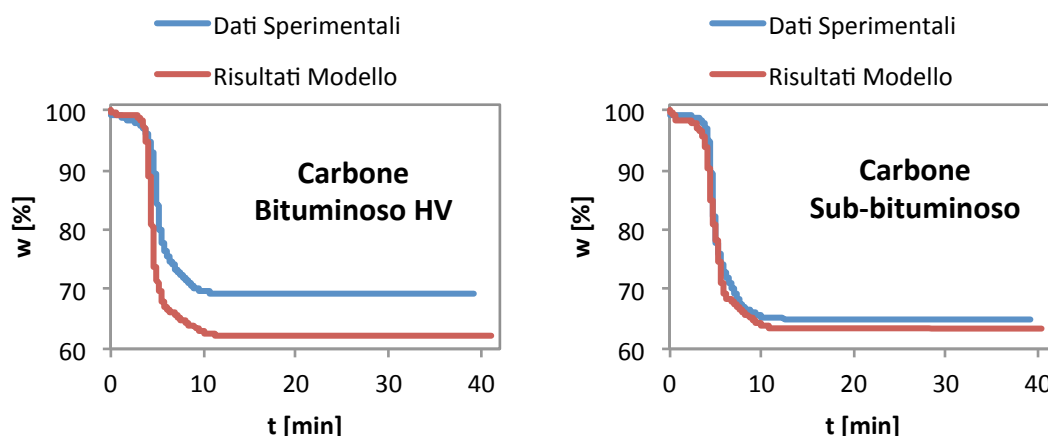


Figura 11 - Traccati termogravimetrici sperimentali e simulati relativi rispettivamente ai carboni Bituminoso HV e Sub-bituminoso (HR = 100 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

Il modello in ogni caso effettua una buona stima del residuo solido finale. Le simulazioni relative al carbone Pocahontas tendono a sottostimarli lievemente in tutte le prove. Per quanto riguarda il carbone Bituminoso HV, la quantità di char viene sovrastimata se HR = 2 °C/min, sottostimata in caso contrario. Il comportamento del

carbone Sub-bituminoso, infine, viene molto ben interpretato alle velocità di riscaldamento più spinte, mentre lievemente frainteso se HR = 2 °C/min. Osservando i risultati riassunti in Figura 12 si può notare come gli scarti tra modello e dato sperimentale siano sempre inferiori al 10%.

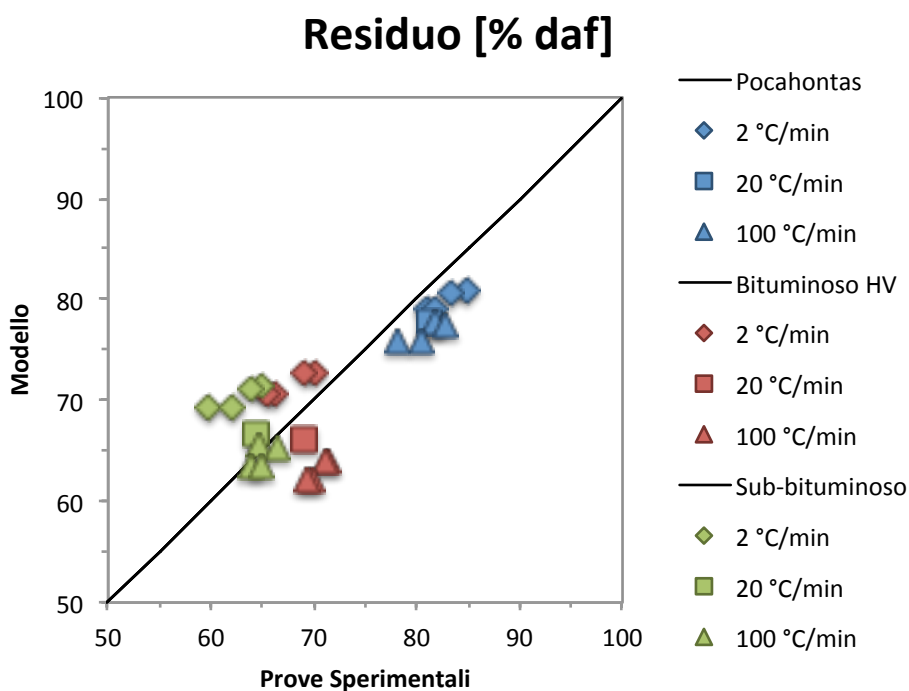


Figura 12 - Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentali, in termini di residuo solido finale.

### 5.2 Analisi dell'influenza di variazioni di $T_{MAX}$ , $t_{ISO}$ e HR

Un'ulteriore analisi tra previsioni del modello ed evidenze sperimentali può essere fatta esaminando l'influenza dei singoli parametri operativi ( $T_{MAX}$ ,  $t_{ISO}$ , HR) sulla quantità di char prodotto e sulla sua composizione elementare.

Si osserva che la diminuzione della massa solida residua associata all'aumento della temperatura massima è stata predetta abbastanza bene dal modello teorico: l'errore massimo rispetto ai dati sperimentali è inferiore all'1,8% (in termini assoluti).

L'influenza della durata dell'isoterma nel modello diviene quasi nulla: in tutti i casi simulati, infatti, i fenomeni pirolitici vengono considerati sostanzialmente conclusi prima dell'inizio dell'isoterma; nelle sole prove svolte a  $T_{MAX} = 800$  °C si ha una minima diminuzione del residuo solido, comunque al di sotto dello 0,2%.

L'effetto della velocità di riscaldamento è stato invece solo parzialmente compreso. Infatti, il modello prevede che a una diminuzione di HR corrisponda sempre un aumento del char residuo, ignorando il comportamento opposto presentato dai carboni più volatili. Questa differenza porta a ipotizzare un punto debole del modello: alle

reazioni di thermosetting, contemplate nel meccanismo cinetico utilizzato, potrebbe essere stato attribuito un peso eccessivo nelle condizioni di bassa HR.

### 5.3 Stima della composizione del char

L'ultimo confronto da fare riguarda la stima della composizione elementare del char prodotto. Gli andamenti delle frazioni massive di C, H e O sono predetti in modo adeguato. La maggior parte delle volte il contenuto di carbonio viene solo leggermente sottostimato nel caso di prove a 800 °C e sovrastimato a 1000 °C, andando quasi a coincidere con i dati sperimentali nel caso di  $T_{MAX} = 900$  °C. Dato che il contenuto di ossigeno è sempre prossimo allo zero anche secondo il modello, l'errore commesso sull'idrogeno rimasto in fase solida presenta, ovviamente, un andamento opposto.

Le incongruenze descritte avranno inevitabilmente ripercussioni sulla stima delle sostanze volatilizzate durante la pirolisi: si può ipotizzare che ad una sovrastima del contenuto di idrogeno nel solido residuo corrisponda una sottostima del rilascio di gas (ricchi di idrogeno) rispetto a quello di tar (contenenti più carbonio), e viceversa. Data l'entità degli errori, comunque, queste previsioni sembrano soddisfacenti. Le Figura 13 e Figura 14 presentano i risultati ottenuti.

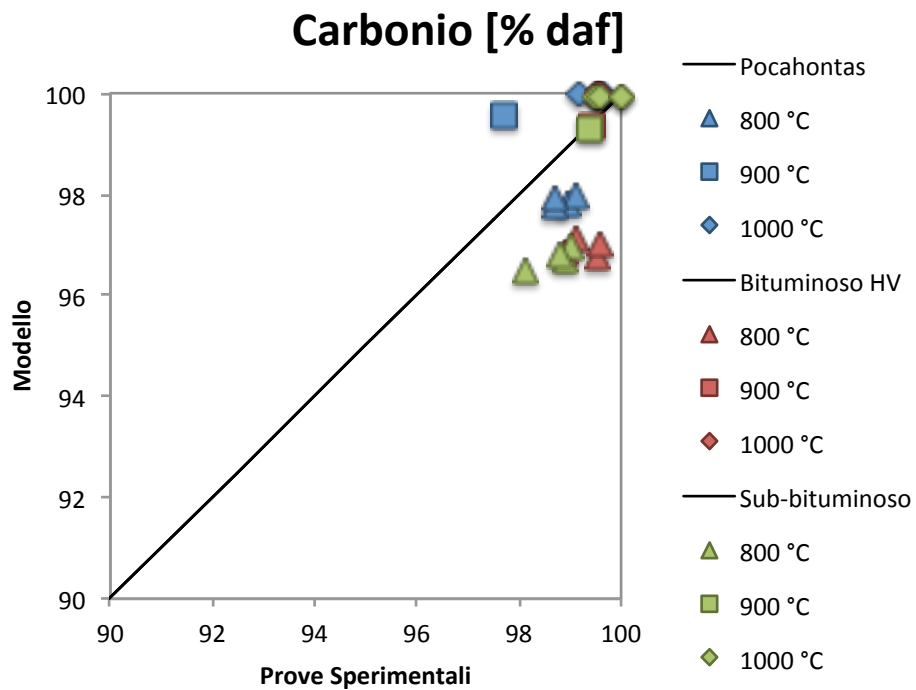


Figura 13 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentali, in termini di contenuto di carbonio nel residuo solido finale.

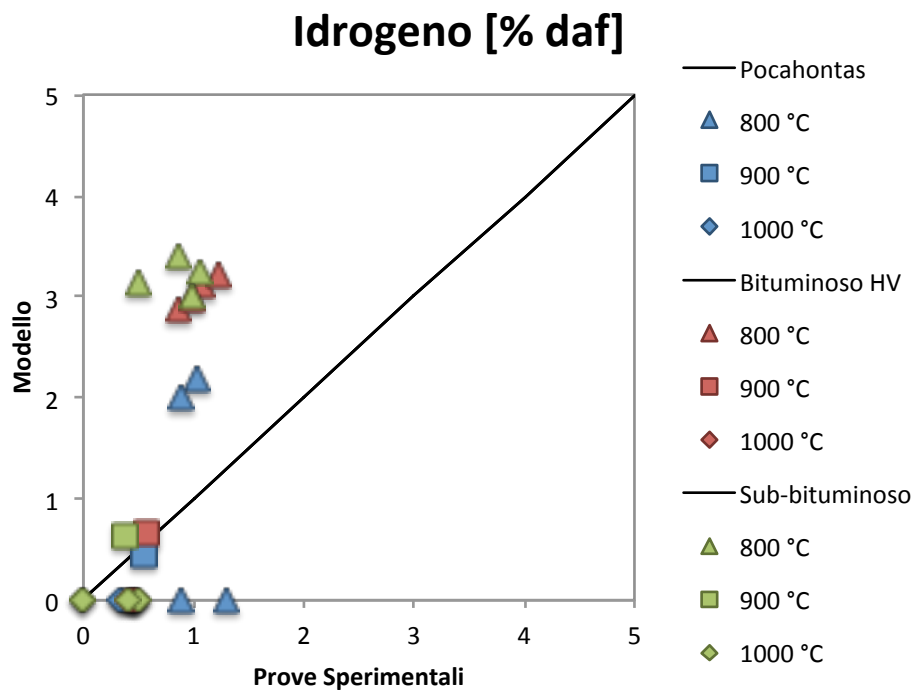


Figura 14 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentali, in termini di contenuto d'idrogeno nel residuo solido finale.

## 6 Conclusioni

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di compiere uno studio dettagliato dell'evoluzione di alcune specie di carbone in fase di pirolisi. In particolare sono state svolte analisi termogravimetriche su tre carboni differenti, seguite dalla caratterizzazione del char prodotto in termini di composizione elementare. La raccolta di questi dati ha permesso di effettuare una convalida del modello cinetico proposto da Sommariva *et al.* (2010)<sup>4</sup> e sul metodo di caratterizzazione del materiale che richiede.

Il programma di prove seguito ha permesso di considerare separatamente gli effetti di ciascun parametro caratteristico del processo di pirolisi, vale a dire velocità di riscaldamento, massima temperatura raggiunta e durata dell'isoterma finale, nonché caratteristiche della materia prima. È stata confermata la tendenza del carbone a pirolizzare maggiormente in prove caratterizzate da maggiori  $T_{MAX}$  (Yu *et al.*, 2007)<sup>5</sup> e  $t_{ISO}$ ; l'influenza di HR è risultata invece non scontata per carboni di rango medio-basso, evidenziando l'importanza dei fenomeni di sinterizzazione del char in formazione. Confermando i comportamenti tipici già osservati in letteratura, inoltre, le analisi volte alla caratterizzazione del char hanno quantificato le tendenze di carbonio e azoto ad essere rilasciati in proporzione minore rispetto ai volatili totali, come pure il comportamento opposto di ossigeno e idrogeno<sup>10, 11, 12</sup>.

Per quanto riguarda il confronto con il modello, è stata riscontrata una buona previsione dei risultati sperimentali. L'entità dei fenomeni di devolatilizzazione e la relativa velocità sono state ben previste, nonostante alcune imperfezioni. Il buon accordo tra stime del modello e dati sperimentali per quanto riguarda la composizione elementare del char finale, inoltre, sembra indicare l'affidabilità del meccanismo cinetico proposto, anche in termini di specie volatili liberate. Le differenze maggiori sono state rilevate specialmente nelle simulazioni di prove a bassa velocità di riscaldamento, presumibilmente a causa delle diverse condizioni operative considerate in passato per lo sviluppo del modello e la successiva convalida.

In conclusione, nonostante le notevoli semplicità di utilizzo, le alte velocità di calcolo e la quantità di informazioni necessarie per eseguire una simulazione, il modello esaminato consente una stima accurata dei fenomeni pirolitici per un'ampia varietà di materie prime e di condizioni operative.

## Bibliografia

- <sup>1</sup> World Energy Council, *2010 Survey of Energy Resources*, London, 2010.
- <sup>2</sup> [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)
- <sup>3</sup> [www.worldcoal.org](http://www.worldcoal.org)
- <sup>4</sup> S. Sommariva, T. Maffei, G. Migliavacca, T. Faravelli, E. Ranzi, *A predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization*, *Fuel*, **89**, 318 – 328, 2010.
- <sup>5</sup> J. Yu, J.A. Lucas, T.F. Wall, *Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties*, *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**, 135 – 170, 2007.



- 
- <sup>6</sup> S.C. Saxena, *Devolatilization and combustion characteristics of coal particles*, Progress in Energy and Combustion Science, **16**, 55 - 94, 1990.
  - <sup>7</sup> K.S. Vorres, *Users Handbook for the Argonne Premium Coal Sample Program*, Argonne National Laboratory, Argonne (IL), 1989.
  - <sup>8</sup> S. Simoni, *Elaborato di Laurea in Ingegneria Chimica: Studio sperimentale della devolatilizzazione del carbone*, Politecnico di Milano, Milano, A.A. 2009-2010.
  - <sup>9</sup> P.R. Solomon, D.G. Hamblen, M.A. Serio, Z. Yu, S. Charpenay, *A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour*, Fuel, **72**, 469 - 488, 1993.
  - <sup>10</sup> T.K. Gale, C.H. Bartholomew, T.H. Fletcher, *Effect of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars*, Energy & Fuels, **10**, 766 - 775, 1996.
  - <sup>11</sup> T.H. Fletcher, D.R. Hardesty, *Compilation of Sandia Coal Devolatilization Data Milestone Report. Sandia National Laboratories Report No. SAND92-8209*, Sandia National Laboratories, Livermore (CA), 1992.
  - <sup>12</sup> L.D. Smoot, P.O. Hedman, P.J. Smith, *Pulverized-coal combustion research at Brigham Young University*, Progress in Energy and Combustion Science, **10**, 359 - 441, 1984.

# Capitolo 1: Introduzione

La crescente domanda energetica attualmente trova risposta quasi esclusivamente nei combustibili fossili, dato che la loro sostituzione con fonti alternative richiede tempi lunghi, soprattutto per uno sviluppo efficace. Il carbone, in particolare, sta acquistando sempre maggior risalto, a causa della larga disponibilità e del basso costo. Fra i combustibili fossili, infatti, il carbone è quello le cui riserve sono maggiormente distribuite: viene estratto in più di cento paesi, in tutti i continenti eccetto l'Antartide. Alla fine del 2008 le riserve provate ammontavano a circa 860 miliardi di tonnellate, di cui il 47% classificato come bituminoso o antracitico, il 30% come sub-bituminoso e il restante 23% come lignitico; i quantitativi più ingenti si trovano in USA, Russia, Cina, Australia e India.<sup>1</sup> Questo fatto, oltre a rendere il carbone la fonte energetica non rinnovabile sfruttabile più a lungo, riduce anche la dipendenza della sua disponibilità da fattori politici. Anche i costi di estrazione, infine, concorrono a fare del carbone una materia prima decisamente appetibile.

Per i motivi descritti si stanno progressivamente sviluppando tecnologie che ne permettono un utilizzo sempre più efficiente, sia dal punto di vista energetico che ambientale, quindi economico. Sono già largamente diffusi metodi per semplificarne lo stoccaggio e il trasporto<sup>1</sup> ma, come prevedibile, il punto cruciale riguarda le modalità di combustione. Tralasciando le tecniche di gassificazione o liquefazione, che ne facilitano l'utilizzo a scapito costi di produzione più alti<sup>2,3</sup>, il presente lavoro volge la sua attenzione alla combustione del carbone tal quale. Quest'operazione è intrinsecamente complessa a causa dello stato solido del combustibile: questo comporta, infatti, che molteplici processi avvengano simultaneamente nella camera di combustione. La progettazione e gestione di un sistema dedicato ne richiede una conoscenza approfondita.

Una prima tematica da affrontare nel trattamento del carbone deriva dalla sua origine. Esso è, infatti, il prodotto derivante dalla decomposizione anaerobica di

biomasse: la sua struttura e composizione chimica risultano notevolmente complesse, oltre che variabili a seconda del tipo di carbone esaminato. La caratterizzazione della materia prima è quindi un punto fondamentale per l'ottimizzazione del suo utilizzo.

Indipendentemente dalla natura del carbone, comunque, i fenomeni chimico-fisici cui è soggetto durante la combustione possono essere così suddivisi: pirolisi, durante la quale viene espulsa la maggior parte delle sostanze volatili e liquide e la matrice solida viene parzialmente intaccata da fenomeni di decomposizione termochimica, portando alla formazione del char; la grafitizzazione del char, che durante la pirolisi tende ad assumere una struttura via via più regolare (priva di gruppi sostituenti sugli anelli aromatici); la combustione vera e propria dei gas e del solido prodotti.

Il lavoro svolto ha lo scopo di studiare alcuni carboni in fase di pirolisi, per ottenere dei dati significativi circa il loro comportamento. I risultati disponibili in letteratura, infatti, sono per lo più volti a descrivere in modo molto preciso la pirolisi e la combustione di alcune singole specie di carbone, con lo scopo di poter progettare sistemi dedicati a queste specifiche materie prime; per di più, le condizioni operative analizzate ed il tipo di apparecchiature utilizzate differiscono notevolmente tra i vari lavori. I risultati così ottenuti ci sono parsi in molti casi mal distribuiti, quindi insufficienti a descrivere esaurientemente meccanismi di devolatilizzazione che avessero validità generale, estesa cioè ad ogni materia prima selezionabile. La finalità ultima di questo lavoro, infatti, non è limitata alla pura conoscenza teorica dei fenomeni esaminati, ma mira ad acquisire un numero di misure sperimentali sufficiente a supportare lo sviluppo e la convalida di un modello cinetico applicabile ad ogni carbone le cui caratteristiche siano note.

## **Capitolo 2: Stato dell'arte**

### **2.1 Il carbone**

Il carbone è un combustibile derivante dalla fossilizzazione in condizioni anaerobiche di biomasse, soggette all'azione microbica, termica e della pressione per un lasso di tempo estremamente lungo tra i vari strati di sedimenti. A differenza di petrolio e gas naturale, ha origine con il seppellimento sulla terra ferma di materiale vegetale. Si presenta come un materiale solido di colore che va dal bruno al nero; è costituito da una matrice organica (composta per lo più di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno), da una ridotta quantità di acqua e da un contenuto variabile di composti metallici (ceneri).

#### **2.1.1 Genesi del carbone**

Il processo di formazione del carbone avviene molto lentamente e il materiale in continua evoluzione può essere classificato in funzione del suo grado di maturazione. Questo ha inizio laddove la velocità di accumulo di vegetali morti è superiore a quella di decomposizione: le condizioni ideali si trovano negli acquitrini di zone caratterizzate da clima freddo, dove l'elevata umidità e la bassa temperatura inducono lenta decomposizione. I biopolimeri originari (per lo più cellulosa e lignina) vengono degradati dall'azione batterica, prima di organismi aerobici poi anaerobici: il materiale che si forma in questo stadio è la torba, che ha un contenuto di umidità dell'80 ÷ 90%. Il carbone vero e proprio si forma man mano che la torba viene coperta dai sedimenti: l'effetto iniziale del compattamento allontana la maggior parte dell'acqua. In seguito, l'aumento di temperatura e pressione porta all'ulteriore decomposizione e frammentazione delle macromolecole organiche originarie, accrescendone il grado di aromaticità; i prodotti gassosi sono tipicamente espulsi dai depositi, che diventano sempre più ricchi di carbonio a scapito degli altri elementi.

Il grado di carbonificazione del materiale viene chiamato rango ed è un indice del suo pregio. Come si può osservare in Figura 1, i primi stadi di maturazione del carbone sono connessi alla perdita di quasi tutta l'acqua e ad un calo sostanziale del contenuto di ossigeno (dovuto alla perdita di gruppi ossidrilici, carbonilici e carbossilici). Si osserva inoltre la rimozione della maggior parte dei gruppi sostituenti alifatici e aliciclici, che comporta la diminuzione del contenuto di volatili. Una volta raggiunto un contenuto sufficientemente basso di ossigeno, poi, l'evoluzione del materiale verso sostanze più nobili è associata alla diminuzione della percentuale di idrogeno.

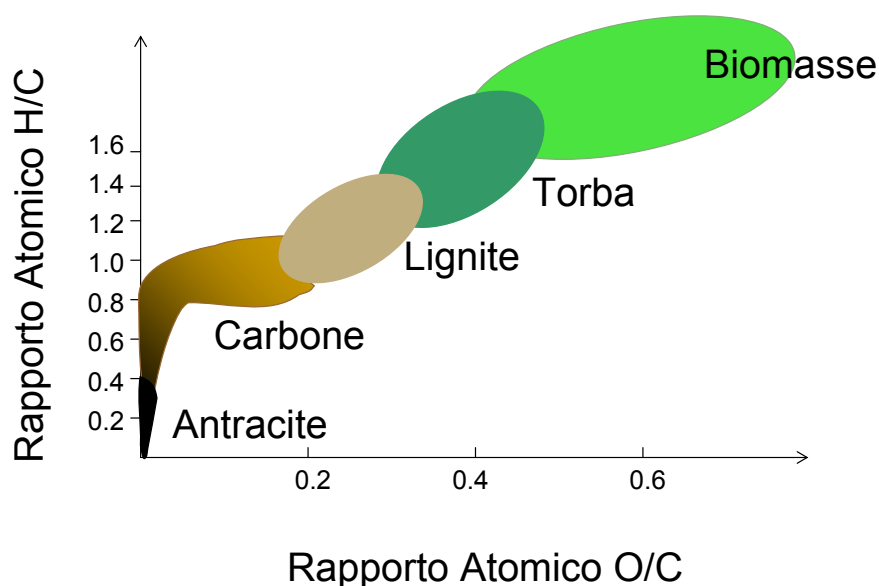


Figura 1 – Evoluzione della composizione elementare del carbone e dei suoi precursori durante il processo di carbonificazione.<sup>4</sup>

### 2.1.2 Composizione e struttura del carbone

Dal punto di vista chimico, il carbone è costituito da una matrice polimerica composta da anelli aromatici variamente sostituiti, all'interno della quale è dispersa una fase mobile debolmente legata ad essa (Figura 2). I composti costituenti si suddividono in:

- Parte organica (componenti macerali), derivante dalla decomposizione delle biomasse: gli elementi principali contenuti sono C, H, N, S e O.
- Parte inorganica (componenti minerali), derivante dal mescolamento, durante la sedimentazione, con argille e rocce:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.
- Acqua.

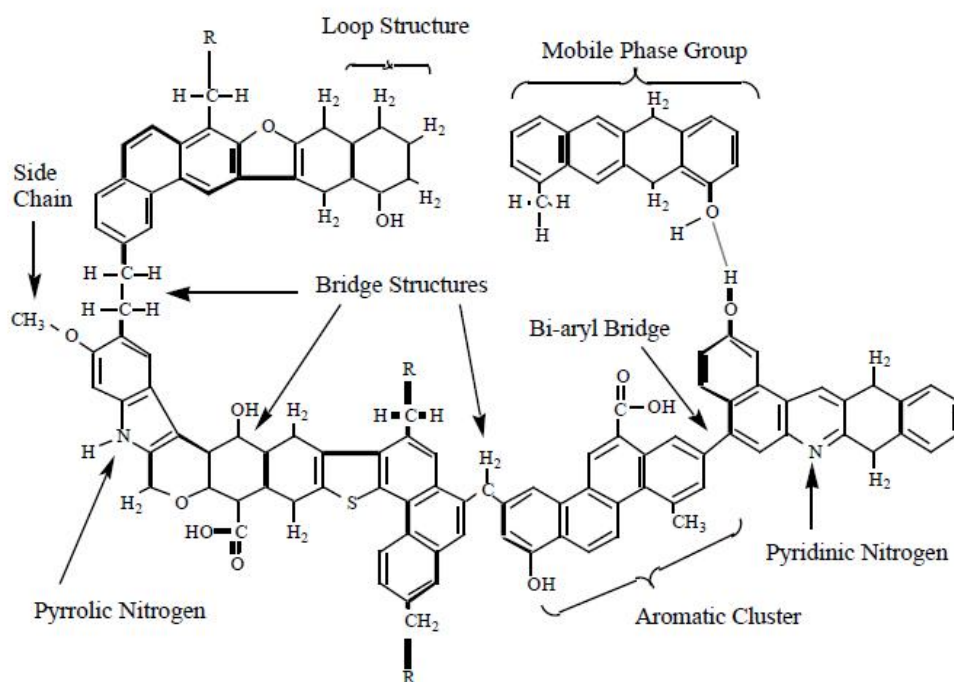


Figura 2 – Schema della struttura della matrice macromolecolare del carbone.<sup>5</sup>

## 2.1.4 I componenti macerali del carbone

A causa dell'enorme complessità ed eterogeneità della parte organica costituente il carbone, è uso comune suddividerla in gruppi di componenti microscopicamente più o meno omogenei, chiamati macerali in analogia con i minerali delle rocce inorganiche. A differenza dei minerali, però, questi costituenti sono classificabili solo dal punto di vista macroscopico e possiedono proprietà assai variabili<sup>6</sup>. Per la precisione, un componente macerale può essere definito come “un composto organico o un aggregato otticamente omogeneo di

composti organici fitogenici che presenta delle proprietà chimico-fisiche distintive”<sup>7</sup>. L’individuazione dei macerali presenti in un carbone viene effettuata tramite analisi al microscopio di sezioni sottili in luce trasmessa, osservando sulla scala della decina di  $\mu\text{m}$ .

Le diverse specie possono essere raggruppate in tre classi principali:

- Vitrinite: derivata dai tessuti legnosi carbonificati, costituisce solitamente il componente più abbondante (50 ÷ 90% del totale);
- Liptinite: deriva dalle componenti lipidiche delle piante come resine, cuticole e spore;
- Inertinite: derivante dal materiale vegetale maggiormente degradato durante lo stadio iniziale della formazione della torba.

A causa delle loro differenti origini ed entità di degradazione, il contenuto percentuale d’idrogeno va diminuendo dalla liptinite, alla vitrinite fino all’inertinite. La riflettanza, al contrario, ha l’andamento opposto<sup>8</sup>.

## Vitrinite

La vitrinite, che deve il suo nome all’aspetto vetroso, deriva dal materiale delle pareti cellulari vegetali (tessuto legnoso), costituite originariamente da biopolimeri quali cellulosa e lignina<sup>9</sup>. La sua composizione chimica è intermedia tra quella altamente alifatica della liptinite e quella più aromatica dell’inertinite. È di colore grigio uniforme in luce riflessa, mentre in luce trasmessa appare rosso-arancione<sup>7</sup> (Figura 3). Si possono distinguere due sotto-gruppi di macerali ascrivibili a questa classe: la collinilite e la telinilite.



Figura 3 – Vitrinite.<sup>7</sup>

- Collinilite (Matrix Vitrinite)

La collinilite, chiamata in inglese “matrix vitrinite”, è quasi sempre il macerale presente in quantità più abbondante e costituisce la base in cui sono disperse le differenti liptiniti e inertiniti. È completamente amorfa e presenta fluorescenza se illuminata con luce ultravioletta. La Figura 4 ne presenta un buon esempio.

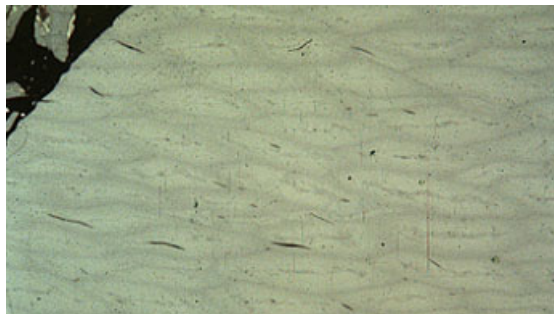


Figura 4 – Collinilite.<sup>9</sup>

- Telinilite (Pseudovitrinite)

A differenza della collinilite, la telinilite conserva memoria delle strutture vegetali originarie, per cui tende a presentarsi in forma di grosse particelle libere di altri componenti<sup>9</sup> (Figura 5). Non mostra fluorescenza ed è leggermente più riflettente della vitrinite principale.

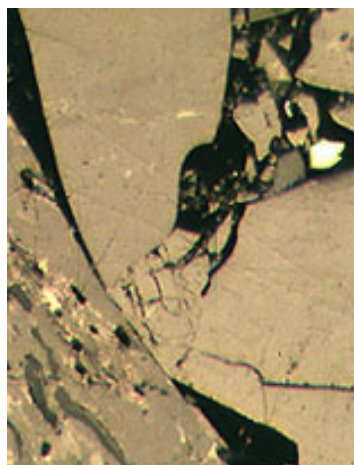


Figura 5 – Telinilite (parte destra dell'immagine).<sup>9</sup>



## Liptinite

I macerali ascrivibili alla classe della liptinite sono derivati dalle componenti lipidiche delle piante, quali spore, cuticole e resine; presentano minore riflettanza rispetto ai macerali vitrinitici presenti nello stesso carbone. Essendo resistenti ai fenomeni di degradazione iniziali (diagenetici), tendono a mantenere la forma originaria della parte vegetale da cui derivano: vengono quindi considerati fossili vegetali. Sono comunque molto sensibili ai fenomeni avanzati della carbonificazione e la loro abbondanza aumenta col diminuire del rango del carbone<sup>9</sup>.

- Sporinite

È il tipo di liptinite più comune e deriva dal rivestimento ceroso di spore e pollini fossilizzati. Generalmente si presenta in forma di sferoidi schiacciati, di dimensioni che variano da meno di 100  $\mu\text{m}$  (microspore) ad alcuni millimetri (megaspore); in luce trasmessa assume colorazione giallastra. La Figura 6 ne presenta un esempio. A causa della sua resistenza al degrado viene spesso utilizzata per la datazione dei sedimenti e la determinazione delle condizioni ambientali in antichi strati di carbone.



Figura 6 – Sporinite.<sup>7</sup>

- Cutinite

La cutinite deriva dalle cuticole delle piante, vale a dire i rivestimenti cerosi di foglie, radici e fusto, anch'essi notevolmente resistenti al processo di carbonificazione. Appare in forma di lunghi nastri sottili, la cui superficie è

piatta su un lato, dentellata sull'altro (Figura 7). Presenta solitamente la stessa riflettanza della sporinite. A causa della sua struttura, carboni ricchi di questo componente assumono un aspetto simile a strati di fogli<sup>9</sup>.

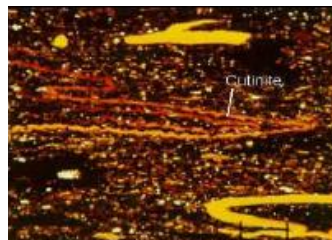


Figura 7 – Cutinite.<sup>7</sup>

- Resinite

Come la resina di origine, la resinite è altamente alifatica e contiene spesso sottoprodotti della decomposizione dei composti terpenoidi<sup>6</sup>; in luce trasmessa appare del suo colore (giallo-arancione), mentre in luce riflessa presenta tonalità che variano dal nero al grigio con l'aumentare del rango del carbone. Va suddivisa in due tipi: resinite primaria (presente al momento del seppellimento dei sedimenti), che deriva da residui resinosi come l'ambra, e resinite secondaria, derivante dall'alterazione di altri macerali. La prima si presenta in forma di corpi ovoidali, con un asse lungo da 25 a 200  $\mu\text{m}$ ; la seconda ha solitamente l'aspetto di cunei intrusi nella matrice principale. La Figura 8 presenta esempi di entrambe le categorie.

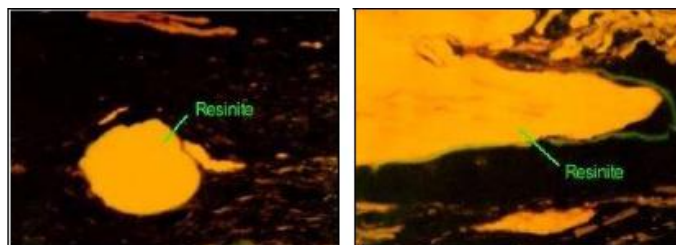


Figura 8 – Esempi di resinite primaria (a sinistra) e secondaria (a destra).<sup>7</sup>

- Bituminite

La bituminite è un macerale identificato in tempi relativamente recenti e dalle proprietà non ancora note. La sua origine è attribuita alle alghe degradate, appare di colore marrone se osservata in fluorescenza e generalmente in forma globulare<sup>6</sup> (Figura 9).

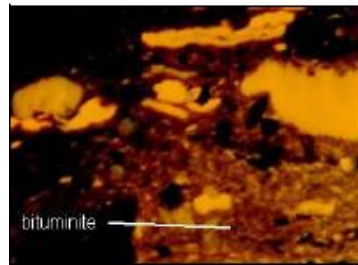


Figura 9 – Bituminite.<sup>7</sup>

- Alginite

Questo macerale deriva direttamente dalle alghe e, dal punto di vista chimico, ha una grande componente puramente alifatica. Si presenta in forma di fiocchi irregolari, di colore giallo brillante in luce trasmessa (Figura 10).

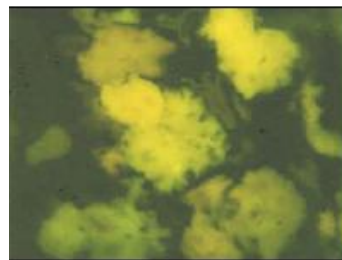


Figura 10 – Alginite.<sup>7</sup>

- Liptodetrinite

È in realtà un insieme di tutte le frazioni macerali ascrivibili alla classe delle liptiniti, ma non meglio classificabili.

## **Inertinite**

Deve il suo nome alla scarsa reattività durante il riscaldamento; caratteristica questa dovuta al fatto che deriva dai residui vegetali maggiormente degradati, quindi ormai relativamente stabili. I macerali appartenenti alla classe delle inertiniti sono quelli che presentano la massima riflettanza.

- Fusinite

Questo macerale è riscontrabile nella maggior parte dei carboni ed è sempre quello con la massima riflettanza. Presenta residui di strutture cellulari chiaramente visibili, anche se sono comunemente frantumate e schiacciate dai processi di sedimentazione (Figura 11). Data la somiglianza con il carbone da legna ("charcoal"), consistente nell'elevato contenuto aromatico e nella bassa percentuale di idrogeno presente, si ritiene che la fusinite derivi da tessuti legnosi sottoposti a rapida decomposizione termica (come quella indotta da un incendio).

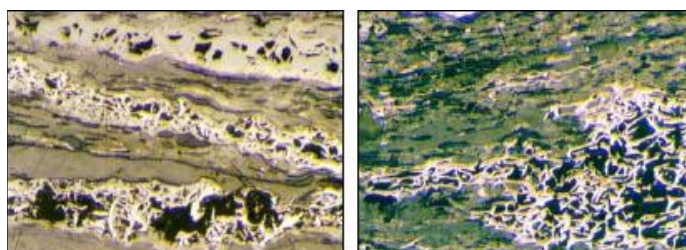


Figura 11 – Esempi di fusinite.<sup>7</sup>

- Semi-fusinite

La semi-fusinite presenta caratteristiche morfologiche e chimiche molto simili a quelle della fusinite, ma ha una riflettanza minore. In condizioni di luce riflessa come quelle riportate nella Figura 12 appare di colore grigio chiaro. Rappresenta il macerale solitamente più abbondante tra quelli inertinifici.

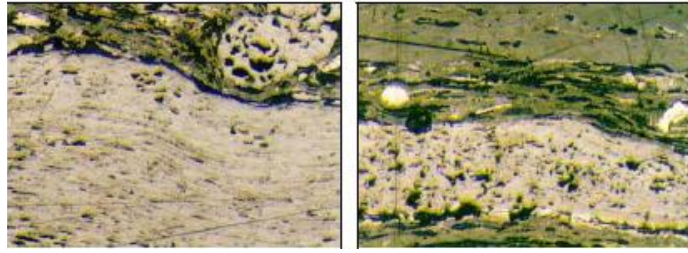


Figura 12 – Esempi di semi-fusinite.<sup>7</sup>

- Sclerotinite

La sclerotinite è un macerale poco comune, identificabile dalla forma di ovoidi con la struttura cellulare caratteristica delle ife dei funghi da cui si origina. Nella Figura 13 queste sono chiaramente visibili.

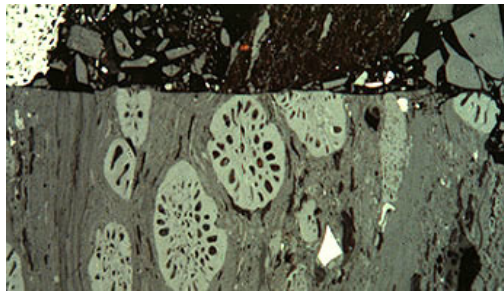


Figura 13 – Particelle di sclerotinite.<sup>9</sup>

- Macrinite

La macrinite costituisce un componente decisamente minore in quasi tutti i carboni. Al contrario della micrinite, è costituita da corpi ovoidali di dimensioni maggiori, che appaiono neri in luce trasmessa e bianchi in luce riflessa (Figura 14). Ha la stessa riflettanza della fusinite.

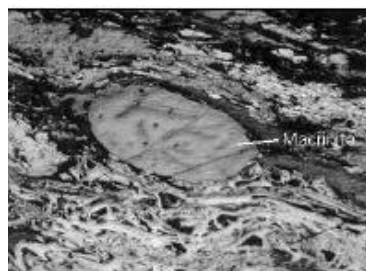


Figura 14 – Macrinite.<sup>7</sup>

- Micrinite

È un macerale presente sotto forma di granuli molto fini, dell'ordine di grandezza di 1  $\mu\text{m}$  (da cui il suo nome), di colore bianco in luce trasmessa e nero in luce riflessa (Figura 15). È solitamente dispersa nel restante materiale vitrinitico e spesso sembra sostituirvi la liptinite. La sua origine è incerta a causa della difficoltà di isolarne le particelle.

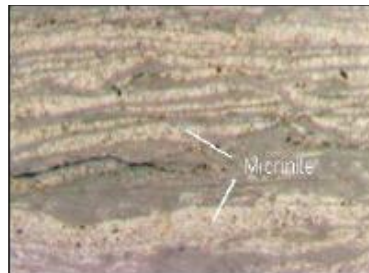


Figura 15 - Micrinite.<sup>7</sup>

- Inertodetrinite

Analogamente alla liptodetrinite, è una sotto-classe che comprende tutti i macerali identificati come inertinitici ma non chiaramente classificabili.

Vale la pena notare che le differenze tra le varie specie macerali si appianano progressivamente con il procedere del processo di carbonificazione<sup>8</sup>.

### **2.1.5 Classificazione del carbone e analisi dedicate**

I differenti tipi di biomasse vegetali di origine e le condizioni chimico-fisiche alle quali avviene la loro maturazione, oltre alla durata di quest'ultima, influenzano in maniera decisiva le proprietà dei carboni. Nell'ottica della loro commercializzazione e utilizzo ottimale, diventa fondamentale un metodo di classificazione che abbia validità generale e che necessiti di metodi analitici sufficientemente semplici. Sebbene in via teorica il metodo ideale richiederebbe lo studio dei singoli componenti macerali del carbone in esame, le difficoltà pratiche rendono impossibile questo procedimento.

## **Analisi immediata**

L'analisi immediata (in inglese "proximate analysis") ha questo nome perché viene effettuata al momento dell'estrazione del carbone dal giacimento. Prima di poter esaminare il campione questo deve essere essiccato (tramite riscaldamento a 35 °C per circa 12 ore) e macinato, in modo da ottenere frammenti delle dimensioni di circa 250 µm. L'analisi, da effettuare su 1 g di campione, consente di ottenere le seguenti informazioni:

- Umidità totale (U): perdita percentuale in peso, a seguito del riscaldamento a circa 105 °C.
- Sostanze volatili ("volatile matter", VM): perdita percentuale in peso, a seguito del riscaldamento in condizioni di assenza di ossigeno fino alla temperatura di 950 °C, da mantenere per 7 min.
- Ceneri ("ash"): percentuale in peso del materiale solido residuo dopo la combustione completa; il campione finora trattato viene rapidamente raffreddato a 600 °C, quindi fatto bruciare operando in corrente di ossigeno a 750 °C.
- Carbonio fisso ("fixed carbon", FC): calcolato come differenza dei termini precedenti.

## **Analisi elementare**

L'analisi elementare (in inglese "ultimate analysis") prevede lo stesso pretrattamento e mira a determinare la composizione elementare del carbone. Questa viene solitamente presentata in termini di percentuali carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno, valutate sul carbone secco e privo di ceneri ("dry and ash free", daf).

La prova consiste nel porre il campione su una lamina di alluminio e bruciarlo a 950 °C in corrente di ossigeno puro; gli ossidi di azoto presenti vengono ridotti ad azoto molecolare e i fumi risultanti (costituiti principalmente da CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e

N<sub>2</sub>) successivamente analizzati in celle IR. Il contenuto di zolfo viene invece stimato bruciando un altro campione ad almeno 1350 °C, affinché possa essere completamente convertito a SO<sub>2</sub>. Una stima del contenuto di ossigeno può essere effettuata per differenza rispetto agli altri termini. Da questi dati è anche possibile stabilire indirettamente il potere calorifico superiore del carbone in esame.

## **Altre analisi**

Oltre alle due analisi sopra descritte, sono possibili e più o meno comuni altri tipi di analisi, che permettono di stimare varie caratteristiche del carbone:

- Colore: marrone nel caso di carboni poco pregiati, tende al nero con l'aumentare del grado di carbonificazione.
- Lucentezza: determinata mediante l'analisi dell'indice di rifrazione con luce polarizzata; carboni di rango minore sono più opachi.
- Densità.
- Porosità e area superficiale: determinate tramite adsorbimento / desorbimento di N<sub>2</sub> e intrusione di Hg.
- Proprietà meccaniche: si utilizza un indice di macinazione, che rappresenta la facilità di polverizzare il carbone; maggiore è l'indice, minore è il rango.
- Potere calorifico: il carbone viene completamente ossidato in una bomba calorimetrica, che misura il calore rilasciato.
- Acidità totale.

## **Classificazione ASTM**

Il criterio più diffuso per classificare un carbone è attualmente quello per ranghi, che considera cioè il grado di maturazione del materiale; in particolare, il metodo comunemente seguito è quello proposto dall'American Society of Testing and Materials (ASTM). Il carbone viene in primo luogo classificato in funzione del contenuto di sostanze volatili, decrescente con l'aumentare del rango (o



analogamente del carbonio fisso, che ha l'andamento opposto); nel caso di carboni molto volatili, poi, viene analizzato il potere calorifico. Il potere agglomerante serve per distinguere ulteriormente carboni con caratteristiche simili. Nella Tabella 1 vengono elencate le linee guida da seguire; la Figura 16 presenta gli stessi criteri in forma grafica.

CLASSE	GRUPPO	CARBONIO FISSO (FC), % (a)	MATERIE VOLATILI (VM), % (a)	POTERE CALORIFICO INFERIORE (LHV), Btu/lb(a)	POTERE AGGLOMERANTE
I - ANTRACITE	1 - Meta Antracite	> 98	< 2		Non agglomerante
	2 - Antracite	92 - 98	2 - 8		Non agglomerante
	3 - Semi Antracite	86 - 92	8 - 14		Non agglomerante (b)
II - BITUMINOSO	1 - Basso Volatile	78 - 86	14 - 22		Generalmente agglomerante (c)
	2 - Medio Volatile	69 - 78	22 - 31		
	3 - Alto Volatile A	< 69	> 31	? 14000 (1)	
	4 - Alto Volatile B			13000 - 14000 (1)	Agglomerante
	5 - Alto Volatile C			11500 - 13000 10500 - 11500	
III - SUB - BITUMINOSO	1 - Sub - Bituminoso A			10500 - 11500	Non agglomerante
	2 - Sub - Bituminoso B			9500 - 10500	
	3 - Sub - Bituminoso C			8300 - 9500	
IV - LIGNITI	1 - Lignite A			8300 - 8300	Non agglomerante
	2 - Lignite B			< 6300	

(a) Calcolato su base secca e privo delle ceneri

(b) Nel caso fosse agglomerante deve essere inserito nella classe II, gruppo 1.

(c) Nella classe II possono essere presenti carboni non agglomeranti a prescindere dal gruppo di appartenenza.

(1) Dei gruppi Alto Volatili possono esistere tre differenti categorie: agglomeranti e consistenti, agglomeranti e non consistenti e non agglomeranti e consistenti

(2) Determinato sul campione contenente solo l'acqua intrinseca.

NOTA: 1 Btu/lb = 0.555 kcal/kg

Tabella 1 - Classificazione internazionale dei carboni (ASTM D 388a).

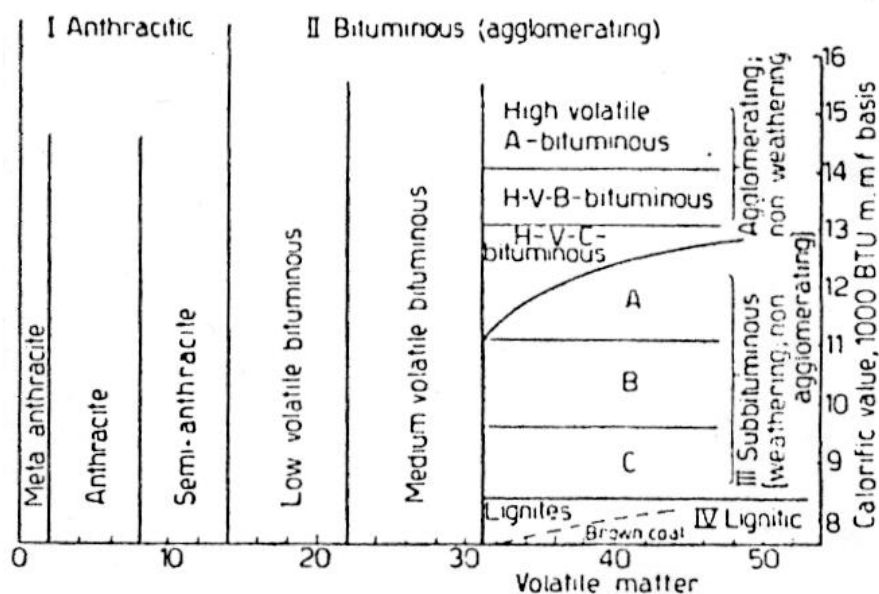


Figura 16 - Rappresentazione grafica del metodo di classificazione dei carboni ASTM.<sup>10</sup>

Questo metodo suddivide il carbone in quattro classi (elencate per rango crescente):

- Lignite: per essere definita tale, la lignite deve avere un contenuto di sostanze volatili superiore al 31% (daf) e un potere calorifico inferiore minore di 8300 Btu/lb (circa 4600 kcal/kg). Sulla scala di maturazione delle biomasse vegetali costituisce lo stadio immediatamente successivo alla torba ed è quindi la classe di carbone meno pregiata. Si tratta di un materiale ancora relativamente ricco d'acqua, con un contenuto totale di carbonio prossimo al 70% ed elevati tenori di ossigeno, derivanti da una struttura molecolare molto simile alla lignina (quindi cluster aromatici di piccole dimensioni e lunghe catene alifatiche). Oltre alla ridotta densità energetica, l'elevato contenuto di volatili rende le ligniti infiammabili all'aria e quindi di difficile trasporto e stoccaggio.
- Carbone sub-bituminoso: è caratterizzato da un contenuto di volatili superiore al 31%, un potere calorifico maggiore di 8300 Btu/lb ed ha comportamento non agglomerante. Dal punto di vista chimico non sono più individuabili le strutture tipiche della lignina e il contenuto di carbonio aromatico è prossimo al 40 ÷ 50%<sup>8</sup>. Anche l'aspetto è molto simile a quello dei carboni più pregiati, ma questi hanno lo stesso problema di elevata infiammabilità tipica delle ligniti.
- Carbone bituminoso: i gruppi 1 e 2 di questa classe hanno un contenuto di volatili compreso tra il 14 e il 31%; carboni bituminosi più volatili vengono invece distinti dai sub-bituminosi per un maggior potere calorifico (almeno 10500 Btu/lb) e comportamento tipicamente agglomerante. Quest'ultima caratteristica li rende particolarmente idonei alla produzione di coke o all'uso in acciaieria e domestico. L'elevata potenza estraibile, inoltre, è spesso prossima a quella dei carboni antracitici.

- Antracite: caratterizzata da un tenore di volatili minore del 14%, rappresenta l'ultimo stadio di maturazione del carbone. Con un contenuto di carbonio fisso così elevato (FC > 90%), presenta una struttura molecolare simile alla grafite: catene più corte e stabili, porzioni aromatiche gradualmente crescenti (fino a più del 90% di carbonio aromatico)<sup>8</sup>. A causa dell'elevato potere calorifico e dato che brucia in modo molto pulito, è solitamente considerato il carbone più pregiato.

## 2.2 La pirolisi del carbone

La devolatilizzazione del carbone viene definita pirolisi nel caso in cui avvenga in atmosfera di gas inerte. Si tratta della perdita di massa solida associata a reazioni endotermiche, operanti ad alta temperatura: il carbone, se riscaldato (indicativamente al di sopra di 400 °C), comincia infatti a decomporre. L'importanza di queste reazioni all'interno di un bruciatore è fondamentale, in quanto esse avvengono anche in presenza di ossigeno; sono anzi il primo fenomeno osservabile (necessitano di temperature minori di quelle tipiche delle reazioni di ossidazione) e continuano durante la fase di combustione, che essendo esotermica ne promuove l'avanzamento. Inoltre, a causa delle modificazioni morfologiche indotte nel solido e del rilascio di sostanze volatili (altamente infiammabili), queste reazioni risultano determinanti per l'evoluzione di tutte le altre<sup>11</sup>.

I prodotti derivanti dalla pirolisi primaria possono essere raggruppati in tre categorie, in funzione della fase di appartenenza (vedi Figura 17):

- Gas: dalla rottura delle catene perimetrali e dei ponti degli agglomerati aromatici si ottiene una serie di composti volatili leggeri, prevalentemente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, idrocarburi alifatici (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ...) e aromatici, prodotti azotati e solforati (H<sub>2</sub>S, HCN, ...).
- Tar: con questo termine si definiscono tutte le sostanze volatili rilasciate che sono condensabili a temperatura ambiente.
- Char: il solido residuo, la cui struttura molecolare è drasticamente modificata dai fenomeni pirolitici.

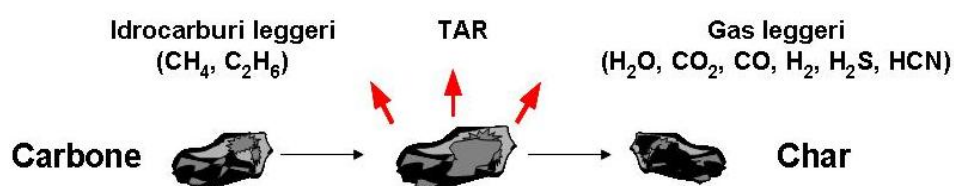


Figura 17 - Illustrazione dei prodotti coinvolti nella pirolisi primaria.<sup>4</sup>

Gli idrocarburi ad alto peso molecolare derivanti dalla matrice aromatica possono poi ricondensare sulla superficie della particella, formando una sostanza parzialmente fluida denominata metaplasto. Questo può a sua volta frammentarsi ulteriormente, dando origine a sostanze volatili, oppure legarsi al reticolo carbonioso del char in formazione.

Le sostanze volatili rilasciate possono a loro volta dar luogo alle reazioni dette di pirolisi secondaria, che producono il particolato ("soot") e altri gas leggeri. Lo schema di Figura 18 rappresenta il meccanismo complessivo.

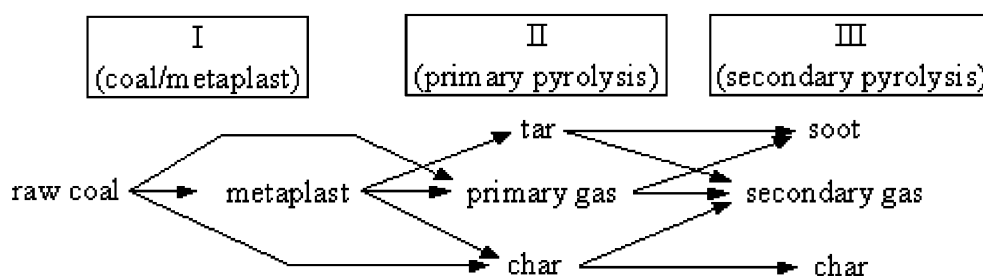


Figura 18 – Schematizzazione dei processi pirolitici, suddivisi nelle tre fasi caratteristiche.<sup>5</sup>

## 2.2.1 Meccanismo di pirolisi del carbone

Superata la fase di essiccamento del carbone (che comunque termina molto rapidamente), la varietà delle reazioni coinvolte nella pirolisi, dovuta alla ricchezza chimica del materiale di partenza, rende difficile stabilire con precisione uno schema cinetico globale. Per questo motivo esistono molti modelli differenti dedicati alla spiegazione della fenomenologia della devolatilizzazione<sup>8</sup>.

Come suggerito da Saxena (1990)<sup>12</sup>, le prime reazioni pirolitiche sono quelle che rompono i legami chimici più deboli: si tratta dei ponti bi-arilici, cioè i legami singoli tra due atomi di carbonio appartenenti a cluster aromatici adiacenti. In questo modo vengono generati gruppi radicalici, che in fase gas si ricombinano

rapidamente producendo idrocarburi alifatici (principalmente metano) e acqua. A causa della bassa velocità diffusiva, i composti poliaromatici coprodotti in questa prima fase tendono a condensare eliminando idrogeno, formando così il metaplasto. Ad alta temperatura, inoltre, il cracking di gruppi eterociclici produce anche CO. Le principali reazioni radicaliche di propagazione che hanno luogo in questa fase vengono così riassunte<sup>12</sup>:

- Cracking: le catene alifatiche si frammentano, formando metilene;
- Saturazione: i radicali H· strappano i gruppi metilenici (-CH<sub>2</sub>) e ossidrilici (-OH) dalla matrice, producendo rispettivamente metano e acqua;
- Produzione di tar: prevalentemente ad opera dei radicali H·, che attaccano le catene idrocarburiche;
- Condensazione ("cross-linking"): le specie radicaliche idrocarburiche attaccano i gruppi OH e H terminali di altre catene, portando alla condensazione in molecole più grandi e coproducendo rispettivamente acqua e idrogeno.

Bisogna inoltre notare che al di sotto di una certa temperatura, variabile a seconda del carbone, il materiale solido può subire alterazioni significative anche senza perdere materiale volatile<sup>13</sup>.

Un altro meccanismo cinetico, composto di nove stadi, è stato proposto da Solomon *et al.* (1992)<sup>14</sup> per interpretare l'evoluzione del carbone soggetto a pirolisi. Nel campo di temperature compreso tra 200 e 400 °C sono previsti tre processi: la rottura dei legami H-H (stadio 1), la vaporizzazione e il trasporto della fase molecolare mobile (cioè non legata alla matrice, stadio 2) e, nel caso di carboni ad alto tenore di ossigeno, le reazioni di cross-linking (stadio 3), associate all'evoluzione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A temperature superiori ha luogo la pirolisi primaria, che inizia con la rottura dei legami più deboli (depolimerizzazione, stadio 4); i radicali così formati strappano l'idrogeno dalle molecole più grandi (stadio 5) e i frammenti risultanti, se abbastanza volatili, potranno essere rilasciati in forma di tar a seguito della diffusione attraverso il char (stadio 6).

L'alternativa per queste specie è di rimanere coinvolte nelle reazioni di condensazione (stadio 7). Un altro evento che prende parte alla pirolisi primaria è la decomposizione dei gruppi funzionali legati alla matrice solida (stadio 8), per produrre gas (principalmente CO<sub>2</sub>, idrocarburi leggeri e acqua, che possono partecipare alle reazioni di cross-linking). Durante la pirolisi secondaria, che inizia quando si esauriscono gli idrogeni "donabili" dalle catene aromatiche e alifatiche, avviene ulteriore rilascio di gas (ancora Stadio 8): CH<sub>4</sub> dai gruppi metilici, HCN dagli anelli azotati e CO dai gruppi eterociclici. L'ultimo passaggio consiste nella produzione di H<sub>2</sub> tramite la policondensazione degli aromatici (stadio 9).

## 2.3 Modelli di devolatilizzazione

Nel corso degli anni sono stati sviluppati numerosi modelli volti a descrivere i processi di devolatilizzazione, possibilmente estesi alla massima varietà di carboni e di condizioni operative; particolare attenzione è rivolta all'entità, velocità e modalità di rilascio delle specie volatili prodotte<sup>13</sup>, complementari all'evoluzione del solido residuo. La complessità dei fenomeni in gioco ne ha reso obbligatoria una descrizione semplificata, basata inizialmente su un insieme di poche reazioni in serie e/o in parallelo, generalmente del primo ordine<sup>15</sup>. Una rappresentazione così limitata, comunque, "non è in grado di ben rappresentare il complesso fenomeno di devolatilizzazione, e per tale ragione nel corso degli ultimi vent'anni i ricercatori si sono orientati verso modelli a maggior grado di dettaglio, comprendenti un numero sempre maggiore di reazioni e di parametri, che garantissero ai modelli stessi la flessibilità richiesta" (Maffei, A.A. 2007-2008)<sup>6</sup>. Successivi sviluppi, riguardanti sia la conoscenza dei fenomeni coinvolti che le teorie proposte, hanno portato a notevoli miglioramenti nelle capacità predittive dei modelli.

### 2.3.1 Primi modelli sviluppati

Il primo modello sviluppato è stato proposto da Pitt nel 1962<sup>16</sup>, definito "a singolo stadio". Considera il carbone come un insieme di pseudo-componenti, che decompongono indipendentemente l'uno dall'altro secondo reazioni parallele del primo ordine. L'espressione cinetica comune, che stabilisce la proporzionalità diretta tra la velocità di rilascio della specie considerata ( $dV_i/dt$ ) e la quantità rilasciabile di quella stessa specie ( $V_i^*$ ), rende il modello non predittivo. Esso risulta inoltre poco accurato, a causa della sua eccessiva semplicità<sup>6</sup>. A partire da questo modello ne sono stati proposti altri simili, raggruppati sotto il nome di "modelli del primo ordine".



Un approccio differente consiste nell'utilizzo di due diverse reazioni per ciascuno pseudo-componente: è questo il modello basato sulle reazioni competitive, introdotto da Kobayashi (1992)<sup>17</sup>. Per ciascuna specie viene proposta la possibilità di seguire due cammini cinetici competitivi, caratterizzati da differenti energie di attivazione: il prevalere dell'uno sull'altro è quindi determinato dalla temperatura operativa. La prima reazione, prevalente a bassa temperatura, rilascia minori quantità di volatili, coerentemente con le osservazioni sperimentali<sup>8</sup>.

Un'altra possibilità è costituita dai modelli D.A.E.M. (Distributed Activation Energy Model)<sup>18,19</sup>, che trovano tuttora ampia applicazione. In questi modelli si assume che il numero di reazioni parallele coinvolte sia tale da permettere di esprimere l'energia di attivazione come una funzione di distribuzione continua<sup>6</sup>; la stima dei prodotti di reazione, sia gassosi che solidi, viene fatta associando a ciascun intervallo della curva di distribuzione delle energie di attivazione alcuni specifici composti. Sebbene necessitino di un numero modesto di parametri e consentano gradi di accuratezza accettabili, anche questi modelli richiedono la conoscenza (di origine sperimentale) del parametro  $V_i^*$  descritto nel modello a singolo stadio, diventando quindi non predittivi.

Un'evoluzione dei modelli D.A.E.M. è costituita dai modelli DISCHAIN (Distributed-Energy Chain Model)<sup>5, 20</sup> e DISARAY (Distributed-Energy Array Model)<sup>21, 22</sup>. Entrambi descrivono il carbone come una distribuzione di agglomerati aromatici (cluster), legati tra loro da ponti alifatici e dotati di funzionalità perimetrali di vario genere; il tutto definisce una reticolazione di tipo macromolecolare analoga a quella presentata precedentemente (Figura 2). L'evoluzione di questa matrice carboniosa approssimata viene stimata attraverso un meccanismo che comprende reazioni di rottura dei ponti alifatici (con produzione di radicali monomerici), ricombinazione (cross-linking) e decomposizione dei radicali liberi, rottura dei gruppi perimetrali.

### 2.3.2 Modelli basati su metodi statistici

Una categoria di modelli risolutivi differenti da quelli finora esaminati descrive la matrice carboniosa come un reticolo macromolecolare a cui possono essere applicati i concetti della polimerizzazione<sup>8</sup>; questi modelli si avvalgono di metodi statistici per predirne l'evoluzione (come il metodo Monte Carlo e il modello della percolazione). A differenza dei modelli precedenti, questi richiedono anche parametri strutturali, ricavati dalla spettroscopia infrarossa (FT-IR) e dalla risonanza magnetica-nucleare del carbonio 13 allo stato solido (<sup>13</sup>C-NMR); la caratterizzazione del carbone risulta quindi in questi casi notevolmente più complicata. A fronte di predizioni numericamente molto accurate, si riscontrano tempi di calcolo a volte limitanti<sup>6</sup>.

I più noti e utilizzati tra questi modelli sono<sup>8</sup>:

- FG-DVC (Functional Group – Depolimerization, Vaporization, Cross-linking), derivante dall'unione dei due sotto-modelli FG e DVC;
- FLASHCHAIN, che evolve dai modelli DISCHAIN e DISARAY introducendo correlazioni relative agli equilibri liquido-vapore secondo il meccanismo della distillazione “flash”;
- CPD (Chemical Percolation Devolatilization).

Questi “poggiano su un'adeguata rappresentazione della struttura macromolecolare del carbone” e prevedono reazioni chimiche analoghe. Le differenze principali tra i diversi modelli si riferiscono alla diversa interpretazione geometrica del reticolo e nelle relazioni esistenti tra la stessa e la natura dei prodotti di reazione<sup>6</sup>.

## Capitolo 3: Materiali e Metodi

La prima parte del lavoro di tesi è stata di tipo sperimentale: sono stati scelti tre carboni con caratteristiche differenti e su di essi sono state svolte delle prove termogravimetriche in condizioni di pirolisi; sui campioni di char ottenuti sono poi state svolte delle analisi elementari per determinarne la composizione.

### 3.1 I carboni esaminati

Dato che lo scopo ultimo del lavoro è di avere un quadro il più possibile generale sulla fenomenologia della pirolisi, la scelta dei carboni da esaminare non è stata casuale. I carboni analizzati sono tre e presentano caratteristiche differenti l'uno dall'altro:

- Il primo carbone esaminato è il "Pocahontas": proviene dalla Virginia ed è stato ampiamente indagato in letteratura<sup>23</sup>. Si tratta di un carbone bituminoso a bassa volatilità (VM = 19.53% su base daf).
- Il secondo carbone, di origine venezuelana e denominato "Sub-bituminoso", è un carbone di basso rango: caratterizzato da un elevato contenuto di ossigeno e da una discreta umidità residua, si colloca tra i carboni ad alta volatilità (VM = 41% daf).
- L'ultimo ha caratteristiche intermedie tra i primi due: si tratta infatti di un carbone bituminoso ad alta volatilità, "Bituminoso HV", e differisce dal Sub-bituminoso per le minori quantità di ossigeno, idrogeno e acqua che contiene.

La Tabella 2 illustra la composizione elementare dei carboni e il loro contenuto di ceneri, umidità e sostanze volatili. Come si può notare, la differenza maggiore sta tra il carbone Pocahontas e gli altri due: questo ha infatti un contenuto di carbonio molto più elevato, a scapito di minori frazioni di idrogeno e ossigeno. Si può anche osservare che tutti e tre i carboni trattati hanno un basso tenore di zolfo (< 1%). La Figura 19 presenta un confronto efficace, riferendo i dati precedenti al solido totale (comprese quindi ceneri e acqua).

Carbone	Pocahontas	Bituminoso HV	Sub-bituminoso
Umidità [%]	0,65	0,94	1,83
Ceneri [%]	4,74	7,30	6,32
Volatili [%]	19,53	N.D.	41,00
C [%]	91,05	85,32	84,66
H [%]	4,44	5,05	5,90
N [%]	1,33	1,48	1,30
S [%]	0,69	0,90	0,22
O [%]	2,49	7,25	7,92

Tabella 2 – Caratteristiche principali dei carboni utilizzati. Percentuali di materia volatile, carbonio, idrogeno, azoto e zolfo relative al solido secco e privo di ceneri; umidità e ceneri relative al solido totale.

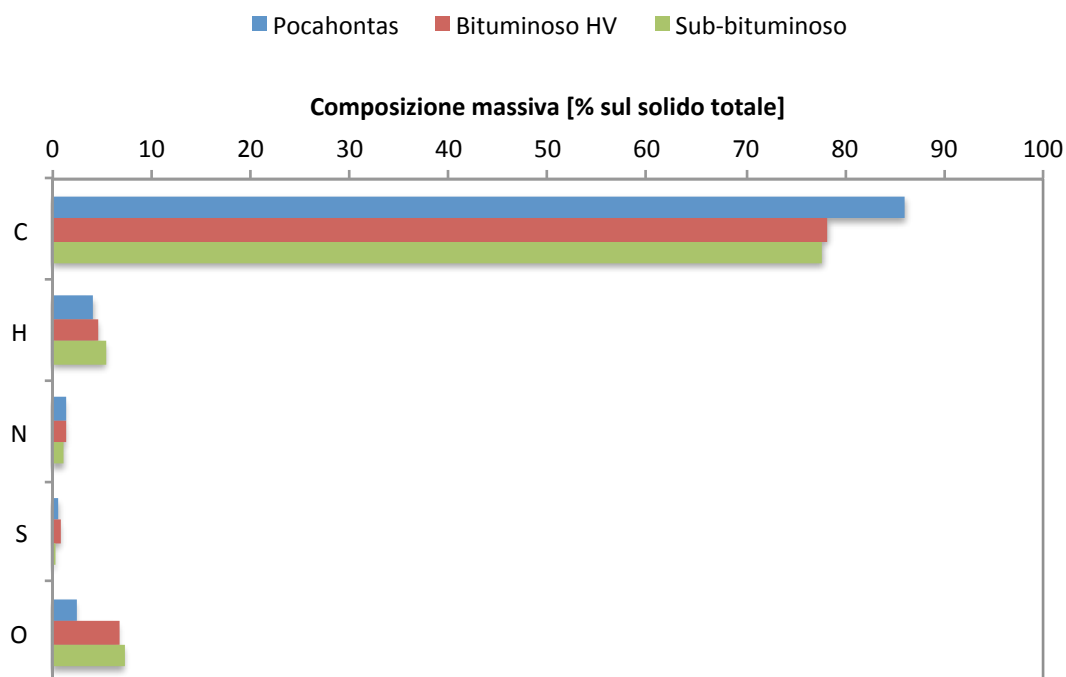


Figura 19 – Composizione elementare dei tre carboni esaminati.

Occorre specificare che è stato necessario svolgere le caratterizzazioni sperimentali sui carboni Bituminoso HV e Sub-bituminoso, mentre i dati relativi al Pocahontas sono stati ricavati dalla letteratura (Vorres, 1989)<sup>23</sup>.

## 3.2 Procedure di prova e metodi analitici

Il lavoro sperimentale svolto aveva lo scopo di raccogliere dati esaustivi sul comportamento di alcuni carboni durante la pirolisi. Per questo motivo, sono stati effettuati due tipi di esami: l'analisi termogravimetrica (TGA) sul carbone durante la devolatilizzazione in corrente di gas inerte e l'analisi elementare (EA) sul char così prodotto.

### 3.2.1 L'analizzatore termogravimetrico

Lo strumento utilizzato è un analizzatore termogravimetrico modello TA SDT-Q600 (presentato in Figura 20), che consta di una bilancia a due bracci posta all'interno di un forno. Su un braccio, all'interno di un crogiolo di allumina, viene posto il campione di carbone da esaminare; l'altro è eventualmente utilizzabile come riferimento per misurare l'esotermia



Figura 20 – Bilancia termogravimetrica (modello TA SDT-Q600).

del fenomeno. Due termocoppie si trovano al di sotto di ciascun crogiolo, annegate in un supporto di platino, in modo da localizzare la lettura della temperatura il più possibile vicina al campione. Il forno, che viene ermeticamente chiuso una volta finite le operazioni di carico, è progettato in modo da direzionare il flusso di calore sul campione in esame. Anche la corrente di gas investe direttamente i due crogioli, assicurando le condizioni desiderate nell'atmosfera circostante; i gas esausti escono dalla camera attraverso un condotto dedicato. Lo strumento è inoltre in grado di compensare l'errore di misurazione associato alla dilatazione termica dei bracci della bilancia e l'apparato elettronico è posto sufficientemente lontano dal forno (per

minimizzarne il danneggiamento). La Figura 21 rappresenta nel dettaglio lo schema interno della termobilancia. L'interfaccia con lo strumento avviene attraverso un computer, che consente di programmare la prova e visualizzarne i risultati.

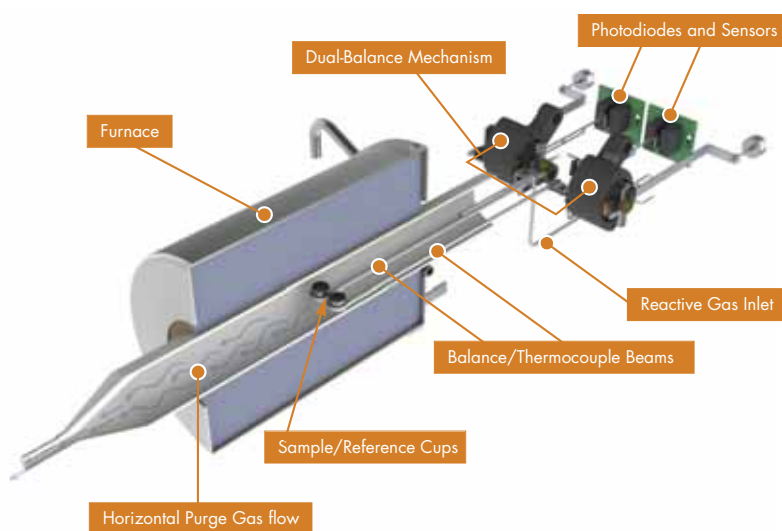


Figura 21 – Schema costruttivo dell'interno della termobilancia (TA SDT-Q600).

### 3.2.2 L'analisi termogravimetrica

Una prova termogravimetrica di devolatilizzazione consiste nella misura dinamica della perdita di peso associata al riscaldamento di un campione di carbone in atmosfera inerte. In particolare, le prove eseguite in questo lavoro prevedono una procedura relativamente semplice. Il campione posto nella bilancia termogravimetrica sopra descritta viene portato ad una temperatura iniziale di 70 °C: superiore a quella ambiente ma tale da non dare inizio a nessuna trasformazione del solido. Stabilizzata la temperatura, si procede con una rampa lineare, a costante velocità di riscaldamento ("heating rate", HR [°C/min]). Raggiunta una certa temperatura ( $T_{MAX}$ ), il forno viene nuovamente stabilizzato, in modo da mantenersi isoterma per un certo periodo di tempo ( $t_{iso}$ ). L'apparecchiatura opera a pressione atmosferica. L'output della prova consiste nel tracciato della variazione di massa percentuale nel tempo ( $w$ ); da

essa è quindi possibile ricavare anche la velocità di pirolisi (diminuzione di  $w$  nel tempo, indicata omettendo il segno meno:  $dw/dt$ ), la conversione del solido, etc.

Per assicurare un'atmosfera del tutto inerte, gli esperimenti sono stati condotti in corrente di elio; una portata volumetrica di questo gas pari a 200 mL/min è servita a minimizzare eventuali limitazioni diffusive ai fenomeni pirolitici. Una portata minore, infatti, sarebbe potuta essere insufficiente ad allontanare le sostanze volatili rilasciate dal carbone, inficiando i risultati delle prove. La quantità di carbone esaminata in ogni esperimento è pari a circa 5 mg: quantità superiori avrebbero potuto creare difficoltà al trasporto termico all'interno del campione e rallentare la controdiffusione dei gas prodotti, mentre quantità inferiori avrebbero risentito troppo della disomogeneità del carbone, oltre a risultare in quantità di char insufficienti per la successiva analisi elementare.

Per valutare l'effetto della variazione della temperatura massima (da 800 a 1000 °C), si utilizzeranno i seguenti parametri:  $\Delta w$  rappresenta la variazione assoluta di residuo associata alla variazione di  $T_{MAX}$  (1).

$$\Delta w = \frac{\text{Residuo}_{800}^5 + \text{Residuo}_{800}^{30}}{2} - \frac{\text{Residuo}_{1000}^5 + \text{Residuo}_{1000}^{30}}{2} \quad (1)$$

Con il termine  $\text{Residuo}_i^j$  si indica la quantità di residuo percentuale ottenuto nella prova eseguita con  $T_{MAX} = i$  °C e  $t_{ISO} = j$  min.

### 3.2.3 Programma di prove seguito

Come la scelta dei materiali da analizzare, anche quella delle prove è stata fatta nell'ottica di coprire un campo di condizioni operative sufficientemente ampio e omogeneo. Sono state quindi svolte tre campagne di analisi identiche, una per ciascuno dei tre carboni selezionati.

I gradi di libertà che sono stati fatti variare sono:

- velocità di riscaldamento (HR): è stato scelto un campo di velocità relativamente modeste, comprese tra 2 e 100 °C/min;
- temperatura finale ( $T_{MAX}$ ): fatta variare tra 800 e 1000 °C;
- durata dell'isoterma finale ( $t_{ISO}$ ): pari a 5 o 30 min.

Questo campo di condizioni operative è costruito intorno ad un punto centrale, in cui HR = 20 °C/min,  $T_{MAX}$  = 900 °C e  $t_{ISO}$  = 20 min. Negli esperimenti è stata separatamente analizzata l'influenza di ciascuno di questi parametri, modificandoli uno per volta.

Carboni esaminati	HR [°C/min]	$T_{MAX}$ [°C]	$t_{ISO}$ [min]	Codice della prova
Po, Bhv, Sb	2	800	5	A
Po, Bhv, Sb	2	800	30	B
Po, Bhv, Sb	2	1000	5	C
Po, Bhv, Sb	2	1000	30	D
Po, Bhv, Sb	20	900	20	E
Po, Bhv, Sb	100	800	5	F
Po, Bhv, Sb	100	800	30	G
Po, Bhv, Sb	100	1000	5	H
Po, Bhv, Sb	100	1000	30	I

Po = Pocahontas, Bhv = Bituminoso HV, Sb = Sub-bituminoso.

Tabella 3 - Programma di prove termogravimetriche seguito.

Nella Tabella 3 è presentato il programma di prove seguito. Queste sono state eseguite esaurientemente sui carboni Pocahontas e Bituminoso HV. Per quanto riguarda il carbone Sub-bituminoso, invece, ci siamo limitati ad effettuare le sole prove alla minima velocità di riscaldamento; i risultati delle altre erano già disponibili da un lavoro precedente<sup>24</sup>. A titolo di esempio, la Figura 22 presenta i risultati di un'analisi termogravimetrica svolta sul carbone Bituminoso HV nelle condizioni operative intermedie.



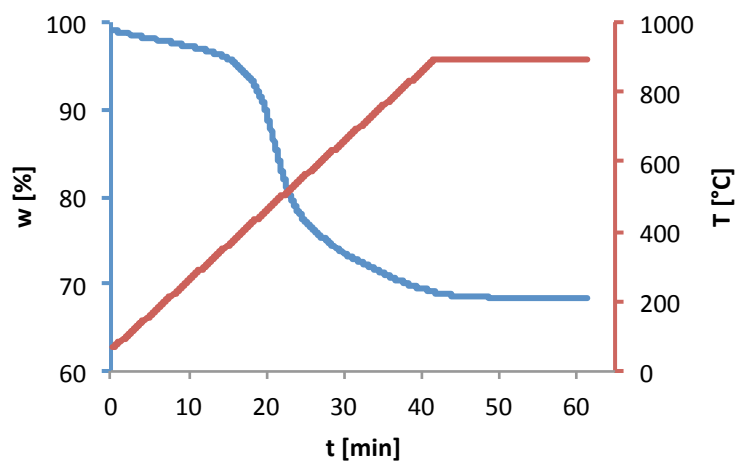


Figura 22 – Tracciato di un'analisi termogravimetrica svolta sul carbone Bituminoso HV (HR = 20 °C/min,  $T_{MAX} = 900$  °C,  $t_{ISO} = 20$  min).

### 3.2.4 L'analizzatore elementare



Figura 23 – Analizzatore elementare (modello EA 1108 CHNS-O, Fisons Instruments).

Per l'analisi elementare dei campioni di char ottenuti nelle prove TG, nonché dei carboni Bituminoso HV e Sub-bituminoso, è stato utilizzato lo strumento EA 1108 CHNS-O (Fisons Instruments, illustrato in Figura 23), che sfrutta la tecnica denominata "combustione dinamica a flash".

Il campione da esaminare viene pesato in una capsula di stagno e posto sul campionatore dello strumento, dove viene lavato da un flusso di elio e successivamente fatto cadere in un reattore verticale di quarzo, mantenuto alla temperatura di 1020 °C. Quando il campione cade nel reattore di combustione il flusso di elio viene momentaneamente arricchito con ossigeno puro; il campione e la capsula fondono e lo stagno provoca una violenta reazione (detta appunto combustione a flash). In queste condizioni, ogni tipo di sostanza organica viene completamente ossidata. La combustione viene poi resa quantitativa facendo

passare la miscela di gas attraverso un catalizzatore di ossidazione. I gas prodotti vengono quindi fatti passare su di un letto di fili di rame metallico per rimuovere l'ossigeno gassoso in eccesso e ridurre gli ossidi di azoto ad azoto molecolare; successivamente vengono inviati ad una colonna cromatografica, dove i singoli componenti vengono separati ed eluiti come CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Un rilevatore a conducibilità termica genera un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione dell'elemento che si desidera determinare. La valutazione quantitativa dei vari elementi è poi eseguita rapportando i segnali misurati ad una opportuna curva di calibrazione, precedentemente ottenuta attraverso materiali standard a composizione nota.

Per ogni campione analizzato l'output dello strumento, visualizzabile su un computer dedicato, consiste in un cromatogramma, che mostra i picchi di concentrazione di ciascuna delle specie identificate. Come si può vedere nella Figura 24, il primo composto rilasciato dalla colonna è l'azoto, seguito da anidride carbonica, acqua e anidride solforosa. Il programma di analisi integra automaticamente le quattro sezioni della curva e calcola la corrispondente frazione di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo. A questo stadio i dati sono espressi in percentuali massive rispetto alla massa totale di campione.

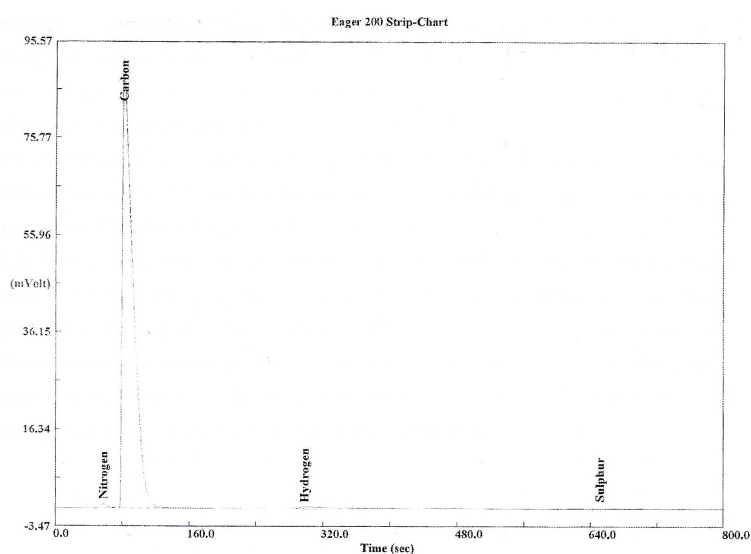


Figura 24 – Esempio di cromatogramma relativo a un campione di char ottenuto dal carbone Sub-bituminoso.

### 3.2.5 L'analisi elementare

Per assicurare una maggiore accuratezza nei risultati, da ogni campione di char ottenuto in termobilancia sono stati ricavati due o tre campioni dedicati all'analisi elementare (a seconda della quantità disponibile). I risultati di ciascuna prova termogravimetrica vengono quindi ricavati facendo la media aritmetica dei contributi dei campioni relativi.

Per ottenere dei dati significativi è necessario ottenere le percentuali di questi elementi valutate su base secca e priva di ceneri (daf). Trattandosi di char (secco per definizione), è sufficiente eliminare il contributo delle ceneri: per fare ciò è però necessario calcolare la percentuale di ceneri presente nel char stesso, ovviamente maggiore di quella del carbone di partenza. Una volta calcolate le percentuali dei quattro elementi rilevabili, quella di ossigeno può essere stimata per semplice differenza. Le equazioni (2 - 4) illustrano i calcoli necessari. Nell'analisi dei risultati si studieranno anche le diminuzioni percentuali di ciascun elemento, il cui calcolo è descritto dalla (5).

$$\omega_{ASH}^{CHAR} = \omega_{ASH}^{COAL} \cdot \text{Residuo}/100 \quad (2)$$

$$\omega_i^{daf} = \omega_i \cdot \frac{100}{100 - \omega_{ASH}^{CHAR}} \quad [i = C, H, N, S] \quad (3)$$

$$\omega_O^{daf} = 100 - (\omega_C^{daf} + \omega_H^{daf} + \omega_N^{daf} + \omega_S^{daf}) \quad (4)$$

$$\Delta\omega_i = \frac{\omega_i^{COAL} - \omega_i^{daf} \cdot \text{Residuo}/100}{\omega_i^{COAL}/100} \quad [i = C, H, N, S, O] \quad (5)$$

#### Legenda:

- $\omega_{ASH}^{COAL}$ ,  $\omega_{ASH}^{CHAR}$  = percentuali massive di ceneri, rispettivamente nel carbone di origine e nel char prodotto;
- $\text{Residuo} \left( = \frac{m_{CHAR}}{m_{COAL}} \cdot 100 \right)$  = percentuale di residuo solido, valutata sul totale;
- $\omega_i^{COAL}$ ,  $\omega_i$ ,  $\omega_i^{daf}$  [i = C, H, N, S, O] = percentuale massiva dell'elemento i-esimo, rispettivamente: sul totale nel carbone e nel char, e sul char privo di ceneri.

## Capitolo 4: Modello cinetico

La seconda parte del lavoro di tesi ha riguardato un'ulteriore convalida del modello cinetico sviluppato al Politecnico di Milano in un precedente lavoro (Sommariva *et al.*, 2010)<sup>11</sup>: è stato quindi possibile utilizzare il programma appositamente creato, DSMOKEBio, per confrontarne le previsioni con i risultati sperimentali.

Il modello cinetico considerato è di tipo “*multi-step*, privo di cinetiche ad energia distribuita e/o coefficienti stechiometrici variabili a seconda della natura del carbone. La relativa semplicità del modello, costituito da reazioni in serie ed in parallelo, lo rende facilmente accoppiabile a modelli fluidodinamici dettagliati di processi di combustione e di gassificazione”. Questa la presentazione di Maffei (A.A. 2007-2008)<sup>6</sup>, che illustra chiaramente la finalità del suo sviluppo.

### 4.1 Caratterizzazione del carbone

Il primo passo necessario all'utilizzo del modello è la caratterizzazione del carbone da esaminare. Questa viene fatta basandosi su informazioni affidabili e facilmente reperibili: la composizione elementare e il contenuto di acqua e ceneri. In particolare, si trascurano i contributi di azoto e zolfo, normalizzando di conseguenza le percentuali degli altri elementi. Note queste informazioni, a ciascun carbone viene associata una struttura chimica approssimata, per spiegare la quale occorre introdurre il concetto di carboni di riferimento.

Questi sono quattro pseudo-specie, composte unicamente di carbonio, idrogeno e ossigeno:

- CHARC: corrispondente a carbonio puro, C;
- COAL<sub>1</sub>: privo di ossigeno e ricco di idrogeno, di formula bruta C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>;
- COAL<sub>2</sub>: appartenente alla classe dei bituminosi, di formula C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O;
- COAL<sub>3</sub>: ad alto tenore di ossigeno, la cui formula bruta è C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.

I carboni COAL<sub>1,2,3</sub> possono essere descritti da monomeri equivalenti (puramente di riferimento), la cui struttura è riportata in Figura 25.

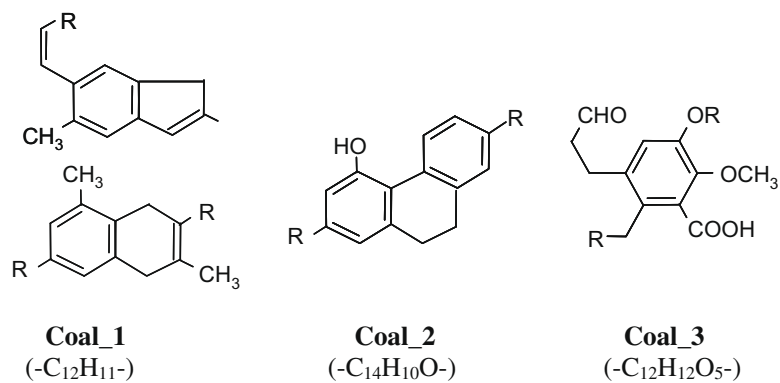


Figura 25 – Monomeri rappresentativi dei tre carboni di riferimento. COAL<sub>1</sub> è considerato una miscela equimolare dei due monomeri rappresentati.<sup>11</sup>

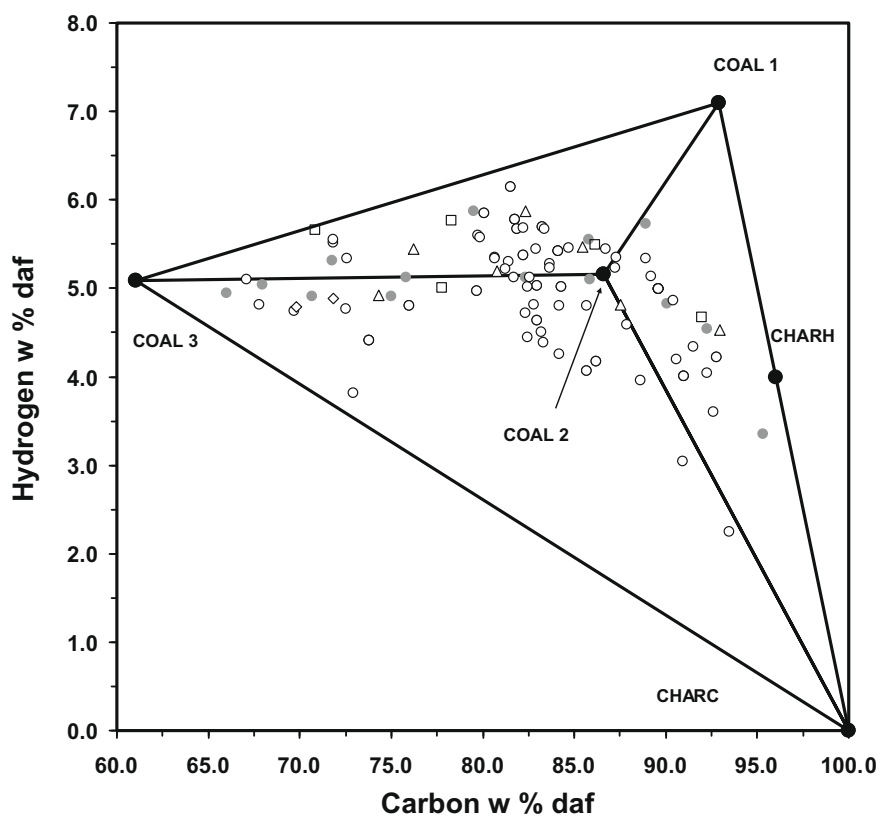


Figura 26 – Composizione di vari carboni reali e dei carboni di riferimento.<sup>11</sup>

La Figura 26 illustra come, su un diagramma  $\omega_C, \omega_H$  (in cui  $\omega_O$  è ricavabile per differenza), tutti i carboni presi in esame durante la convalida originaria del modello ricadono all'interno del triangolo ai cui vertici stanno COAL<sub>1</sub>, COAL<sub>3</sub> e CHARC. COAL<sub>2</sub>, posto più o meno al centro, è stato aggiunto per suddividere il triangolo principale in tre triangoli più piccoli e descrivere in modo più accurato il comportamento dei materiali esistenti. I carboni di riferimento, infatti, sono stati scelti in modo tale che una miscela di tre di loro possa avere una composizione elementare uguale a quella media di un qualsiasi carbone reale. Il modello tratta quindi il carbone da esaminare come una miscela di tre dei quattro carboni di riferimento, in proporzioni tali da rispettare il bilancio materiale sulle tre specie atomiche C, H e O.

## 4.2 Meccanismo cinetico del modello

Il meccanismo cinetico sviluppato ricade nella classe dei modelli multi-step, costituiti cioè da reazioni sia in serie che in parallelo. Queste sono suddivisibili in due gruppi: operanti a bassa o ad alta temperatura. Lo schema globale è costituito da tre sotto-modelli, uno per ogni carbone di riferimento (COAL<sub>1</sub>, COAL<sub>2</sub> e COAL<sub>3</sub>); questi comunque interagiscono, dando origine a specie comuni a più reazioni. “Alla luce di una qualche similitudine relativa alle specie rilasciate durante la pirolisi di carboni appartenenti a classi differenti, e dal momento che ogni sotto-modello cinetico è rappresentativo di una certa classe del carbone, si è cercato di mantenere una coerenza fenomenologica tra i differenti sotto-modelli in termine di reazioni chimiche, ma differenziata in termini di coefficienti stechiometrici, specie rilasciate e costanti cinetiche” (Maffei, A.A. 2007-2008)<sup>6</sup>. Il processo complessivo è ottenuto come combinazione lineare dei tre processi minori, approccio questo sostenuto da vari risultati sperimentali (Ulloa *et al.*, 2004, Biagini *et al.*, 2002)<sup>25, 26</sup>.

Nei paragrafi successivi sono illustrate le classi di reazioni che concorrono a formare il modello complessivo (illustrato in maniera semplificata nella Figura

27). A questo punto è bene sottolineare che il modello considera le ceneri un solido inerte: queste producono infatti solo un leggero effetto catalitico, la cui quantificazione esula dallo scopo del lavoro.

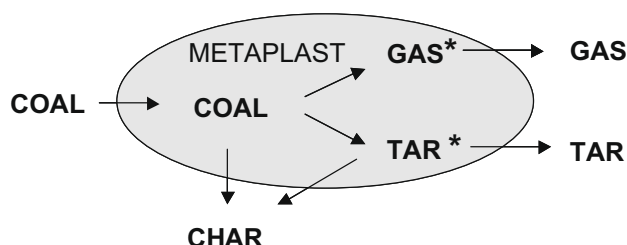


Figura 27 – Meccanismo semplificato del processo di devolatilizzazione.<sup>11</sup>

#### 4.2.1 Reazioni di decomposizione dei carboni di riferimento

Le prime reazioni da considerare sono quelle che comportano la decomposizione delle specie  $COAL_1$ ,  $COAL_2$  e  $COAL_3$ , ciascuna suddivisa in due meccanismi differenti, operanti rispettivamente a bassa e alta temperatura. In entrambi i casi queste reazioni producono una serie di composti volatili leggeri (gas) e pesanti (tar), lasciando la matrice solida modificata (char). A differenza degli altri carboni di riferimento, ad alta temperatura  $COAL_3$  passa prima per uno stato energeticamente attivato in fase condensata ( $COAL_3^*$ ) e solo successivamente subisce la reazione di decomposizione.

Bisogna notare che, trattandosi di reazioni che “semplificano” la struttura chimica del solido, l’evoluzione dei due carboni di riferimento ossigenati ( $COAL_2$  e  $COAL_3$ ) viene descritta anche introducendone la parziale trasformazione in  $COAL_1$ .

Nel caso dei meccanismi di bassa temperatura ( $E_{ATT} = 33 \div 40$  kcal/mol), i tar e i gas meno volatili vengono rilasciati in fase condensata, cioè sotto forma di metaplasto. Nel seguito queste specie “metastabili” verranno distinte dalle corrispondenti specie gassose ponendo in apice un \*. Nel caso dei meccanismi di

alta temperatura, al contrario, tutte le specie prodotte saranno rilasciate direttamente in fase gas ( $E_{ATT} = 63 \div 75$  kcal/mol).

#### 4.2.2 Char, tar e gas

Nel modello, i solidi prodotti nelle reazioni di decomposizione appena descritte sono stati rappresentati come due pseudo-componenti:

- CHARC: una specie simile alla grafite, composta unicamente di carbonio (di cui si è già parlato);
- CHARH: un riferimento parzialmente idrogenato, con una struttura assimilabile a quella del coronene ( $C_{24}H_{12}$ ).

Le specie comunemente indicate come tar comprendono invece tutte le molecole che a temperatura ambiente si trovano in fase condensata (liquida o solida), mentre alle condizioni di pirolisi sono presenti in fase gas. Il modello prevede che ciascun carbone di riferimento  $COAL_i$  produca la corrispondente specie  $TAR_i$ . Anche in questo caso si tratta di pseudo-componenti, con composizioni molto simili a quelle dei carboni da cui provengono:

- $TAR_1$ : descritto come una miscela di acenaftalene ( $C_{12}H_8$ , 52%<sub>w</sub>) e tetraidronaftalene ( $C_{10}H_{12}$ , 48%<sub>w</sub>);
- $TAR_2$ : rappresentato da un solo componente, il fenantren-4-olo ( $C_{14}H_{10}O$ );
- $TAR_3$ : considerato una miscela di cumarile ( $C_9H_{10}O_2$ , 28%<sub>w</sub>), fenantren-4-olo ( $C_{14}H_{10}O$ , 43%<sub>w</sub>) e 3-(4-idrossi-3,5-dimetossifenil)prop-2-ale ( $C_{11}H_{12}O_4$ , 29%<sub>w</sub>).

Data la definizione, alcune altre specie dovrebbero far parte della classe dei tar, ma sono considerate separatamente: l'acqua ( $H_2O$ ) e i composti aromatici più leggeri. Questi ultimi sono raggruppati in un'unica specie lumped, denominata BTX (benzene, toluene, xilene), che ha formula equivalente  $C_{6,5}H_7$ , cui corrispondono i rapporti molari B:T:X = 6:3:1; questa specie è l'unica che viene inizialmente rilasciata nel metaplasto anche ad alta temperatura.



Le specie gassose considerate, infine, sono le seguenti:

- idrogeno: H<sub>2</sub>;
- metano: CH<sub>4</sub>;
- miscele idrocarburiche C<sub>2-5</sub>: raggruppati nell'omonimo pseudo-componente, di formula equivalente -CH<sub>2</sub>-;
- gas ossigenati inorganici: CO e CO<sub>2</sub>;
- gas ossigenati organici: raggruppati nello pseudo-componente denominato Ox<sub>C</sub>, considerato una miscela equimolare di metanolo e formaldeide.

### 4.2.3 Rilascio delle specie intrappolate nel metaplasto

Le specie che possono essere prodotte nella fase del metaplasto sono i TAR<sub>i</sub>, BTX, H<sub>2</sub>O e i gas ad eccezione di H<sub>2</sub> e Ox<sub>C</sub>. Tutte queste specie possono in seguito essere rilasciate in forma gassosa attraverso le reazioni descritte in Tabella 4 (per quanto riguarda il tar si rimanda alla Tabella 5, che descrive l'intero meccanismo cinetico).

CH <sub>4</sub> * → CH <sub>4</sub>	$K_{LT}^a = 10^3 \cdot e^{\left[-\frac{17000^b}{RT}\right]}$
C <sub>2-5</sub> * → C <sub>2-5</sub>	$K_{LT} = 10^3 \cdot e^{\left[-\frac{17000}{RT}\right]}$
BTX* → BTX	$K_{LT} = 10^{12.6} \cdot e^{\left[-\frac{48000}{RT}\right]}$
CO* → CO	$K_{LT} = 10^{2.5} \cdot e^{\left[-\frac{20000}{RT}\right]}$
CO <sub>2</sub> * → CO <sub>2</sub>	$K_{LT} = 10^2 \cdot e^{\left[-\frac{18000}{RT}\right]}$
	$K_{HT} = 10^{11.7} \cdot e^{\left[-\frac{65000}{RT}\right]}$
H <sub>2</sub> O* → H <sub>2</sub> O	$K_{LT} = 10^3 \cdot e^{\left[-\frac{18000}{RT}\right]}$
	$K_{HT} = 10^{13.7} \cdot e^{\left[-\frac{60000}{RT}\right]}$
COH <sub>2</sub> * → CO* + H <sub>2</sub>	$K = 10^{9.7} \cdot e^{\left[-\frac{57000}{RT}\right]}$

<sup>a</sup> [K] = s<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> [E<sub>ATT</sub>] =  $\frac{cal}{mol}$

Tabella 4 - Cinetiche di rilascio delle specie intrappolate nel metaplasto.<sup>6</sup>

Come si può notare l'anidride carbonica e l'acqua seguono due cinetiche differenti, relative a temperature basse (LT) o alte (HT). L'ultima reazione descrive il rilascio di idrogeno gassoso a partire dalla pseudo-specie COH<sub>2</sub>\*

accompagnato alla produzione di CO\*: questo stadio rappresenta la decomposizione di piccoli gruppi ossigenati terminali presenti nel metaplasto.

#### 4.2.4 Reazioni di cross-linking (reticolazione)

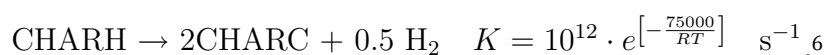
Le specie TAR<sub>1</sub>\*, TAR<sub>2</sub>\* e TAR<sub>3</sub>\* possono evolvere in due modi: essere rilasciate in fase gas (come descritto sopra) oppure partecipare alle reazioni di reticolazione del char: meccanismo questo che prevale a temperature moderate. Intrappolate nel metaplasto, infatti, sono in grado di reagire con la matrice carboniosa (CHARC e CHARH) legandosi ad essa, quindi alterandone la struttura e liberando gas leggeri.

#### 4.2.5 Reazioni di thermosetting

Un'altra importante classe di reazioni correla i fenomeni di cross-linking all'evoluzione della CO<sub>2</sub>, che diventa importante nei carboni più ossigenati. In particolare, il carbone COAL<sub>3</sub> rilascia una certa quantità di prodotti ricchi di ossigeno (chiamati nel modello CO<sub>2,TS</sub>\*) in grado di interagire con i frammenti del metaplasto: ne promuove la ricombinazione, che forma char e rilascia specie gassose. Questa reazione, denominata di thermosetting, compete con le reazioni di rilascio delle specie tar e di reticolazione nel solo sotto-modello riguardante il carbone di riferimento COAL<sub>2</sub> (vedi Tabella 5 per i dettagli).

#### 4.2.6 Reazione di annealing (grafitizzazione)

L'ultimo fenomeno considerato dal modello è quello della grafittizzazione del char. Viene trattato come un'unica reazione (esclusa dalla Tabella 5 perchè comune a tutti i sotto-modelli) che consiste nella deidrogenazione della specie CHARH, che evolve in CHARC:



Sotto modello	<b>COAL<sub>1</sub></b> —C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> —	[A]= s <sup>-1</sup>	[E <sub>ATT</sub> ]= $\frac{cal}{mol}$
COAL <sub>1</sub>	→ 5. CHARH + .1 CHARC + .2 H <sub>2</sub> + .9 CH <sub>4</sub> + 1. C <sub>2-5</sub> *	2.0 · 10 <sup>8</sup>	40000
COAL <sub>1</sub>	→ TAR <sub>1</sub> *	1.0 · 10 <sup>8</sup>	40000
COAL <sub>1</sub>	→ 5. CHARH + .25 CHARC + .5 H <sub>2</sub> + .75 CH <sub>4</sub> + 1. C <sub>2-5</sub>	1.0 · 10 <sup>14</sup>	75000
COAL <sub>1</sub>	→ TAR <sub>1</sub>	1.0 · 10 <sup>14</sup>	75000
TAR <sub>1</sub> *	→ TAR <sub>1</sub>	2.5 · 10 <sup>12</sup>	50000
TAR <sub>1</sub> *	+ CHARH → 5.3 CHARH + 3. CHARC + 2.55 H <sub>2</sub> + .4 CH <sub>4</sub>	2.5 · 10 <sup>7</sup>	32500
TAR <sub>1</sub> *	+ CHARC → 4.3 CHARH + 4. CHARC + 2.55 H <sub>2</sub> + .4 CH <sub>4</sub>	2.5 · 10 <sup>7</sup>	32500
<hr/>			
Sotto modello	<b>COAL<sub>2</sub></b> —C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O—		
COAL <sub>2</sub>	→ 3.94 CHARH + 2. CHARC + .25 COAL <sub>1</sub> + .04 BTX* + .31 CH <sub>4</sub> * + .11 C <sub>2-5</sub> * + .11 COH <sub>2</sub> * + .15 CO <sub>2</sub> * + .41 H <sub>2</sub> O* + .18 CO* + .265 H <sub>2</sub>	6.0 · 10 <sup>10</sup>	36000
COAL <sub>2</sub>	→ 4.33 CHARH + .61 CHARC + .21 COAL <sub>1</sub> + .16 BTX* + .27 CH <sub>4</sub> + .2 COH <sub>2</sub> * + .1 H <sub>2</sub> O + .7 CO + .28 H <sub>2</sub>	4.0 · 10 <sup>18</sup>	63000
COAL <sub>2</sub>	→ TAR <sub>2</sub> *	5.0 · 10 <sup>10</sup>	36000
COAL <sub>2</sub>	→ TAR <sub>2</sub>	4.0 · 10 <sup>17</sup>	63000
TAR <sub>2</sub> *	→ TAR <sub>2</sub>	2.4 · 10 <sup>9</sup>	39000
TAR <sub>2</sub> *	+ CHARH → 7 CHARH + 1.5 CHARC + 1. H <sub>2</sub> O* + .5 CH <sub>4</sub>	4.5 · 10 <sup>5</sup>	30000
TAR <sub>2</sub> *	+ CO <sub>2,TS</sub> * → 4. CHARH + 1.94 CHARC + CO <sub>2,TS</sub> * + .15 CO <sub>2</sub> * + .25 COAL <sub>1</sub> + .04 BTX* + .3 CH <sub>4</sub> * + .05 C <sub>2-5</sub> * + .1 COH <sub>2</sub> * + .4 H <sub>2</sub> O* + .2 CO* + .335 H <sub>2</sub>	3.0 · 10 <sup>8</sup>	30000
<hr/>			
Sotto modello	<b>COAL<sub>3</sub></b> —C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> —		
COAL <sub>3</sub>	→ 1.8 CHARH + 2.73 CHARC + .22 COAL <sub>1</sub> + .08 BTX* + .1 CH <sub>4</sub> * + .11 C <sub>2-5</sub> * + .6 COH <sub>2</sub> * + .39 CO <sub>2</sub> * + 2.2 H <sub>2</sub> O* + 1. CO* + .2 Ox <sub>c</sub> + .2 H <sub>2</sub> + .1 CO <sub>2</sub> + .01 CO <sub>2,TS</sub> *	2.0 · 10 <sup>10</sup>	33000
COAL <sub>3</sub>	→ COAL <sub>3</sub> *	5.0 · 10 <sup>18</sup>	61000
COAL <sub>3</sub> *	→ 1.5 CHARH + .82 CHARC + .25 COAL <sub>1</sub> + .16 BTX* + .14 CH <sub>4</sub> + .7 C <sub>2-5</sub> + .47 COH <sub>2</sub> * + .5 CO <sub>2</sub> + 1.2 H <sub>2</sub> O + 2.08 CO + .25 Ox <sub>c</sub> + .29 H <sub>2</sub>	1.2 · 10 <sup>8</sup>	30000
COAL <sub>3</sub>	→ TAR <sub>3</sub> * + CO <sub>2</sub> * + H <sub>2</sub> O	1.6 · 10 <sup>9</sup>	33000
COAL <sub>3</sub>	→ TAR <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.0 · 10 <sup>18</sup>	61000
TAR <sub>3</sub> *	→ TAR <sub>3</sub>	5.0 · 10 <sup>9</sup>	32500
TAR <sub>3</sub> *	+ CHARH → 4 CHARH + 2.5 CHARC + .8 H <sub>2</sub> + .2 CH <sub>4</sub> * + 2. COH <sub>2</sub> * + .3 C <sub>2-5</sub> *	1.4 · 10 <sup>8</sup>	30000

Tabella 5 – Schema cinetico multi-step di pirolisi del carbone: sotto-modelli relativi ai tre carboni di riferimento.<sup>6</sup>

### 4.3 Il programma DSMOKEBio

Parallelamente allo schema cinetico descritto è stato sviluppato anche un programma in grado di implementarlo: DSMOKEBio. Non entrando nei dettagli del suo funzionamento, ne verranno presentate le caratteristiche utili alla comprensione del lavoro svolto, che consiste nella simulazione delle prove di devolatilizzazione descritte nel Capitolo 3.

Come anticipato, il primo passo necessario consiste nella caratterizzazione dei carboni da esaminare. Un semplice software accessorio svolge automaticamente i calcoli atti a determinare la composizione di questi carboni in termini di specie lumped: tre componenti tra i quattro carboni di riferimento (COAL<sub>1</sub>, COAL<sub>2</sub>, COAL<sub>3</sub> e CHARC), ceneri e acqua. Come anticipato nel paragrafo 4.1, l'unico input consiste nella composizione elementare del carbone reale, in termini di C, H, O, N, S, ceneri e acqua. In Tabella 6 sono riassunti i risultati di questo calcolo per i carboni studiati.

	Pocahontas	Bituminoso HV	Sub-bituminoso
COAL <sub>1</sub>	39,19	6,84	39,99
COAL <sub>2</sub>	29,20	82,60	39,73
COAL <sub>3</sub>	0,00	0,00	12,12
CHARC	26,22	2,32	0,00
ASH	4,74	7,30	6,32
ACQUA	0,65	0,94	1,83

Tabella 6 - Composizione dei carboni utilizzati in termini di pseudo-componenti (dati in percentuali massive).

Facendo riferimento alla Figura 28, si nota che i carboni Pocahontas e Bituminoso HV ricadono all'interno del triangolo di destra (COAL<sub>1</sub>, COAL<sub>2</sub>, CHARC), che comprende i carboni di rango medio-alto; il carbone Bituminoso HV, comunque, si trova quasi a coincidere con la specie COAL<sub>2</sub>. Il Sub-bituminoso,

invece, viene descritto come composto dai tre COAL<sub>i</sub>, a indicare che si tratta di un carbone altamente idrogenato.

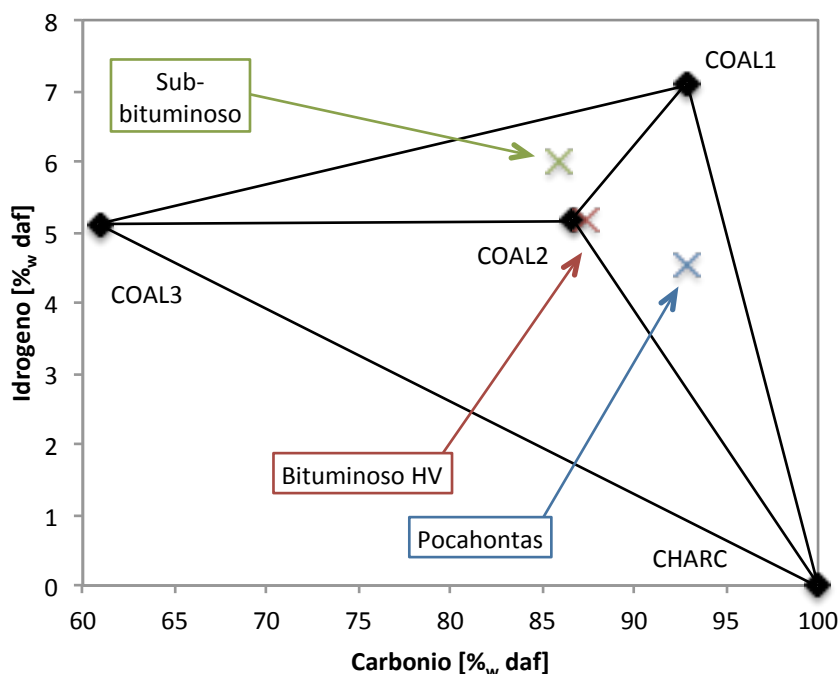


Figura 28 – Composizione dei carboni esaminati, rapportate a quella delle specie di riferimento.

Stabilita la corrispondenza tra i carboni studiati e gli pseudo-componenti da usare nel modello, il programma richiede di scegliere i parametri operativi della simulazione: temperatura di partenza, velocità di riscaldamento, temperatura massima raggiunta e durata dell'isoterma. Il software consente quindi di visualizzare vari risultati:

- Tracciato termogravimetrico: vale a dire l'andamento nel tempo del valore della massa percentuale ( $w$ ), della velocità di devolatilizzazione ( $dw/dt$ ) e della temperatura ( $T$ );
- Gas uscenti: i flussi delle specie volatili prodotte durante la prova (eventualmente in forma di pseudo-componenti);
- Composizione elementare della fase solida.

## Capitolo 5: Risultati sperimentali

Come anticipato nel Paragrafo 3.2.3, sono state svolte delle analisi termogravimetriche in condizioni anossiche (pirolisi): si rimanda alla Tabella 3 per il programma completo. Su ciascun carbone le prove eseguite sono le stesse: in questo modo è stato possibile confrontare i comportamenti delle diverse specie durante trattamenti identici. La scelta di far variare uno per uno i parametri operativi (HR,  $T_{MAX}$ ,  $t_{ISO}$ ) ha consentito inoltre di analizzarne individualmente gli effetti.

Nota: I risultati di prove replicate più volte sono stati ottenuti facendo la media aritmetica di quelli relativi ai singoli esperimenti.

### 5.1 Ripetibilità dei risultati

Prima di analizzare i risultati veri e propri, è necessario soffermarsi sulla ripetibilità delle prove svolte. L'eterogeneità dei materiali indagati, unita alla ridotta quantità utilizzata in ciascuna prova, ha reso infatti necessario un controllo sulla qualità dei dati ottenibili. Per ciascuno dei carboni indagati, perciò, le prove condotte nelle condizioni intermedie (HR = 20 °C/min,  $T_{MAX}$  = 900 °C,  $t_{ISO}$  = 20 min) sono state replicate tre volte; in Figura 29 sono illustrati i risultati delle prove relative al carbone Bituminoso HV.

La massima differenza tra i residui solidi prodotti in prove analoghe è risultata sempre inferiore al 3%; i tracciati di queste prove, inoltre, sono risultati pressoché sovrapponibili. Si è quindi concluso che le incertezze connesse alle prove sperimentali sono ampiamente tollerabili (si noti che il grafico riportato in Figura 29 presenta il peggior caso riscontrato).

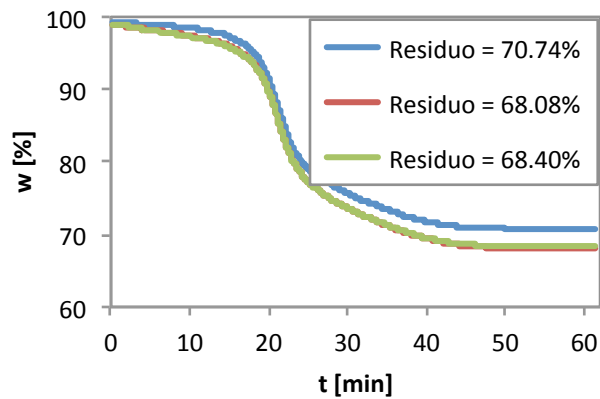


Figura 29 – Tracciati termogravimetrici delle prove svolte sul carbone Bituminoso HV nelle condizioni intermedie: HR = 20 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 900 °C, t<sub>ISO</sub> = 20 min.

## 5.2 Verifica dell'influenza del gas di trasporto

In secondo luogo, è stata verificata l'influenza del tipo di gas di trasporto utilizzato in pirolisi: nelle prove relative al carbone Sub-bituminoso disponibili da un lavoro precedente<sup>24</sup>, infatti, era stato utilizzato azoto anziché elio. Il semplice confronto tra prove analoghe ha rivelato che, almeno alle alte velocità di riscaldamento, la piccola quantità di ossigeno presente nell'azoto disponibile non influenzano l'analisi. La Figura 30 ne presenta un confronto.

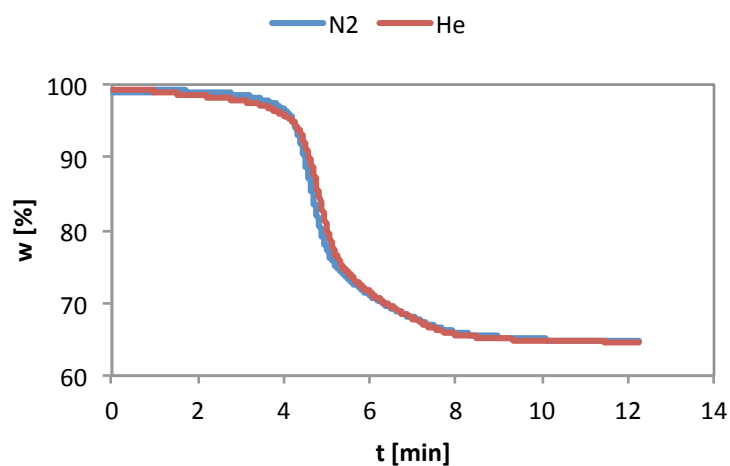


Figura 30 – Tracciati termogravimetrici di due prove eseguite sul carbone Sub-bituminoso, utilizzando azoto ed elio (HR = 100 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 800 °C, t<sub>ISO</sub> = 5 min).

## 5.3 Prove sul carbone Pocahontas

Il primo gruppo di analisi ha riguardato il carbone Pocahontas. Le prove sono suddivisibili in vari modi, in funzione dei parametri operativi principali: velocità di riscaldamento, temperatura massima e durata dell'isoterma finale. Nel seguito vengono presentate le caratteristiche comuni delle prove, quindi gli effetti di ciascuna di queste variabili. La Tabella 7, a cui si farà riferimento nei prossimi paragrafi, riporta i risultati ottenuti in termini di residuo solido prodotto in termobilancia e della sua composizione elementare.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	N [% daf]	S [% daf]	O [% daf]
A	84,87	97,34	1,02	1,30	0,34	0,00
B	83,33	97,43	0,87	1,27	0,44	0,00
C	80,88	97,87	0,42	1,29	0,43	0,00
D	81,70	98,02	0,35	1,27	0,36	0,00
E	81,25	95,90	0,55	1,44	0,41	1,72
F	81,83	96,61	1,27	1,61	0,51	0,00
G	82,70	96,72	0,87	1,52	0,48	0,41
H	80,38	97,90	0,47	1,30	0,33	0,00
I	78,11	97,84	0,33	1,36	0,00	0,47

Tabella 7 – Risultati medi delle analisi termogravimetriche sul carbone Pocahontas e delle analisi elementari sui campioni di char prodotti. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

### 5.3.1 Analisi termogravimetriche: osservazioni preliminari

Innanzitutto sono individuabili dei tratti comuni alle varie prove. Tutte quante presentano un plateau iniziale, in cui le modeste perdite di massa sono dovute per lo più all'essiccamento. La velocità di pirolisi comincia a crescere a temperature prossime ai 350 °C, per aumentare in modo continuo fino a un



massimo situato a temperature comprese tra 470 e 540 °C. Dopodiché i fenomeni di devolatilizzazione iniziano a rallentare, ma in modo discontinuo: si osservano infatti alcuni picchi minori sempre meno significativi, finché la velocità tende ad annullarsi verso il termine della prova. Il residuo solido finale è sempre compreso tra il 78 e l'85%, evidenziando la bassa volatilità di questo carbone.

### 5.3.2 Influenza della temperatura massima

A parità di altre condizioni di pirolisi, un incremento della temperatura finale porta inevitabilmente a una diminuzione del char residuo, come evidente dai risultati riportati nella Tabella 7; tendenza questa confermata dalle osservazioni di Yu *et al.* (2007)<sup>8</sup>. La spiegazione di questo fenomeno va cercata nella termodinamica: maggiori temperature favoriscono prodotti più leggeri (a peso molecolare minore), risultanti da una più spinta decomposizione della matrice carboniosa. Si può infatti osservare che sopra gli 850 °C circa la velocità di pirolisi torna ad aumentare per un breve tratto, in modo più o meno significativo a seconda della prova (Figura 31 e Figura 32). Questo fenomeno sta a indicare la presenza di cinetiche diverse a bassa e alta temperatura. Le differenze nella massa solida residua tra esperimenti a 800 e a 1000 °C si attestano intorno al 3% sul totale.

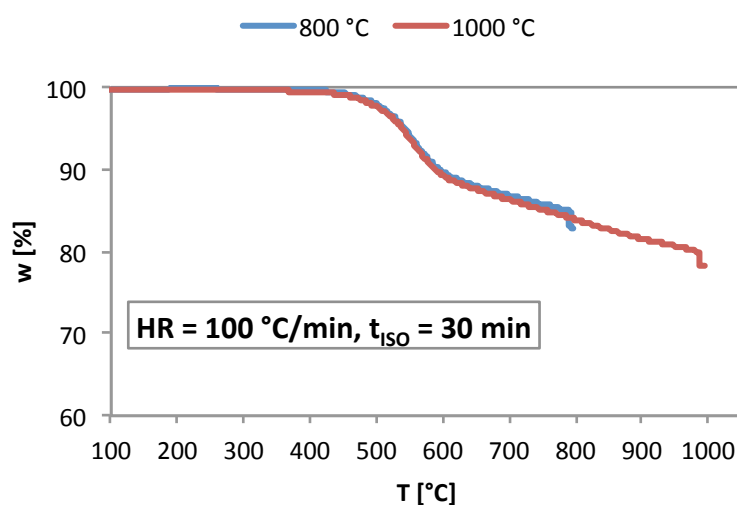


Figura 31 – Tracciato termogravimetrico del carbone Pocahontas, a diverse T<sub>MAX</sub>.

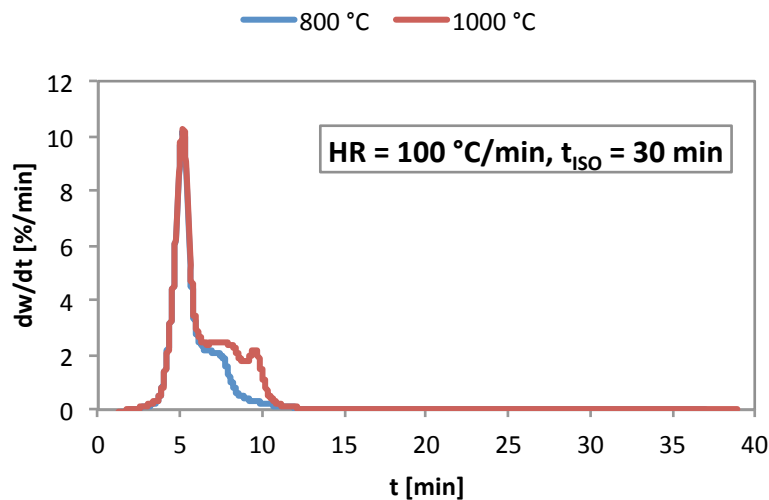


Figura 32 – Tracciato della velocità di devolatilizzazione del carbone Pocahontas, a diverse  $T_{MAX}$ .

### 5.3.3 Influenza della durata dell'isoterma

L'aumento della durata dell'isoterma finale da 5 a 30 min permette il completamento delle reazioni di pirolisi, la cui velocità arriva ad annullarsi. Si tratta solitamente di un effetto moderato, in quanto nell'ultimo tratto sta già diminuendo notevolmente. Il caso in cui tempi lunghi hanno conseguenze più significative sono le prove condotte fino a 900 °C: all'inizio del tratto isoterma sono infatti in corso le reazioni di alta temperatura, che possono protrarsi leggermente più a lungo.

Osservando i dati sperimentali (Tabella 7) si può notare che alcune prove con isoterma lunga hanno un residuo superiore a quello delle corrispondenti prove con isoterma breve. Il fatto è spiegabile semplicemente osservando che, data la piccola quantità di campione utilizzato in ogni esperimento, l'eterogeneità di un materiale come il carbone può aumentare lievemente l'imprecisione dei risultati. Più utile e affidabile può essere seguire l'evoluzione della massa solida durante l'ultimo tratto degli esperimenti svolti con  $t_{ISO}$  pari a 20 o 30 min (Figura 33). Si nota che la velocità di devolatilizzazione si annulla in un tempo pari a circa 10 min.

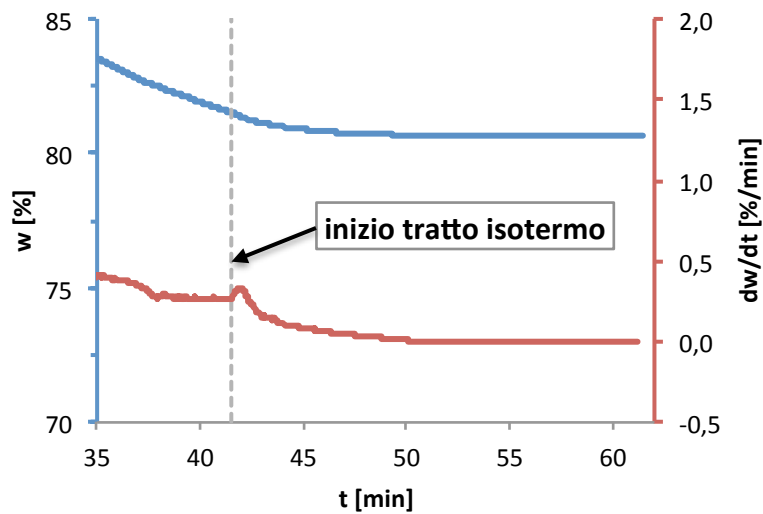


Figura 33 – Ultima parte di un tracciato TG relativo al carbone Pocahontas (HR = 20 °C/min,  $T_{MAX}$  = 900 °C,  $t_{ISO}$  = 20 min).

### 5.3.4 Influenza della velocità di riscaldamento

L'ultimo parametro analizzato è la velocità di riscaldamento. Questa ha innanzitutto ovvie ripercussioni sulla velocità di devolatilizzazione ( $dw/dt$ ), che è funzione della temperatura del sistema: più lento è il riscaldamento del solido, più lenti sono i fenomeni di pirolisi che lo riguardano. A sostegno di quest'affermazione si osserva che i rapporti tra i massimi di  $dw/dt$  di prove a 2, 20 e 100 °C/min sono proprio dell'ordine di 1:10:50 (Figura 34).

Per poter effettuare un confronto efficace tra prove a differenti velocità di riscaldamento è opportuno osservare i diagrammi che riportano in ascissa la temperatura del campione (Figura 35). Ciò che si può osservare è che aumentando HR da 20 a 100 °C/min le curve termogravimetriche traslano verso temperature maggiori, cioè occorrono temperature più alte per raggiungere lo stesso grado di pirolisi. Fenomeno questo che può essere parzialmente spiegato prendendo in considerazione l'inerzia termica del materiale: sebbene il forno sia in grado di portarsi rapidamente ad alte temperature, il calore fatica a distribuirsi uniformemente all'interno del campione. Questo fenomeno, unito alle

minori velocità di pirolisi caratteristiche delle basse velocità di riscaldamento, ha anche un'altra conseguenza: i picchi di velocità osservabili a HR minori sono situati a minori temperature, sono meno accentuati, più frastagliati e numerosi.

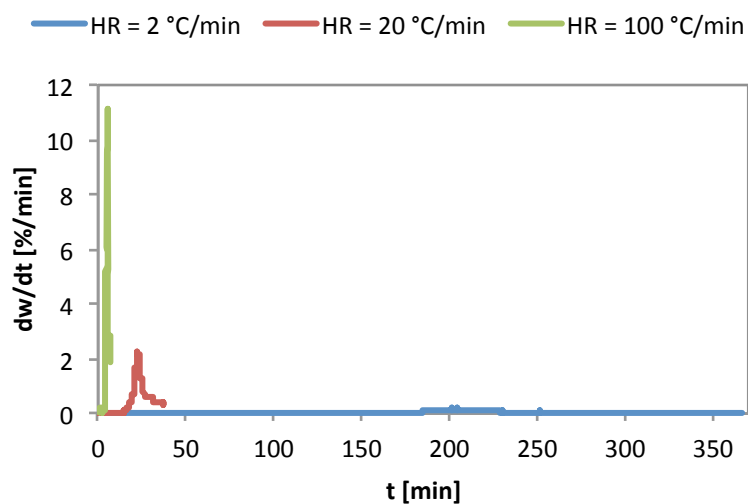


Figura 34 – Confronto tra le velocità di devolatilizzazione in differenti analisi TG relative al carbone Pocahontas, troncate a 800 °C e senza isoterma.

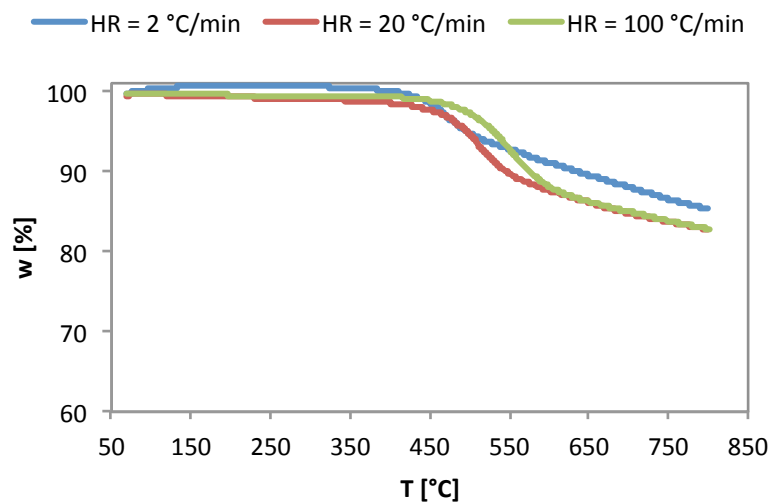


Figura 35 – Tracciati termogravimetrici di prove svolte a differenti velocità di riscaldamento sul carbone Pocahontas, troncate a 800 °C e senza isoterma.

Analizzando i risultati medi delle prove elencati in Tabella 7, si nota un ultimo fenomeno: velocità di riscaldamento maggiori comportano generalmente minori residui solidi, cioè più devolatilizzati; le differenze più significative si notano tra le prove molto lente (2 °C/min) e le altre (20 ÷ 100 °C/min). Osservando i tracciati termogravimetrici (di cui un esempio è la Figura 35) si nota infatti che a bassa velocità di riscaldamento il carbone sembra limitato nei fenomeni di devolatilizzazione. Si può ipotizzare che le reazioni di reticolazione, tipiche delle basse temperature<sup>27</sup>, abbiano modo di modificare significativamente il solido prima che subisca una decomposizione più spinta.

### **5.3.5 Caratterizzazione del char**

Dai risultati delle analisi elementari svolte sui campioni di char prodotti durante le prove di devolatilizzazione (riassunti in Tabella 7) risultano evidenti alcune tendenze (percentuali espresse su base daf).

La percentuale di carbonio residua aumenta sempre, dal 91,05% iniziale fino al 96 ÷ 98%. Come noto, infatti, questo è il principale elemento costituente la matrice solida del char: le sue perdite percentuali sono limitate al 9 ÷ 16%. Un aumento della severità delle condizioni operative (elevati HR,  $T_{MAX}$  e  $t_{ISO}$ ) ne comporta inevitabilmente un arricchimento.

Il contenuto d'idrogeno finale scende sempre al di sotto dell'1,3%, a dimostrarne l'elevata volatilizzazione (dall'80 al 95% del contenuto iniziale); anche in questo caso la severità delle condizioni operative ne aumenta la quantità rilasciata.

Le perdite di azoto hanno un andamento piuttosto complesso. Nel caso di prove a HR = 2 °C/min la sua diminuzione è molto simile a quella di volatili totali (circa 20%) e si dimezza a 20 °C/min; nelle prove veloci, il contenuto di azoto rimane quasi invariato se  $T_{MAX}$  = 800 °C, mentre diminuisce significativamente a 1000 °C.

Anche gran parte dello zolfo viene persa durante la pirolisi: il suo contenuto, già originariamente basso, si riduce almeno del 40%, fino al limite ad azzerarsi.

Infine, la quantità di ossigeno a pirolisi ultimata è solitamente nulla, tranne in rari casi.

## 5.4 Prove sul carbone Bituminoso HV

La seconda campagna di prove, i cui esiti sono analizzati nei paragrafi seguenti e riassunti in Tabella 8, ha riguardato il carbone Bituminoso HV.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	N [% daf]	S [% daf]	O [% daf]
A	70,08	96,64	1,06	1,85	0,45	0,00
B	68,99	96,87	0,84	1,87	0,42	0,00
C	66,28	97,52	0,44	1,51	0,53	0,00
D	65,33	97,46	0,45	1,55	0,55	0,00
E	69,07	97,12	0,57	1,83	0,48	0,00
F	71,41	95,20	1,19	1,80	0,45	1,36
G	71,22	94,61	0,95	1,91	0,50	2,03
H	69,90	97,39	0,47	1,68	0,46	0,00
I	69,24	97,52	0,39	1,58	0,52	0,00

Tabella 8 – Risultati medi delle analisi termogravimetriche sul carbone Bituminoso HV e delle analisi elementari sui campioni di char prodotti. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

### 5.4.1 Analisi termogravimetriche: osservazioni preliminari

Anche in questo caso i tracciati TG presentano un primo tratto a pendenza molto modesta, associato all'essiccamento del materiale fresco. I fenomeni pirolitici iniziano già a 240 ÷ 300 °C e per raggiungere il massimo occorrono temperature di 440 ÷ 530 °C; di nuovo, i fenomeni di devolatilizzazione rallentano fino alla fine delle prove, presentando alcuni massimi locali. Il residuo solido finale è sempre compreso tra il 65 e il 72%, collocandolo tra i bituminosi ad alta volatilità.

## 5.4.2 Influenza della temperatura massima

Come prevedibile sulla base delle stesse osservazioni fatte al Paragrafo 5.3.2, temperature finali maggiori comportano quantità minori di residuo solido (Figura 36 e Tabella 8).

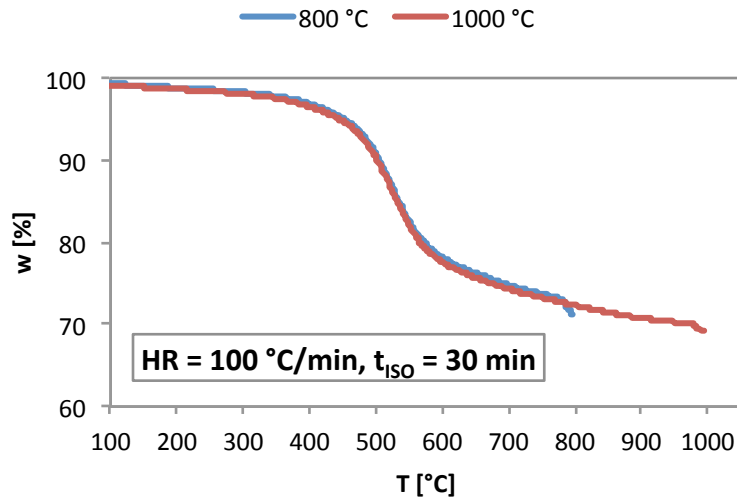


Figura 36 - Tracciato termogravimetrico del carbone Bituminoso HV, a diverse  $T_{\text{MAX}}$ .

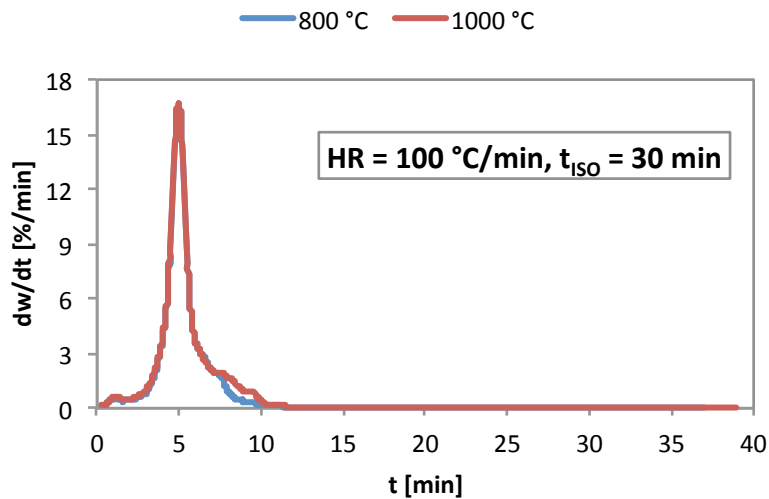


Figura 37 - Tracciato della velocità di devolatilizzazione del carbone Bituminoso HV, a diverse  $T_{\text{MAX}}$ .



In questo caso le reazioni che seguono le cinetiche di alta temperatura non si innescano mai prima dei 900 °C; il massimo di  $dw/dt$  ad esse associato diventa inoltre meno accentuato (Figura 37). La differenza nel solido residuo tra esperimenti a 800 e a 1000 °C è di quasi il 4% in prove condotte a 2 °C/min, limitandosi a meno del 2% in quelle a 100 °C/min.

### **5.4.3 Influenza della durata dell'isoterma**

Si osserva lo stesso effetto della durata dell'isoterma sul tracciato termogravimetrico già osservato per un altro carbone:  $t_{ISO}$  superiori a 15 minuti permettono sempre alle reazioni di devolatilizzazione di giungere a compimento; le prove in cui questo parametro ha l'influenza maggiore sono quelle che terminano a 900 °C, a causa della prosecuzione delle reazioni di alta temperatura.

### **5.4.4 Influenza della velocità di riscaldamento**

L'effetto principale di un aumento velocità di riscaldamento è l'incremento della velocità di devolatilizzazione: nuovamente, i rapporti osservati tra i massimi di  $dw/dt$  di prove a 2, 20 e 100 °C/min sono dell'ordine di 1:10:50 circa (Figura 38). Anche in questo caso, inoltre, HR maggiori implicano maggiori temperature caratteristiche e picchi di  $dw/dt$  più netti.

Osservando i risultati medi finali elencati in Tabella 8, però, si nota un fenomeno opposto a quello osservato nel carbone Pocahontas: velocità di riscaldamento maggiori comportano maggiori residui solidi. Per comprendere questo comportamento si deve probabilmente fare riferimento alle reazioni di thermosetting. Come riportato da Solomon *et al.* (1993)<sup>27</sup>, carboni di basso rango, che contengono elevate percentuali di ossigeno, subiscono delle reazioni di reticolazione ("cross-linking") anche prima della rottura dei ponti bi-arilici ("bridge breaking"), seguendo il fenomeno denominato appunto di

“thermosetting”. A questa considerazione occorre aggiungere che in condizioni di elevata velocità di riscaldamento il carbone va incontro a sinterizzazione. Si può quindi ipotizzare che un materiale relativamente ricco di ossigeno, qual è il Bituminoso HV, se trattato ad alta HR dia luogo rapidamente e in maniera più estesa alla reticolazione del solido, rilasciando minori quantità di sostanze basso volatili (tar) e prevalentemente a temperature maggiori.

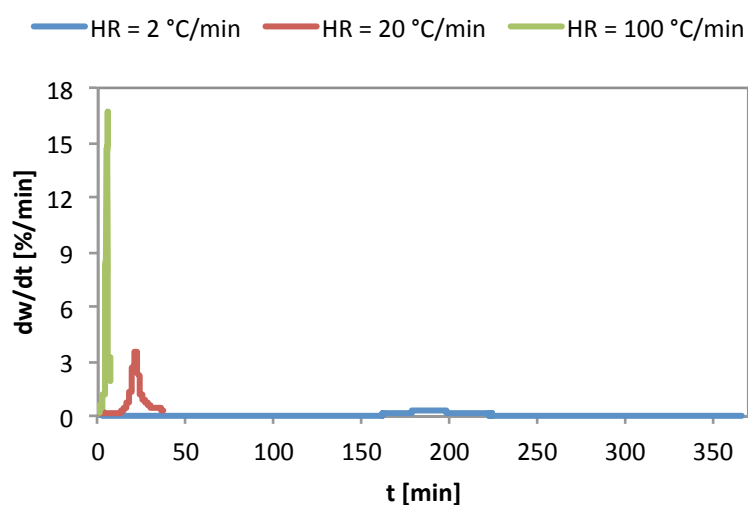


Figura 38 – Confronto tra le velocità di devolatilizzazione in differenti analisi TG relative al carbone Bituminoso HV, troncate a 800 °C e senza isoterma.

#### 5.4.5 Caratterizzazione del char

L'evoluzione della composizione elementare in funzione delle condizioni operative è riassunta in Tabella 8 e può essere sintetizzata nelle successive osservazioni (in cui le percentuali sono espresse su base daf).

La percentuale di carbonio residua aumenta notevolmente: dall'85,32% iniziale fino al 94,6 ÷ 97,5%; le perdite percentuali sono del 20 ÷ 25%, ma la volatilizzazione degli altri elementi è decisamente maggiore.

Nonostante il contenuto di idrogeno del carbone sia in partenza superiore a quello del Pocahontas, la percentuale finale raggiunge valori molto simili ai suoi in tutte le prove. Le perdite percentuali vanno dall'83,2 al 94,6%.

Le perdite di azoto sono sempre modeste (2 ÷ 5%) a temperature medio-basse; la sua diminuzione ad alta  $T_{MAX}$ , invece, risente maggiormente della velocità di riscaldamento: si attesta intorno al 20% a 2 °C/min, mentre scende al 10 ÷ 15% a 100 °C/min.

La massa di zolfo diminuisce del 60 ÷ 70% in tutte le condizioni sperimentate.

La quantità di ossigeno a pirolisi ultimata è nulla in tutte le prove tranne quelle condotte a 100 °C/min fino a 800 °C, in cui se ne osserva una perdita limitata all'80 ÷ 85% del contenuto iniziale.

## 5.5 Prove sul carbone Sub-bituminoso

L'ultimo gruppo di esperimenti è stato dedicato al carbone Sub-bituminoso. Le prove svolte con HR = 20, 100 °C/min sono state ricavate dal lavoro di Simoni (A.A. 2009-2010)<sup>24</sup>, ma per completezza sono comunque riportate e analizzate nei prossimi paragrafi. La Tabella 9 riassume i risultati ottenuti.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	N [% daf]	S [% daf]	O [% daf]
A	65,00	96,84	1,04	1,90	0,22	0,00
B	63,78	96,82	0,96	2,00	0,22	0,00
C	59,71	97,49	0,50	1,73	0,28	0,00
D	62,14	97,69	0,39	1,66	0,26	0,00
E	64,51	97,41	0,37	1,64	0,35	0,23
F	64,66	96,10	0,84	1,67	0,40	0,99
G	66,36	96,96	0,48	1,72	0,17	0,67
H	63,76	98,21	0,00	1,50	0,30	0,00
I	64,94	98,33	0,00	1,45	0,22	0,00

Tabella 9 – Risultati medi delle analisi termogravimetriche sul carbone Sub-bituminoso e delle analisi elementari sui campioni di char prodotti. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

### 5.5.1 Analisi termogravimetriche: osservazioni preliminari

Nel caso del carbone Sub-bituminoso i fenomeni pirolitici iniziano a temperature di 220 ÷ 270 °C e raggiungono la massima intensità a 420 ÷ 500 °C; anche qui i fenomeni di devolatilizzazione rallentano in modo discontinuo fino alla fine delle prove. La quantità di char ottenuto va dal 59 al 67%, ancora minore che nel caso precedente.

## 5.5.2 Influenza della temperatura massima

L'effetto di un aumento della temperatura finale raggiunta implica nuovamente l'aumento della perdita di volatili, anche a causa delle reazioni che iniziano al di sopra dei 900 °C (come illustrato nelle Figura 39 e Figura 40 e sintetizzato in Tabella 9).

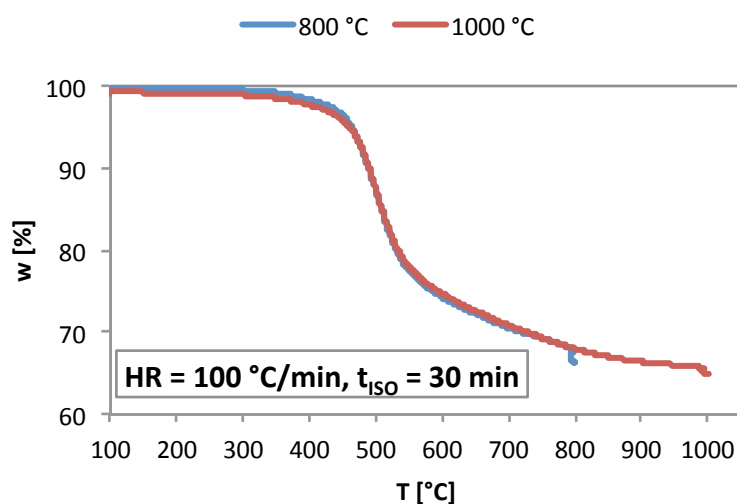


Figura 39 – Tracciato termogravimetrico del carbone Sub-bituminoso, a diverse  $T_{MAX}$ .

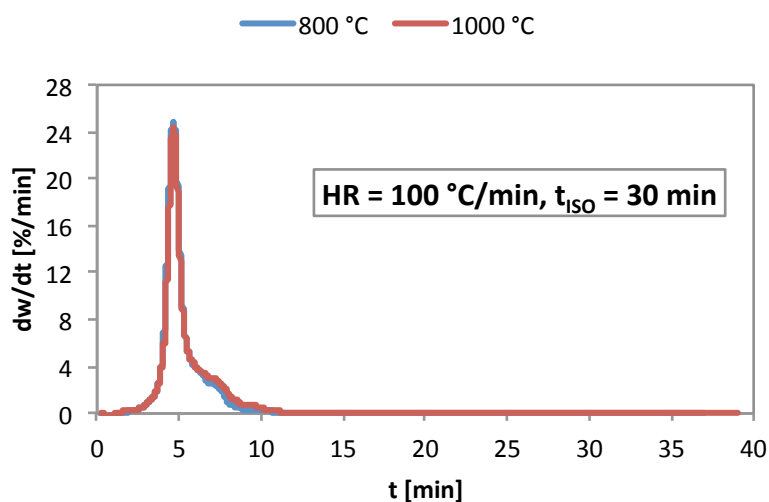


Figura 40 – Tracciato della velocità di devolatilizzazione del carbone Sub-bituminoso, a diverse  $T_{MAX}$ .

Si nota comunque che il passaggio tra cinetiche di bassa e di alta temperatura ha scarsa influenza sul tracciato TG; il basso rango di questo carbone infatti consente che buona parte dei fenomeni pirolitici avvengano a temperature più basse, ragion per cui le velocità di devolatilizzazione sopra gli 800 °C è minore. La differenza nel residuo finale tra esperimenti a 800 e a 1000 °C è del 3,5% nelle prove condotte a 2 °C/min, poco superiore all'1% in quelle a 100 °C/min.

### 5.5.3 Influenza della durata dell'isoterma

L'effetto della durata del tratto isoterma sul residuo finale è lo stesso, ma meno significativo a causa del basso rango del carbone. Nella Figura 41, che presenta l'ultimo tratto di una prova portata a 900 °C, si nota inoltre che il massimo locale di  $dw/dt$  dovuto all'innesco delle cinetiche di alta temperatura è quasi inesistente.

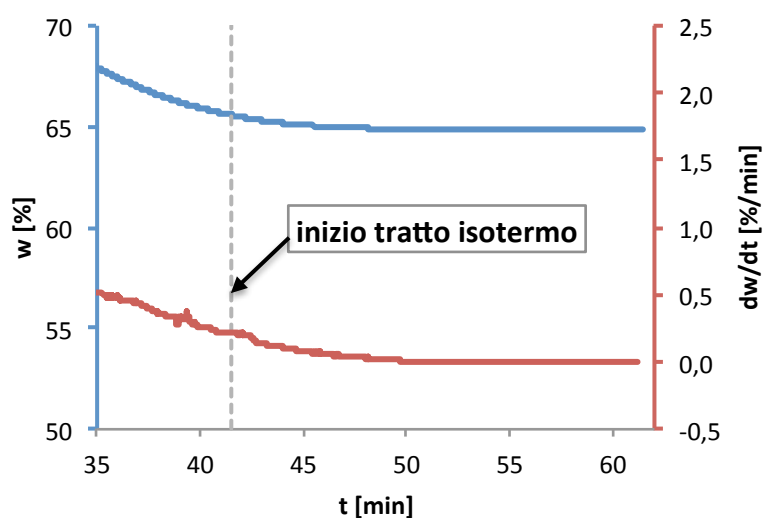


Figura 41 – Ultima parte di un tracciato TG relativo al carbone Sub-bituminoso (HR = 20 °C/min,  $T_{MAX} = 900$  °C,  $t_{ISO} = 20$  min).

### 5.5.4 Influenza della velocità di riscaldamento

L'aumento della velocità di devolatilizzazione con la velocità di riscaldamento è misurabile nei punti di massimo raggiunti: i rapporti osservati sono dell'ordine di 1:10:50 (Figura 42), come nei casi precedenti. Coerentemente con il comportamento del carbone Bituminoso HV, ad un aumento di HR corrisponde un incremento della quantità di solido prodotto, cioè meno pirolizzato (Tabella 9). Quest'osservazione sostiene l'ipotesi secondo cui la volatilità del carbone sia il fattore discriminante.

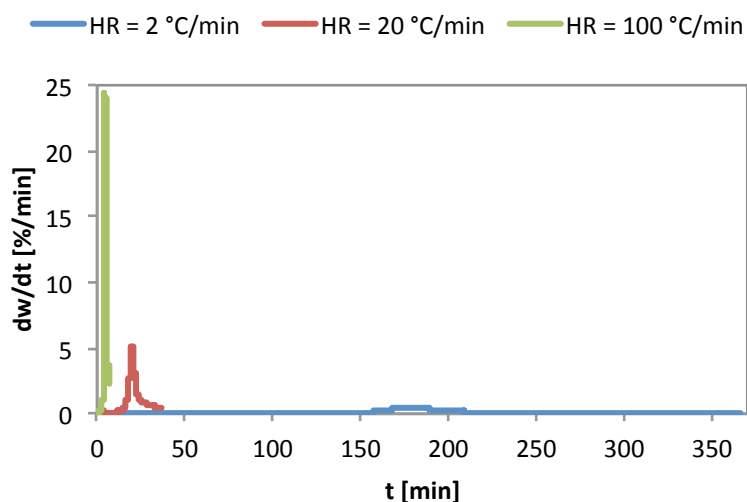


Figura 42 – Confronto tra le velocità di devolatilizzazione in differenti analisi TG relative al carbone Sub-bituminoso, troncate a 800 °C e senza isoterma.

### 5.5.5 Analisi morfologica del char

A sostegno dell'osservazione secondo cui maggiori velocità di riscaldamento comportino la sinterizzazione del materiale solido, si riportano alcune fotografie effettuate tramite microscopia a scansione elettronica (SEM) sul char derivante dal carbone Sub-bituminoso, trattato a differenti HR (Figura 43 – Figura 46). Le prove condotte a 100 °C/min producono un char le cui particelle sono estensivamente fuse tra loro in aggregati, mentre quelle a velocità minore le lasciano separate.

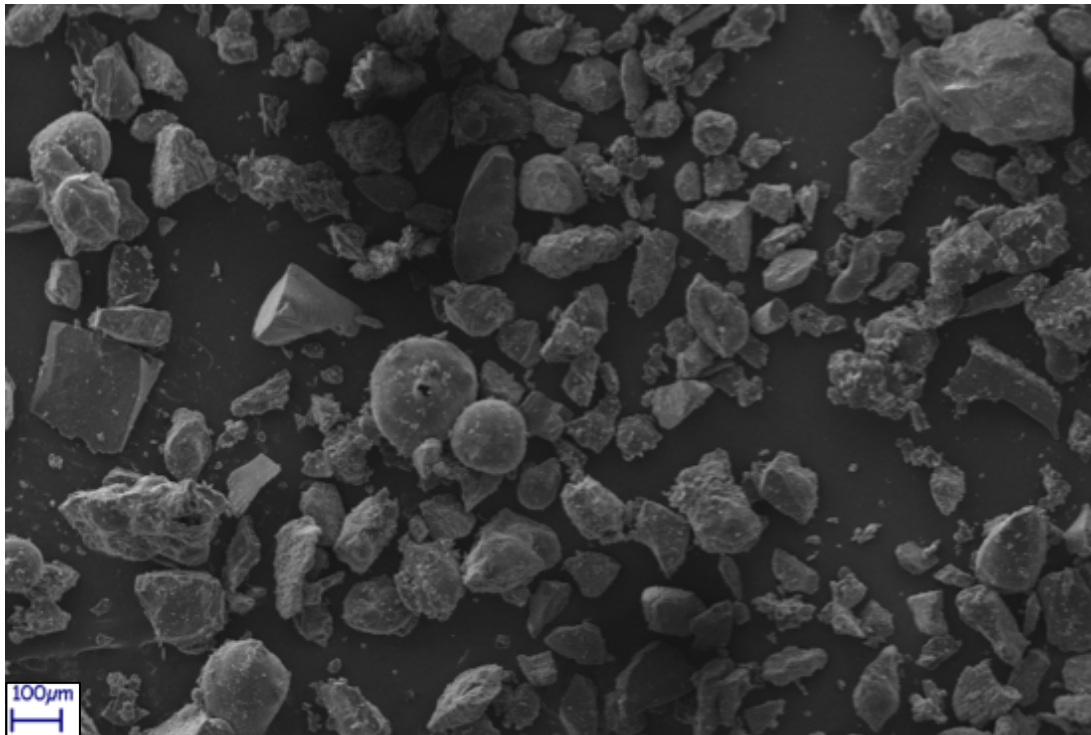


Figura 43 - Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 20 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM).

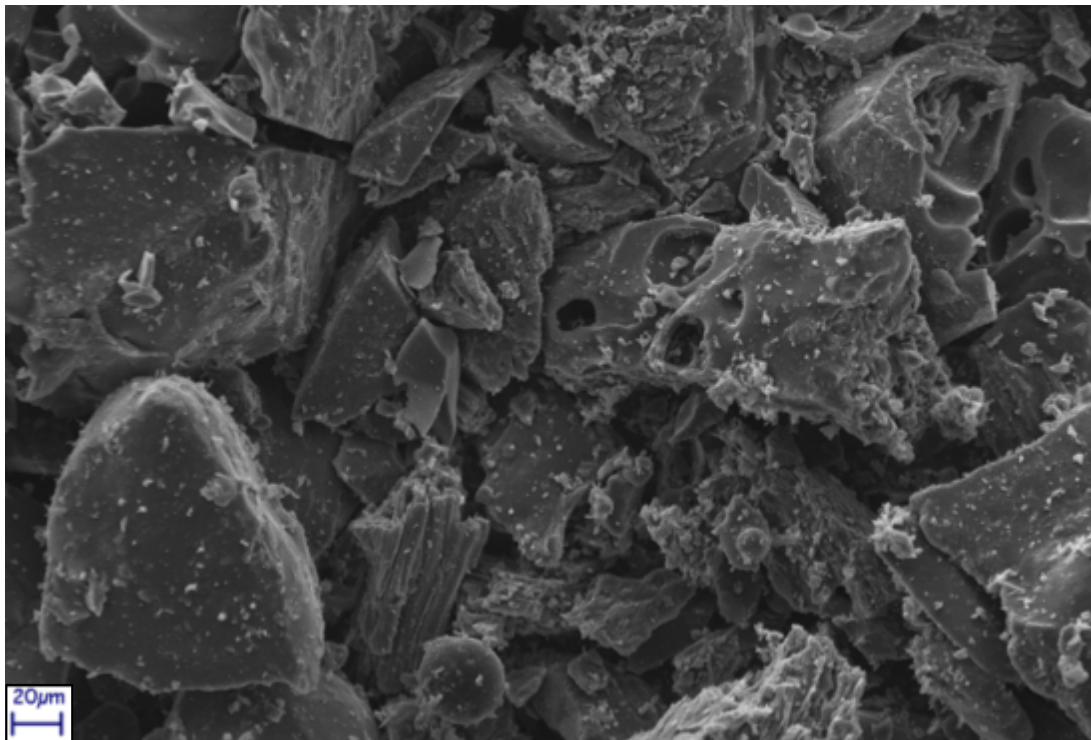


Figura 44 - Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 20 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM), ingrandimento.



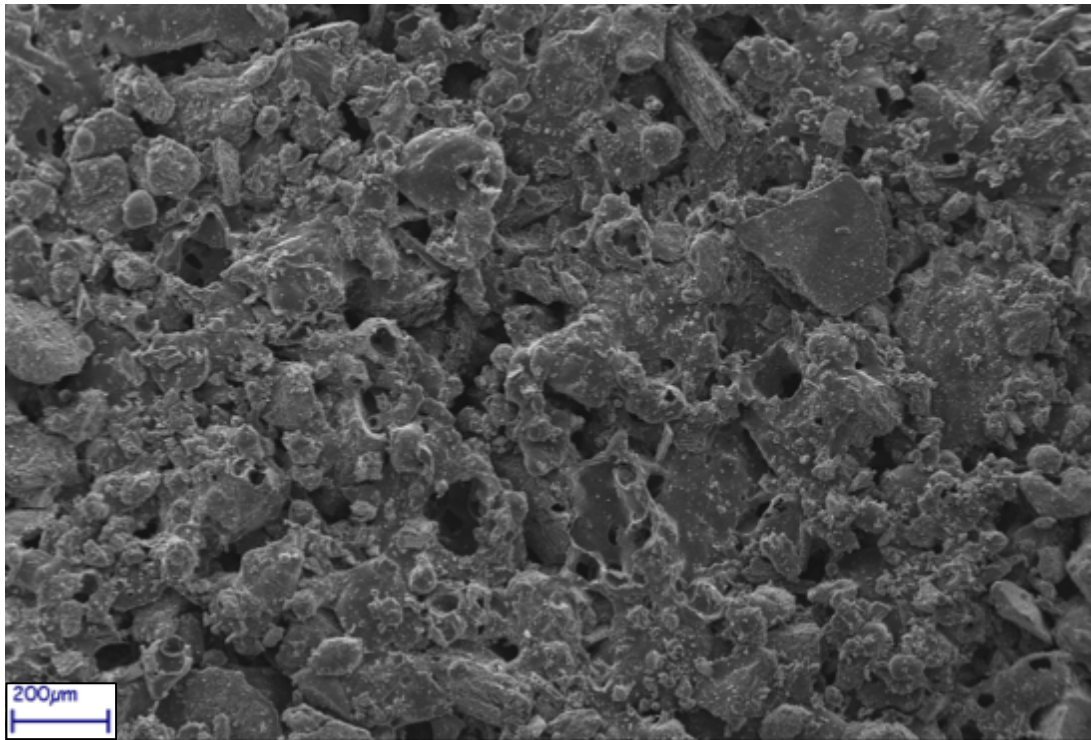


Figura 45 - Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 100 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM).

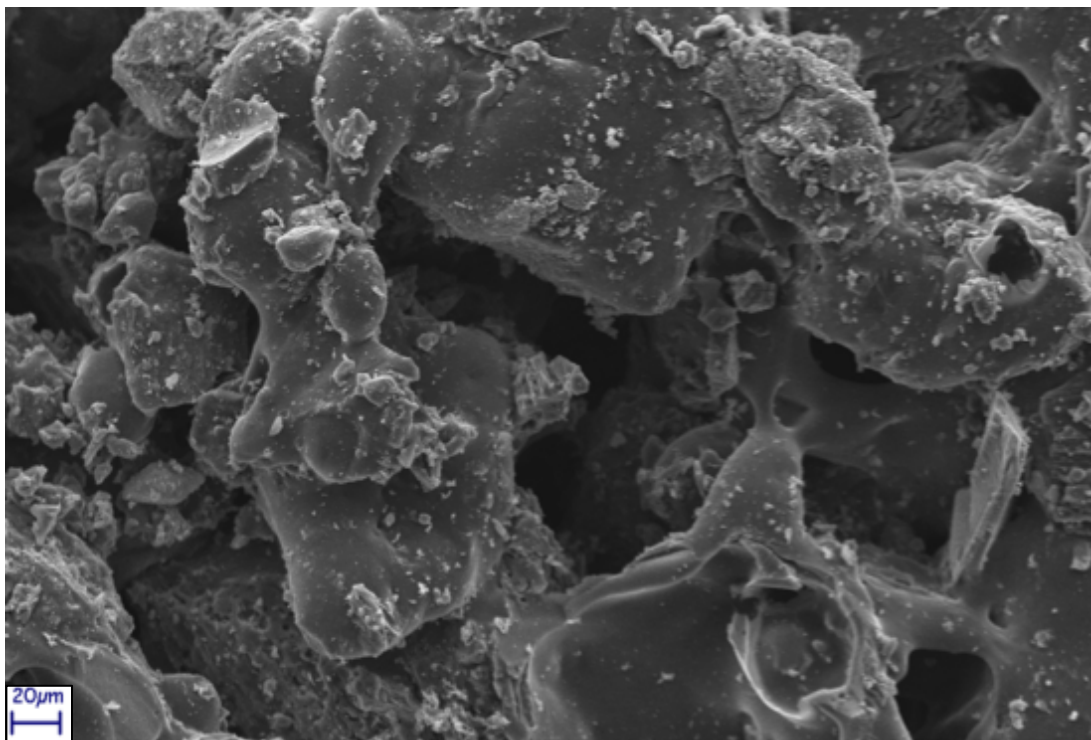


Figura 46 - Char prodotto tramite pirolisi del carbone Sub-bituminoso con HR = 100 °C/min: microscopia a scansione elettronica (SEM), ingrandimento.

### 5.5.6 Caratterizzazione del char

Dai risultati delle analisi elementari svolte sui campioni di char, riassunti in Tabella 9, si evincono alcune tendenze (percentuali espresse su base daf).

La frazione massiva di carbonio presente nel char aumenta in modo ancor più evidente che nei casi precedenti: le perdite percentuali sono infatti del 24 ÷ 31%, ma la percentuale finale raggiunge valori del 96 ÷ 98% (partendo dall'84,66%).

La quantità di idrogeno, inizialmente pari al 5,9%, scende quasi sempre sotto l'1%; sia la temperatura finale che la velocità di riscaldamento hanno una forte influenza su questo elemento.

Le perdite percentuali di azoto sono minori a temperature e velocità di riscaldamento inferiori e vanno da un minimo del 2% a un massimo del 27%.

Il contenuto finale di zolfo diminuisce al massimo del 50%, spesso meno del 35%, e non risente in modo chiaro di variazioni nei parametri esaminati.

Come nei casi precedenti, il char ottenuto al termine delle prove è quasi sempre privo di ossigeno; le uniche eccezioni sono i campioni prodotti a temperature minori di 1000 °C e a velocità superiori a 2 °C/min.

## 5.6 Confronto tra i diversi tipi di carbone

Da quanto osservato nei paragrafi precedenti, sono stati individuati alcuni tratti comuni alle varie specie, come pure alcuni comportamenti distintivi.

### 5.6.1 Analisi dei tracciati TG

Confrontando i tracciati termogravimetrici di prove identiche svolte sui diversi carboni (Figura 47 e Figura 48) si può ipotizzare che i fenomeni pirolitici coinvolti non siano significativamente differenti. Le evoluzioni della massa solida percentuale sono qualitativamente molto simili: le differenze sembrano associate unicamente alle diverse volatilità dei materiali esaminati. Tutte le prove presentano un plateau iniziale, in cui le modeste perdite di massa sono dovute per lo più all'essiccamento. La velocità di pirolisi comincia a crescere a temperature comprese tra i 200 e i 400 °C, per aumentare in modo continuo fino a un massimo situato a temperature di 400 ÷ 550 °C. Dopodiché i fenomeni di devolatilizzazione iniziano a rallentare in modo discontinuo, presentando alcuni picchi minori sempre meno significativi, finché la velocità tende ad annullarsi verso il termine della prova.

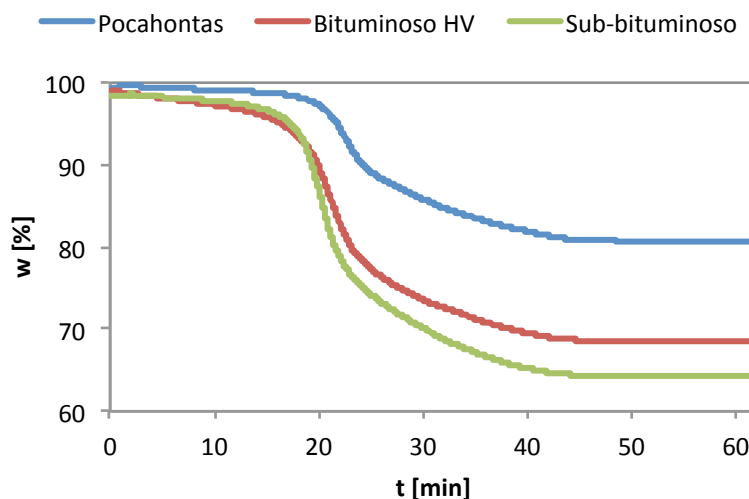


Figura 47 – Tracciato termogravimetrico dei tre carboni nelle medesime condizioni operative: HR = 20 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 900 °C, t<sub>ISO</sub> = 20 min.

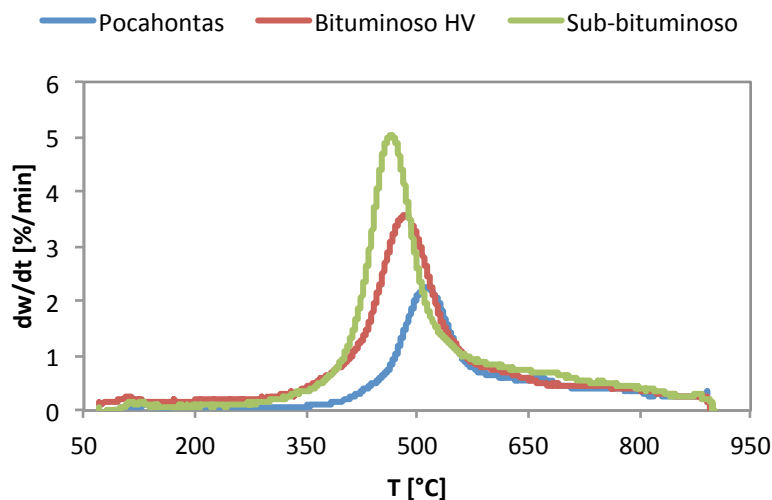


Figura 48 – Evoluzione della velocità di devolatilizzazione dei tre carboni nelle medesime condizioni operative: HR = 20 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 900 °C, t<sub>ISO</sub> = 20 min.

Il rango del carbone, indice del contenuto di sostanze volatili, determina però il modo in cui queste vengono rilasciate. Osservando le figure sopra proposte, si può notare che i carboni più volatili subiscono la degradazione pirolitica a temperature inferiori, sia in termini d’inizio e fine dei fenomeni in gioco, sia di massimo della velocità di devolatilizzazione. Queste differenze sono dovute alla maggiore stabilità della matrice solida dei carboni di alto rango, e al minore contenuto di materia debolmente legata ad essa<sup>4, 5</sup>. Questi combustibili, infatti, hanno subito il fenomeno della carbonificazione per un periodo di tempo più lungo e sono quindi meno sensibili ad ulteriori trattamenti: basse percentuali di idrogeno e ossigeno ne sono dei chiari indicatori.

Per lo stesso motivo, la velocità di devolatilizzazione risulta inversamente proporzionale al rango, anche se in modo non semplicemente lineare con la percentuale di sostanze volatili. È probabilmente questa la causa per cui i massimi locali della velocità di pirolisi successivi a quello globale sono meno numerosi e meno accentuati nel caso dei carboni di rango inferiore; in questi casi anche l’innesco delle reazioni di alta temperatura (> 900 °C) ha delle

conseguenze piuttosto blande: il carbone ha infatti già subito buona parte delle trasformazioni pirolitiche.

L'effetto dell'aumento della temperatura massima da 800 a 1000 °C è inevitabilmente quello di aumentare il grado di pirolisi raggiunto, confermando le tendenze già note (Yu *et al.*, 2007)<sup>8</sup>. Anche l'aumento della durata dell'isoterma finale sortisce un effetto simile, ma molto più blando.

Un'altra importante differenza tra i materiali esaminati risiede nella diversa influenza che la velocità di riscaldamento ha sulla quantità di residuo solido finale. La Figura 49 presenta in forma grafica i risultati delle prove in termini di solido prodotto, permettendo una visualizzazione immediata di quanto appena esposto.

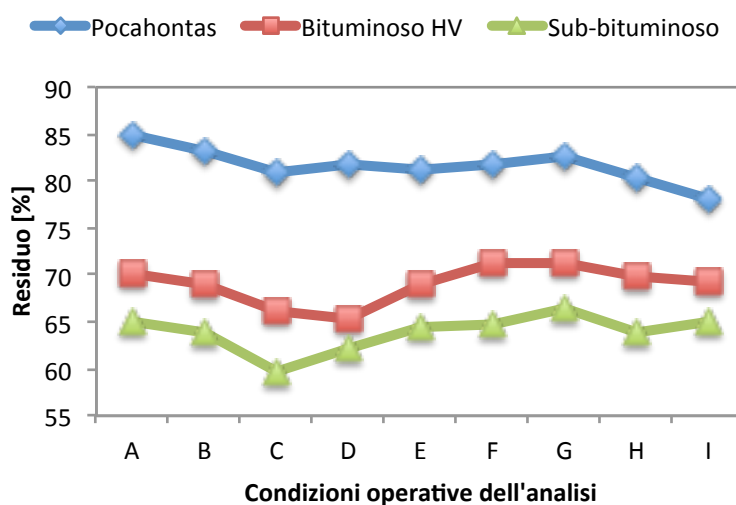


Figura 49 – Residui solidi medi dei carboni esaminati nelle prove sperimentali. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

Si può osservare che i materiali meno nobili, come il Bituminoso HV e il Sub-bituminoso, tendono a rilasciare più volatili se trattati a HR minori; viceversa carboni di alto rango, come il Pocahontas, presentano un comportamento opposto. Per interpretare questi dati è stata avanzata l'ipotesi secondo cui l'effetto delle reazioni di thermosetting esibito dai carboni di basso rango sia

significativamente maggiore ad alta velocità di riscaldamento. Questi fenomeni potrebbero infatti portare a diverse evoluzioni della loro macrostruttura, limitandone la capacità di rilascio di sostanze volatili (come descritto più in dettaglio nel Paragrafo 5.4.4).

## 5.6.2 Caratterizzazione del char

Per quanto concerne l'evoluzione della composizione elementare del solido, si notano comportamenti lievemente differenti tra le specie analizzate. Nel seguito si indicheranno percentuali massive su base daf.

Si nota innanzitutto che con l'aumentare della severità delle condizioni operative (alte  $T_{MAX}$  e  $t_{ISO}$ , basse HR) la frazione massiva di carbonio nei campioni di char aumenta pressoché monotonamente, come pure le relative perdite di peso. Raggiungendo contenuti superiori al 98%, si conferma il principale componente a rimanere in fase solida. Le perdite percentuali di questo elemento, inoltre, dipendono fortemente dal rango del carbone esaminato: si passa dal 9 ÷ 16% del Pocahontas, al 20 ÷ 25% del Bituminoso HV, fino al 24 ÷ 32% del Sub-bituminoso.

Il contenuto di idrogeno, che inizialmente si aggirava tra il 4 e il 6%, si riduce a meno dell'1,3% in tutte le prove, a dimostrarne l'elevata volatilizzazione. Di nuovo, la severità delle condizioni operative e la volatilità del carbone ne incrementano la perdita. In questo caso si notano perdite percentuali ( $\Delta\omega_H$ ) comprese tra il 76 e il 94% per il Pocahontas, 83 ÷ 95% per il Bituminoso HV, 88 ÷ 100% per il Sub-bituminoso.

Nella maggior parte dei casi la percentuale di azoto tende ad aumentare lievemente: nonostante ne venga persa una certa quantità (fino a quasi il 30% della quota iniziale), la volatilizzazione di altri elementi è maggiore. L'entità del suo rilascio a 1000 °C è in genere superiore rispetto a quello a 800 °C: a seconda

del tipo di carbone, tuttavia, gli effetti della velocità di riscaldamento possono essere differenti, analogamente a quanto osservato circa la volatilità totale.

Anche parte dello zolfo viene persa durante la pirolisi. Il suo contenuto, già originariamente basso in tutti i carboni, subisce perdite differenti a seconda del materiale scelto. Il carbone Bituminoso HV, con un contenuto iniziale pari allo 0,9%, va riducendosi del 60 ÷ 70% in tutte le prove; il Pocahontas, partendo dallo 0,69%, subisce perdite che vanno dal 40 al 100%; infine il carbone Sub-bituminoso, che ne contiene inizialmente solo lo 0,22%, non perde mai più del 50%, spesso meno del 35%.

L'ossigeno, infine, è l'elemento il cui rilascio è più significativo: il suo contenuto nel char è quasi sempre nullo, tranne che in rari casi (mai a ridotta HR).

La tendenza di carbonio e azoto ad essere rilasciati in quantità minore rispetto alle perdite di massa totali, come pure quella opposta di ossigeno e idrogeno, confermano varie osservazioni sperimentali disponibili in letteratura<sup>28, 29, 30</sup>.

## Capitolo 6: Confronto tra prove sperimentali e modello cinetico

Una volta terminato il lavoro di raccolta dei dati sperimentali è stato possibile iniziare la seconda parte del lavoro di tesi: il confronto tra il comportamento dei carboni riscontrato in laboratorio e quello previsto con il modello descritto nel Capitolo 4. Utilizzando il programma DSMOKEBio sono state simulate tutte le prove eseguite e per valutarne l'efficacia sono stati confrontati i tracciati termogravimetrici ( $w$  e  $dw/dt$ ), nonché la composizione elementare dei residui solidi stimata alla fine di ogni trattamento.

### 6.1 Simulazioni relative al carbone Pocahontas

Per quanto concerne il carbone Pocahontas, il modello produce risultati sempre piuttosto accurati, sia in termini di residuo solido sia di composizione elementare del char prodotto. La Tabella 10 riassume i dati delle simulazioni, la Tabella 11 riporta invece i risultati sperimentali.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	O [% daf]
A	80,80	97,81	2,19	0,00
B	80,66	97,99	2,01	0,00
C	79,12	100,00	0,00	0,00
D	79,12	100,00	0,00	0,00
E	77,64	99,56	0,45	0,00
F	77,62	97,75	2,24	0,01
G	77,49	97,93	2,07	0,00
H	75,97	99,99	0,01	0,00
I	75,97	100,00	0,00	0,00

Tabella 10 – Previsioni del modello riguardo al carbone Pocahontas, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.



Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	O [% daf]
A	84,87	98,96	1,04	0,00
B	83,33	99,11	0,89	0,00
C	80,88	99,57	0,43	0,00
D	81,70	99,64	0,36	0,00
E	81,25	97,69	0,56	1,75
F	81,83	98,70	1,30	0,00
G	82,70	98,69	0,89	0,42
H	80,38	99,52	0,48	0,00
I	78,11	99,19	0,33	0,48

Tabella 11 – Risultati sperimentali relativi al carbone Pocahontas, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare (su base daf e priva di azoto e zolfo). Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

### 6.1.1 Analisi dei tracciati termogravimetrici

Osservando la Figura 50 si nota che il profilo della velocità di devolatilizzazione viene adeguatamente approssimato. I fenomeni pirolitici stimati però iniziano e finiscono più presto di quanto avvenga realmente. Il programma, inoltre, prevede un massimo di  $dw/dt$  eccessivamente alto, situato tra i 400 e i 500 °C, seguito da un altro massimo locale; questi sono sempre centrati sul picco osservato sperimentalmente. L'eventuale risalita della velocità di pirolisi presentata al di sopra dei 900 °C viene predetta in modo corretto. Di conseguenza, il modello produce tracciati termogravimetrici sempre simili a quelli misurati nella parte iniziale e finale dei trattamenti, discostandosene lievemente nella zona centrale (Figura 51 e Figura 52). I tracciati simulati relativi alle prove condotte a 20 °C/min, intermedi tra quelli di analisi condotte a bassa velocità di riscaldamento e quelle opposte, risultano più vicini alle seconde.

Come risultato finale il modello tende a sottostimare leggermente la quantità di residuo solido prodotto al termine delle prove. Confrontando le previsioni teoriche elencate in Tabella 10 con i dati sperimentali riportati in Tabella 11, si

ricava che lo scarto fra i valori predetti e misurati è sempre inferiore al 5,5% (in termini assoluti).

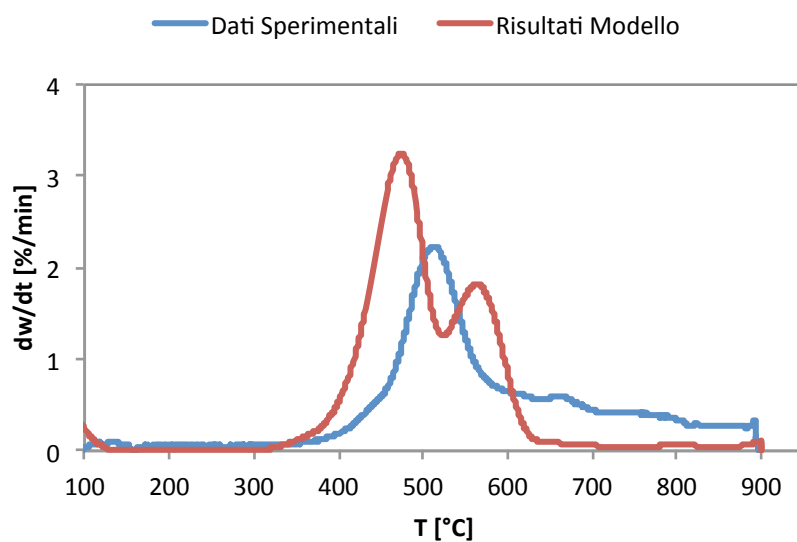


Figura 50 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Pocahontas, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 20 °C/min,  $T_{MAX}$  = 900 °C,  $t_{ISO}$  = 20 min).

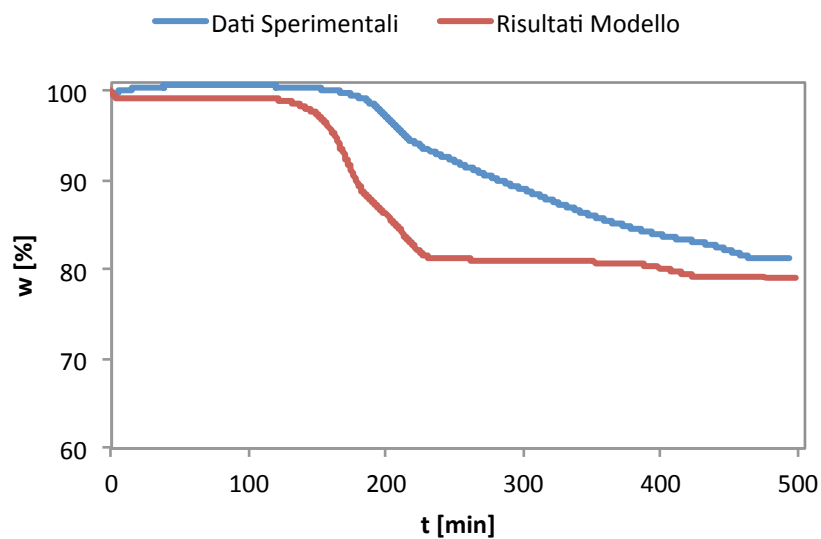


Figura 51 – Traccianti termogravimetrici del carbone Pocahontas, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 2 °C/min,  $T_{MAX}$  = 1000 °C,  $t_{ISO}$  = 30 min).

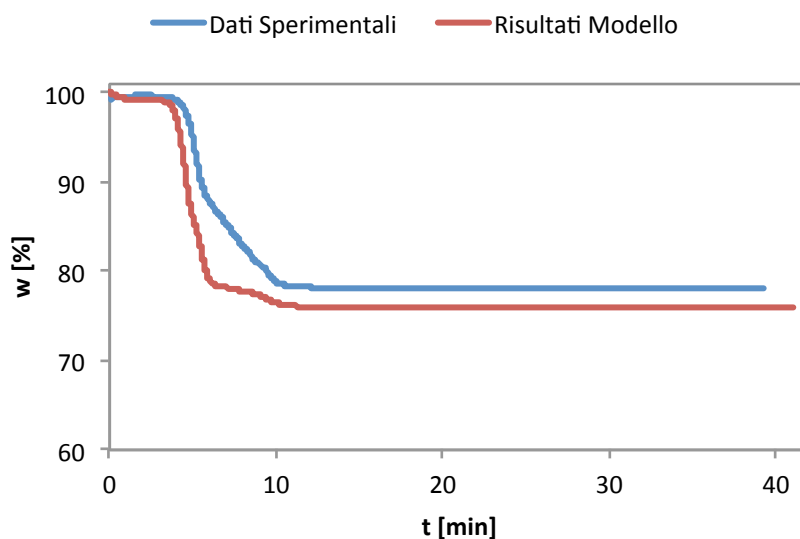


Figura 52 – Tracciati termogravimetrici del carbone Pocahontas, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 100 °C/min,  $T_{MAX}$  = 1000 °C,  $t_{ISO}$  = 30 min).

Si può notare che i grafici prodotti dal modello diventano più accurati col crescere della velocità di riscaldamento; fenomeno questo probabilmente dovuto alle condizioni operative delle analisi utilizzate per il suo sviluppo e la successiva convalida: era infatti stato esaminato un campo di velocità di riscaldamento compreso tra 30 °C/min e 10<sup>5</sup> °C/s<sup>6, 11</sup>. Concentrando l'analisi sul residuo prodotto, comunque, si nota che le previsioni sono solitamente più precise a basse velocità di riscaldamento, come conseguenza globale dei fenomeni stimati.

### 6.1.2 Analisi dell'influenza di variazioni di $T_{MAX}$ , $t_{ISO}$ e HR

Un ulteriore confronto può essere fatto analizzando l'influenza dei singoli parametri operativi ( $T_{MAX}$ ,  $t_{ISO}$ , HR) sulla quantità di char stimata; si rimanda alle Tabella 10 e Tabella 11 per i dati completi.

L'effetto dell'aumento della temperatura massima da 800 a 1000 °C è stato molto ben compreso. Utilizzando la stessa equazione presentata nel Paragrafo 3.2.2 (1), è possibile calcolare la differenza relativa nella massa solida prodotta associata a

questa variazione: si riscontrano valori teorici di  $\Delta w$  prossimi all'1,6%, contro il  $2,8 \div 3\%$  dei dati sperimentali.

L'influenza della durata dell'isoterma nel modello diventa pressoché nulla: in quasi tutti i casi simulati, infatti, i fenomeni pirolitici vengono considerati sostanzialmente conclusi poco dopo il raggiungimento della temperatura finale. Nelle sole prove portate a 800 °C si ha una minima diminuzione del residuo solido, comunque al di sotto dello 0,15%.

Nel caso del carbone Pocahontas anche l'effetto della velocità di riscaldamento è stato interpretato in maniera adeguata. Fissate le altre condizioni operative, aumenti di HR da 2 a 100 °C/min comportano diminuzioni del residuo solido prossime al 3%, contro il 2% circa dei dati di laboratorio.

### **6.1.3 Caratterizzazione del char**

L'ultimo confronto da fare riguarda la stima della composizione elementare del char prodotto. Gli andamenti delle frazioni massive di C, H e O sono riprodotti in modo adeguato, come evidente osservando le Tabella 10 e Tabella 11.

Il contenuto di carbonio viene leggermente sottostimato nel caso di prove a 800 °C e sovrastimato a 900 e 1000 °C. Dato che il contenuto di ossigeno è sempre prossimo allo zero anche secondo il modello, l'errore commesso sull'idrogeno rimasto in fase solida avrà un andamento opposto.

## 6.2 Simulazioni relative al carbone Bituminoso HV

La Tabella 12 riassume i risultati del modello relativi al carbone Bituminoso HV; la Tabella 13 presenta i dati sperimentali di confronto.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	O [% daf]
A	72,78	96,88	3,12	0,00
B	72,62	97,11	2,89	0,00
C	70,72	100,00	0,00	0,00
D	70,72	100,00	0,00	0,00
E	66,12	99,33	0,67	0,00
F	64,09	96,75	3,22	0,00
G	63,92	97,01	2,99	0,00
H	62,22	99,99	0,01	0,00
I	62,22	100,00	0,00	0,00

Tabella 12 – Previsioni del modello riguardo al carbone Bituminoso HV, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	O [% daf]
A	70,08	98,92	1,08	0,00
B	68,99	99,14	0,86	0,00
C	66,28	99,55	0,45	0,00
D	65,33	99,54	0,46	0,00
E	69,07	99,42	0,58	0,00
F	71,41	97,39	1,22	1,39
G	71,22	96,95	0,97	2,08
H	69,90	99,52	0,48	0,00
I	69,24	99,60	0,40	0,00

Tabella 13 – Risultati sperimentali relativi al carbone Bituminoso HV, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare (su base daf e priva di azoto e zolfo). Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

## 6.2.1 Analisi dei tracciati termogravimetrici

Come si può notare analizzando i dati riportati nelle Tabella 12 e Tabella 13, il modello approssima sempre in modo accettabile il comportamento del carbone Bituminoso HV; le sue stime, però, si scostano dalle evidenze sperimentali in maniera differente a seconda delle condizioni operative simulate. Il residuo solido viene infatti sottostimato di circa il 7% in tutte le prove veloci (100 °C/min) e sovrastimato del 2,5 ÷ 5,5% nelle prove lente (2 °C/min), avvicinandosi notevolmente a 20 °C/min.

Osservando il profilo della velocità di devolatilizzazione a 100 °C/min (Figura 53) si nota che questa è molto ben approssimata, ma sovrastimata in prossimità del massimo centrale. Come conseguenza, il tracciato termogravimetrico risulta simile a quello reale, ma portato verso un residuo finale troppo basso (Figura 54).

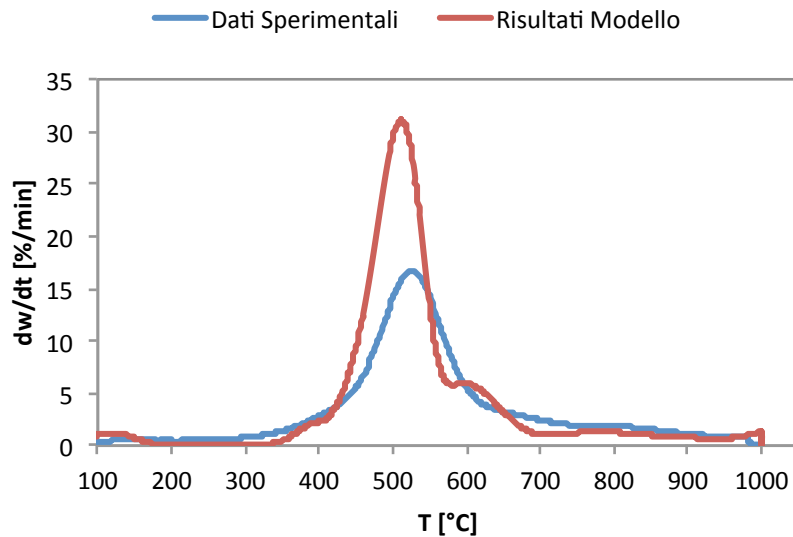


Figura 53 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Bituminoso HV, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 100 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

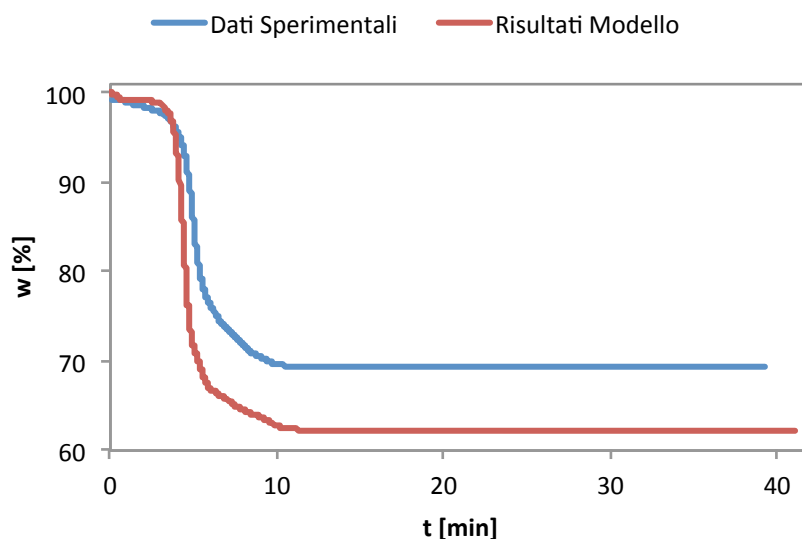


Figura 54 – Tracciati termogravimetrici del carbone Bituminoso HV, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 100 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

Le simulazioni caratterizzate da HR = 2 °C/min, invece, sono qualitativamente più distanti dalle misure sperimentali (Figura 55 e Figura 56). La velocità di devolatilizzazione raggiunge un massimo superiore a quello misurato, collocato in prossimità di temperature inferiori; errore però compensato dalla successiva diminuzione di dw/dt, che si stabilizza su valori quasi nulli già a circa 600 °C. L'effetto complessivo di questo processo è che il residuo solido previsto è leggermente più abbondante di quello ottenuto dalle prove sperimentali.

Le prove condotte a 20 °C/min hanno ovviamente un comportamento intermedio tra le altre due velocità di riscaldamento, ma presentano comportamenti più confrontabili con quelli delle prove più veloci. La quantità di char viene sottostimata del 3% circa.

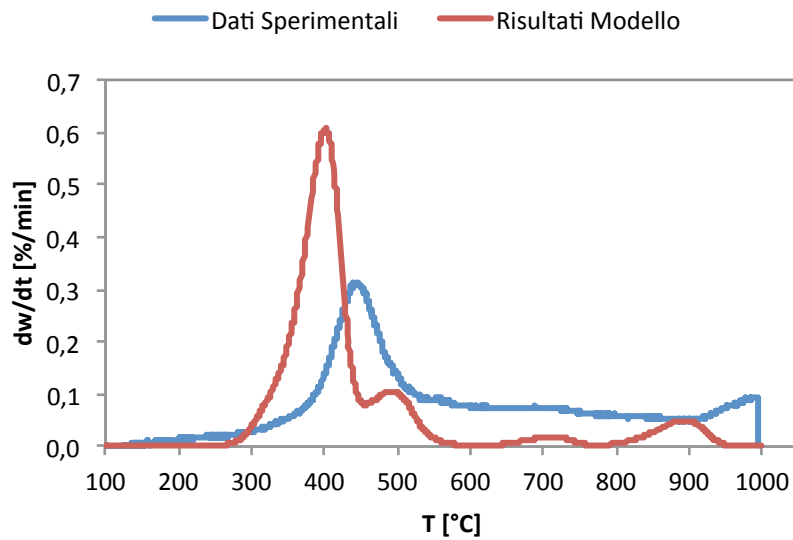


Figura 55 - Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Bituminoso HV, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 2 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

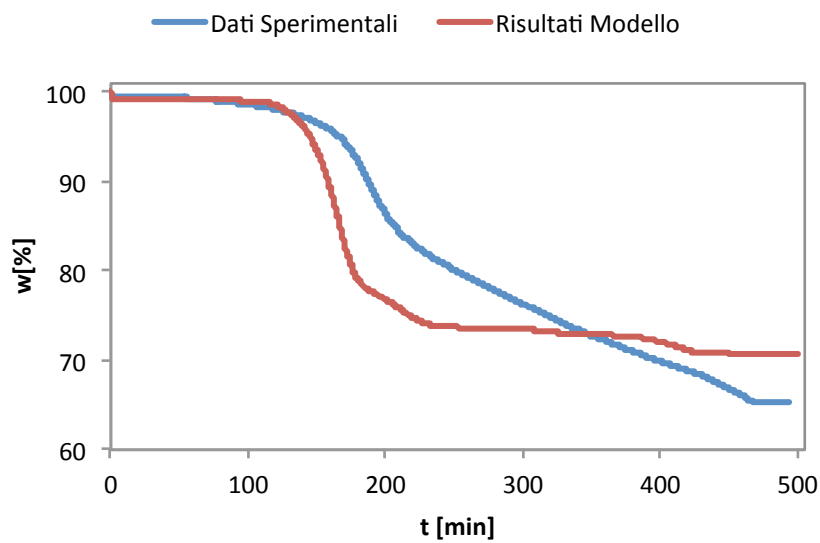


Figura 56 - Tracciati termogravimetrici del carbone Bituminoso HV, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 2 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

## 6.2.2 Analisi dell'influenza di variazioni di T<sub>MAX</sub>, t<sub>ISO</sub> e HR

L'analisi dell'influenza esercitata sul residuo solido da variazioni individuali delle variabili operative (temperatura massima, durata dell'isoterma e velocità di



riscaldamento) fornisce ulteriori dettagli sull'efficacia del modello cinetico utilizzato. Si rimanda alle Tabella 12 e Tabella 13 per i dati dettagliati.

Come per il carbone Pocahontas, anche per il Bituminoso HV l'effetto dell'aumento della temperatura massima da 800 a 1000 °C è simulato in modo soddisfacente. Utilizzando l'equazione (1) (Paragrafo 3.2.2), si ricavano valori stimati di  $\Delta w$  pari a  $1,8 \div 2\%$ : valori questi praticamente identici a quelli sperimentali nel caso in cui  $HR = 100$  °C/min, leggermente sottostimati nel caso di  $HR = 2$  °C/min (in cui si osserva  $\Delta w = 3,7\%$ ).

L'influenza della durata dell'isoterma nel modello è quasi nulla, anche se si nota che la massa solida alla fine della simulazione a 20 °C/min sta ancora diminuendo.

Nel caso del carbone Bituminoso HV, invece, l'effetto della velocità di riscaldamento sembra essere frainteso. Come discusso nel Capitolo 5, l'aumento di HR da 2 a 100 °C/min comporta un aumento del peso del residuo prodotto per i carboni di rango medio-basso; il modello prevedrebbe invece un comportamento opposto, omologando il carbone Bituminoso HV ai materiali meno volatili.

### **6.2.3 Caratterizzazione del char**

La composizione elementare del char prodotto in pirolisi viene stimata accuratamente (Tabella 12 e Tabella 13). Come nel caso del carbone Pocahontas, la percentuale massiva di carbonio viene sottostimata a 800 °C e sovrastimata a 1000 °C e l'idrogeno presenta scostamenti invertiti; a 900 °C sia il contenuto di carbonio che d'idrogeno sono quasi identici a quelli misurati. Le previsioni risultano più accurate a 1000 °C rispetto che a 800 °C; gli scarti massimi individuati sono comunque del 2% circa.

### 6.3 Simulazioni relative al carbone Sub-bituminoso

Le ultime simulazioni da valutare sono quelle relative al carbone Sub-bituminoso: le Tabella 14 e Tabella 15 riportano i risultati ottenuti.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	O [% daf]
A	71,42	96,70	3,25	0,05
B	71,26	96,95	3,00	0,05
C	69,29	99,95	0,00	0,05
D	69,29	99,95	0,00	0,05
E	66,55	99,30	0,65	0,05
F	65,49	96,50	3,41	0,09
G	65,29	96,80	3,15	0,05
H	63,42	99,94	0,01	0,05
I	63,41	99,95	0,00	0,05

Tabella 14 – Previsioni del modello riguardo al carbone Sub-bituminoso, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare. Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

Codice della prova	Residuo [%]	C [% daf]	H [% daf]	O [% daf]
A	65,00	98,94	1,06	0,00
B	63,78	99,02	0,98	0,00
C	59,71	99,49	0,51	0,00
D	62,14	99,60	0,40	0,00
E	64,51	99,39	0,38	0,23
F	64,66	98,13	0,86	1,01
G	66,36	98,83	0,49	0,68
H	63,76	100,00	0,00	0,00
I	64,94	100,00	0,00	0,00

Tabella 15 – Risultati sperimentali relativi al carbone Sub-bituminoso, in termini di residuo solido prodotto in pirolisi e della relativa composizione elementare (su base daf e priva di azoto e zolfo). Per le condizioni operative delle analisi si rimanda alla simbologia riportata in Tabella 3.

Il confronto tra questi dati rivela l'elevata capacità predittiva raggiunta nelle simulazioni a 20 e 100 °C/min, purtroppo minore nelle prove a 2 °C/min.

### **6.3.1 Analisi dei tracciati termogravimetrici**

Il caso del carbone Sub-bituminoso presenta il migliore accordo riscontrato tra simulazioni ed esperimenti, quando condotti a velocità di riscaldamento medio-alte; allo stesso tempo, gli errori commessi a basse velocità di riscaldamento sono i più rilevanti tra le indagini compiute. Come già osservato precedentemente, l'affidabilità del modello risulta maggiore nel campo di condizioni operative testato durante il suo sviluppo e successiva convalida<sup>6, 11</sup>.

Analizzando i grafici relativi a prove veloci (Figura 57 e Figura 58), si nota che la velocità di devolatilizzazione stimata è quasi sovrapposta a quella osservata sperimentalmente, con piccole riserve: il massimo reale viene suddiviso in due massimi meno accentuati, di cui il primo alla stessa temperatura misurata. Quest'evoluzione della massa solida porta a tracciati termogravimetrici quasi identici.

Anche le prove operate a 20 °C/min sono decisamente buone, presentando profili di  $w$  e  $dw/dt$  simili a quelli misurati.

Per quanto riguarda le prove condotte alla minima velocità di riscaldamento, invece, si osservano tracciati della velocità di devolatilizzazione che differiscono in parte dai profili sperimentali. L'andamento di  $dw/dt$  appare più frastagliato (Figura 59): cresce velocemente, incontra due massimi distinti centrati su quello misurato e ritorna rapidamente su valori quasi nulli. Il tracciato termogravimetrico risultante, riportato in Figura 60, nella prima metà della prova anticipa solo leggermente i fenomeni pirolitici osservati, ma se ne discosta quando subisce l'eccessivo rallentamento sopra descritto.

In conclusione, il residuo solido predetto risulta sovrastimato nelle sole prove lente, mentre è molto vicino a quello reale in tutte le altre.

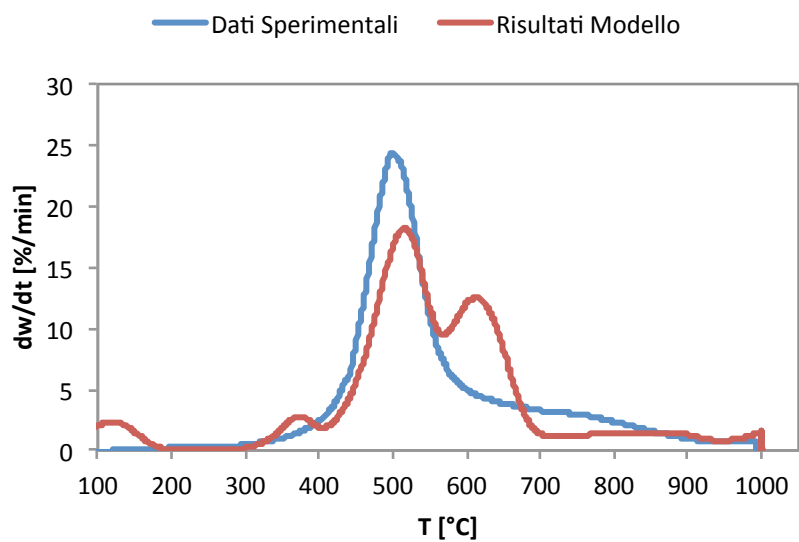


Figura 57 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Sub-bituminoso, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 100 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

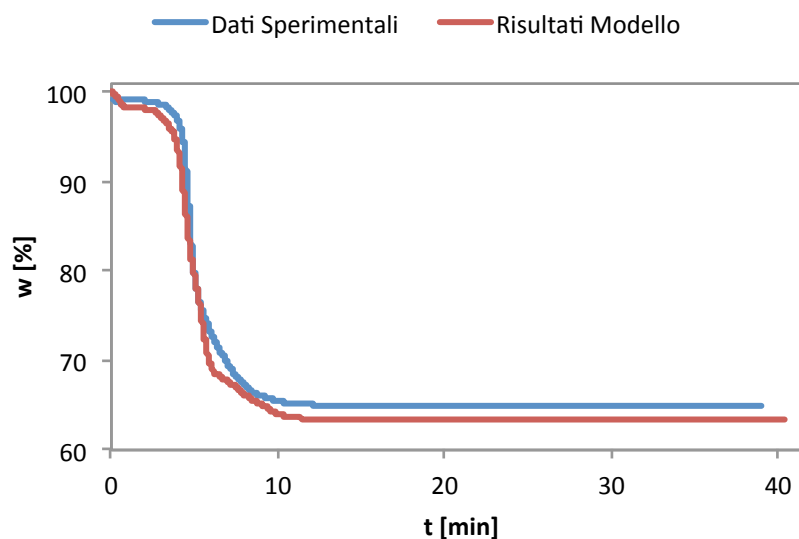


Figura 58 – Tracciati termogravimetrici del carbone Sub-bituminoso, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 100 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

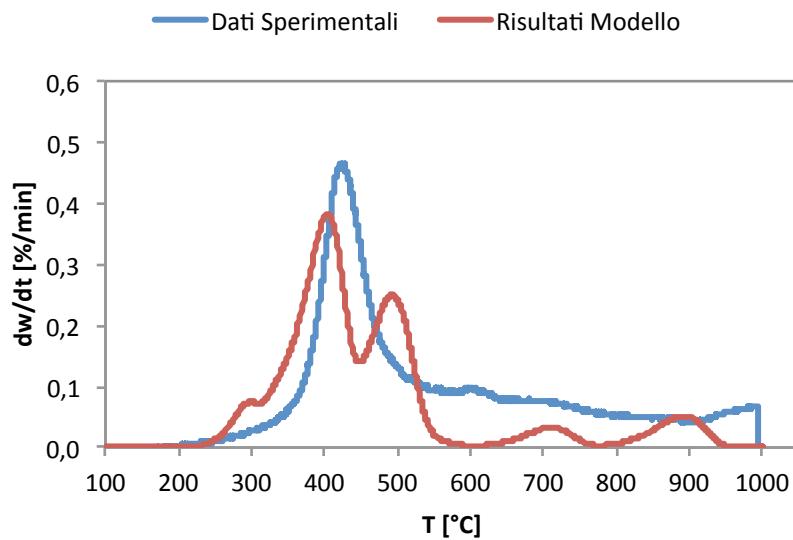


Figura 59 – Profili della velocità di devolatilizzazione del carbone Sub-bituminoso, misurata sperimentalmente e stimata dal modello (HR = 2 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

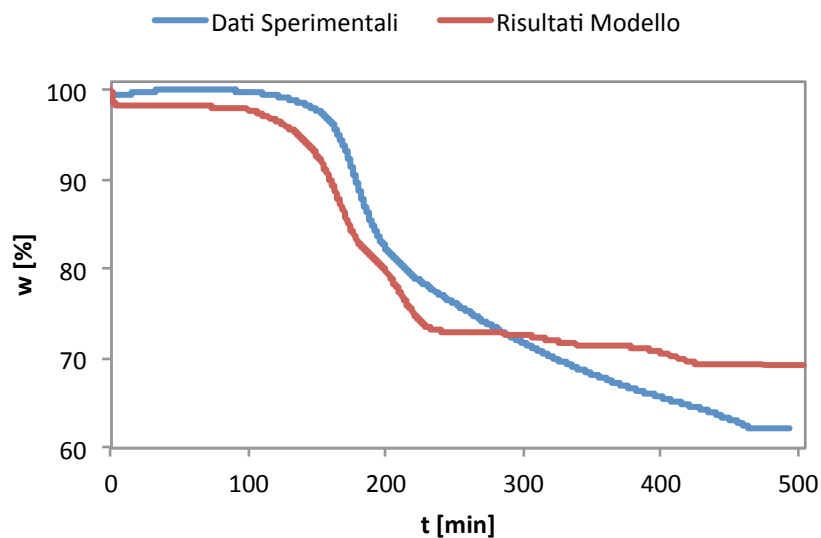


Figura 60 – Tracciati termogravimetrici del carbone Sub-bituminoso, misurato sperimentalmente e stimato dal modello (HR = 2 °C/min, T<sub>MAX</sub> = 1000 °C, t<sub>ISO</sub> = 30 min).

### 6.3.2 Analisi dell'influenza di variazioni di T<sub>MAX</sub>, t<sub>ISO</sub> e HR

Confrontando i dati riportati nelle Tabella 14 e Tabella 15, si può notare che il modello prevede una diminuzione della massa solida associata all'aumento di

$T_{MAX}$  da 800 a 1000 °C simile a quella misurata; leggermente minore se  $HR = 2$  °C/min, maggiore se  $HR = 100$  °C/min: si riscontrano valori teorici di  $\Delta w$  pari a circa il 2%, contro valori sperimentali rispettivamente del 3,5 e 1,2%.

Come nel caso del carbone Bituminoso HV, anche ora l'influenza della durata dell'isoterma è quasi trascurabile in tutte le prove, ad esclusione di quelle condotte a 20 °C/min.

Per quanto riguarda la velocità di riscaldamento valgono le stesse osservazioni fatte nel Paragrafo 6.2.2: nel caso di carboni di basso rango il modello inverte l'effetto della variazione di HR sulla quantità di solido ottenibile.

### **6.3.3 Caratterizzazione del char**

La capacità predittiva del modello nello stimare la composizione elementare del char prodotto in pirolisi è molto simile a quella osservata per il carbone Bituminoso HV. La percentuale massiva di carbonio viene sottostimata a 800 °C, mentre risulta prossima ai valori sperimentali a 900 e 1000 °C. Il modello prevede inoltre una quantità residua di ossigeno molto bassa ma non nulla in tutte le prove. La sua influenza sulla frazione di idrogeno è comunque minima, per cui questo elemento presenta variazioni dell'ordine di grandezza di quelle individuate per il carbonio, ma invertite. Lo scostamento massimo dai risultati misurati è comunque inferiore al 2,7%.

## 6.4 Riepilogo dei risultati

### 6.4.1 Stima della massa solida residua

Dal confronto tra le curve di devolatilizzazione sperimentali e simulate risulta evidente un buon accordo tra modello e misure sperimentali: gli andamenti della massa relativa nel tempo sono molto simili, anche se si osservano lievi difetti variabili con il tipo di carbone e le condizioni operative esaminate.

Come osservato nei paragrafi precedenti, il modello prevede velocità di devolatilizzazione mediamente maggiori di quelle sperimentali per i carboni Pocahontas e Bituminoso HV; stima inoltre che i fenomeni pirolitici abbiano inizio e termine a tempi (e quindi temperature) minori di quelli reali. Le simulazioni relative al carbone Sub-bituminoso, invece, riproducono tracciati molto simili agli originali, che da questi divergono nella seconda metà della prova nei soli casi alla minima velocità di riscaldamento.

Il modello in ogni caso effettua stime che sono in buon accordo con i dati sperimentali inerenti il residuo solido finale. Le simulazioni relative al carbone Pocahontas tendono a sottostimarli lievemente in tutte le prove. Per quanto riguarda il carbone Bituminoso HV, la quantità di char viene sovrastimata se  $HR = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , sottostimata in caso contrario. Il comportamento del carbone Sub-bituminoso, infine, viene molto ben interpretato alle velocità di riscaldamento più spinte, mentre lievemente frainteso se  $HR = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Osservando i risultati riassunti in Figura 61 si può notare come le differenze tra dati sperimentali e modellistici siano sempre inferiori al  $\pm 10\%$ .

Da questa figura risulta anche evidente che le simulazioni operate a  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sono sempre quelle più affidabili, con errori che si concentrano allontanandosi da questa velocità di riscaldamento. Come anticipato, questo fenomeno è

probabilmente dovuto alle condizioni operative simulate durante lo sviluppo del modello e la successiva convalida.

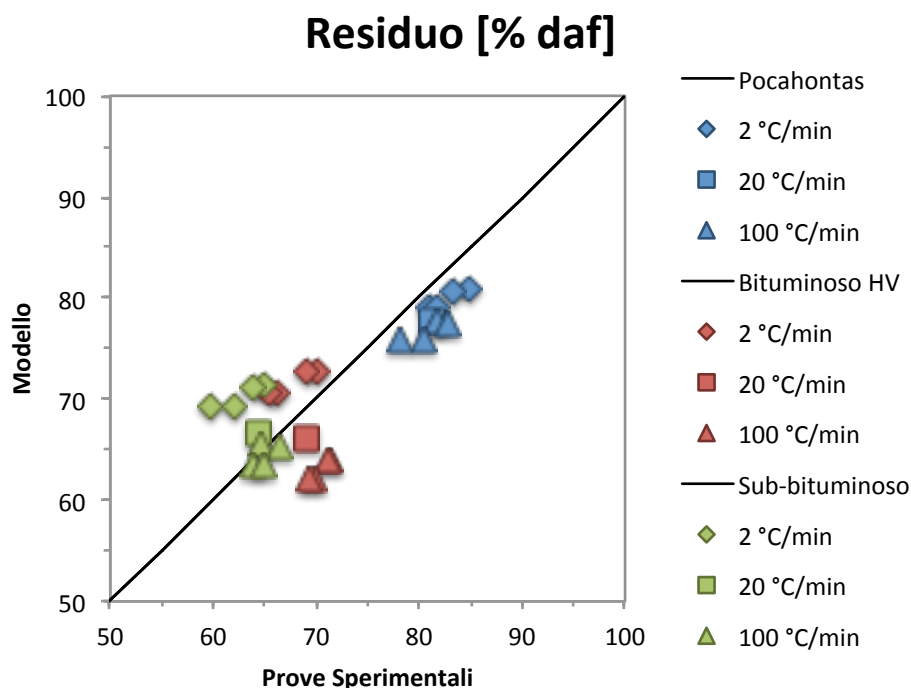


Figura 61 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentali, in termini di residuo solido finale.

La diminuzione della massa solida residua associata all'aumento della temperatura massima da 800 a 1000 °C è stata predetta abbastanza bene dal modello cinetico: gli errori commessi rispetto ai dati sperimentali sono sempre inferiori al  $\pm 1,8\%$ .

L'influenza della durata dell'isoterma nel modello diviene quasi nulla: i fenomeni pirolitici vengono considerati sostanzialmente conclusi prima dell'inizio dell'isoterma in tutti i casi simulati, con due sole eccezioni:

- nelle prove svolte a  $T_{MAX} = 800$  °C si ha una minima diminuzione del residuo solido, comunque al di sotto dello 0,2%;
- nel caso dei carboni più volatili (Bituminoso HV e Sub-bituminoso) trattati a 20 °C/min, il programma stima che la massa solida al termine della prova stia ancora diminuendo.



L'effetto della velocità di riscaldamento è stato invece solo parzialmente compreso. Il modello prevede infatti che a una diminuzione di HR corrisponda sempre un aumento del char residuo, ignorando il comportamento opposto presentato dai carboni più volatili e quindi omologandoli alle specie di alto rango. Questo errore porta a ipotizzare un punto debole del modello: alle reazioni di thermosetting, contemplate nel meccanismo cinetico utilizzato, potrebbe essere stato attribuito un peso eccessivo nelle condizioni di bassa HR; analogamente, ad elevate HR potrebbero non rivestire l'importanza che hanno realmente.

#### **6.4.2 Caratterizzazione del char**

L'ultimo confronto da fare riguarda la stima della composizione elementare del char prodotto.

Come osservato nei capitoli precedenti, le previsioni circa l'evoluzione delle tre specie considerate (carbonio, idrogeno e ossigeno) sono sempre buone. Coerentemente con le evidenze sperimentali presentate e con quanto riportato in letteratura (Gale et al., 1996, Fletcher et al., 1992, Smoot et al., 1984)<sup>28, 29, 30</sup>, il carbonio risulta l'elemento principe di cui si arricchisce il solido residuo, a scapito di perdite notevoli di idrogeno e quasi totali di ossigeno. Il contenuto di carbonio stimato è solo leggermente inferiore a quanto misurato nel caso di prove portate a 800 °C e superiore nelle prove a 1000 °C, finendo quasi per coincidere alla temperatura intermedia. Dato che viene persa la quasi totalità dell'ossigeno in tutte le condizioni indagate, gli errori relativi alla frazione di idrogeno avranno un andamento opposto. Bisogna notare che nel caso del carbone Sub-bituminoso queste stime sono ancora più vicine ai valori sperimentali per le prove in cui  $T_{MAX} = 1000$  °C. Le Figura 62 e Figura 63 illustrano quanto detto.

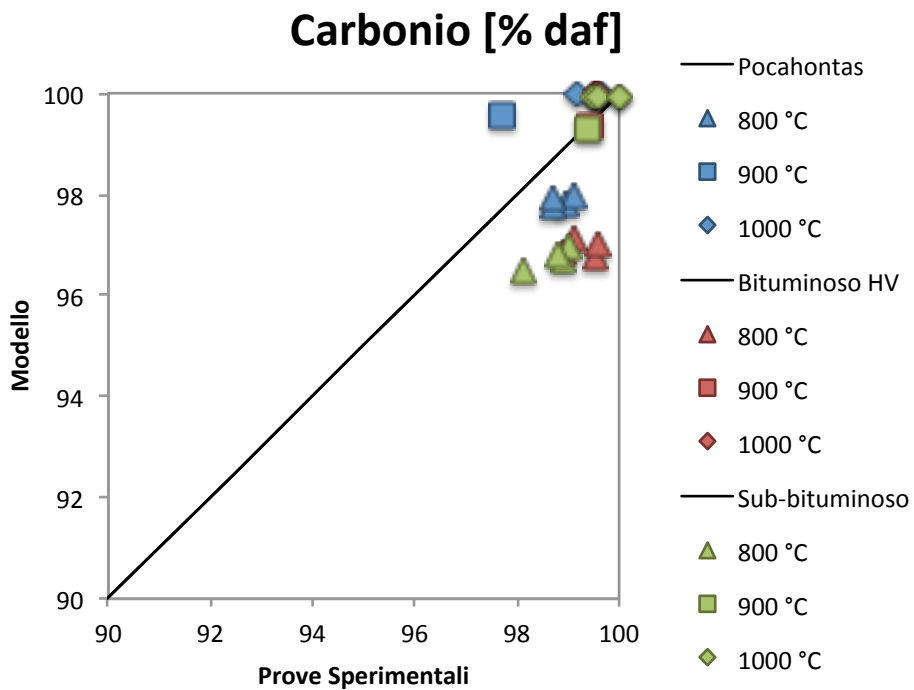


Figura 62 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentali, in termini di contenuto di carbonio nel residuo solido finale.

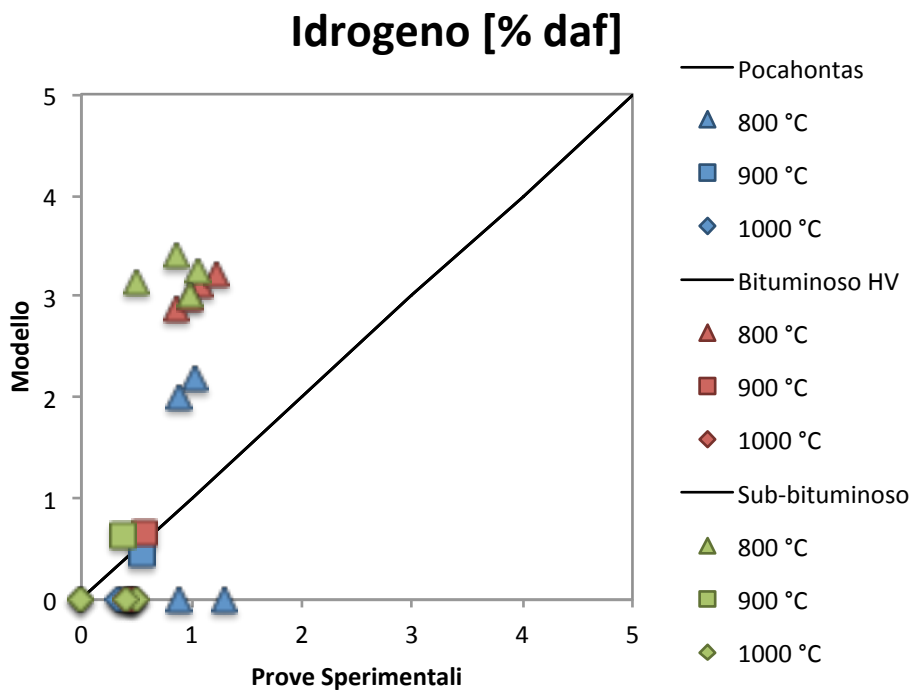


Figura 63 – Confronto tra le previsioni del modello e i risultati sperimentali, in termini di contenuto d'idrogeno nel residuo solido finale.

Come osservato per la stima del residuo totale, anche la caratterizzazione del char raggiunge la massima accuratezza operando a 20 °C/min, probabilmente a causa delle condizioni operative usate durante lo sviluppo del modello.

Vale la pena fare un'ultima osservazione. Dato che la composizione del solido risulta dalla valutazione sull'evoluzione della totalità degli pseudo-componenti considerati nel modello cinetico, le piccole incongruenze descritte avranno una controparte sulla stima delle sostanze volatilizzate durante la pirolisi. In prima approssimazione, si può ipotizzare che ad una sovrastima del contenuto di idrogeno nel char corrisponda una sottostima del rilascio di gas (ricchi di idrogeno) rispetto a quello di tar (contenenti più carbonio), e viceversa. Data l'entità degli scostamenti ottenuti, comunque, le previsioni sono soddisfacenti e il modello ha evidenziato una buona versatilità, riuscendo a trattare carboni con caratteristiche chimico-fisiche differenti e condizioni di prova sufficientemente varie.

## Capitolo 7: Conclusioni

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di compiere uno studio dettagliato dell'evoluzione di alcune specie di carbone in fase di pirolisi. In particolare sono state svolte analisi termogravimetriche su tre carboni differenti, seguite dalla caratterizzazione del char prodotto in termini di composizione elementare. La raccolta di questi dati ha permesso di effettuare una convalida del modello cinetico proposto da Sommariva *et al.* (2010)<sup>11</sup> e sul metodo di caratterizzazione del materiale che richiede.

Il programma di prove seguito ha permesso di considerare separatamente gli effetti di ciascun parametro caratteristico del processo di pirolisi, vale a dire velocità di riscaldamento (HR), massima temperatura raggiunta ( $T_{MAX}$ ) e durata dell'isoterma finale ( $t_{ISO}$ ), nonché caratteristiche della materia prima. È stata confermata la tendenza del carbone a pirolizzare maggiormente in prove caratterizzate da maggiori  $T_{MAX}$  (Yu *et al.*, 2007)<sup>8</sup> e  $t_{ISO}$ ; l'influenza di HR è risultata invece non scontata per carboni di rango medio-basso, evidenziando l'importanza dei fenomeni di sinterizzazione del char in formazione. Confermando i comportamenti tipici già osservati in letteratura, inoltre, le analisi volte alla caratterizzazione del char hanno quantificato le tendenze di carbonio e azoto ad essere rilasciati in proporzione minore rispetto ai volatili totali, come pure il comportamento opposto di ossigeno e idrogeno<sup>28, 29, 30</sup>.

Per quanto riguarda il confronto con il modello, è stata riscontrata una buona previsione dei risultati sperimentali. L'entità dei fenomeni di devolatizzazione e la relativa velocità sono state ben previste, nonostante alcune imperfezioni. Il buon accordo tra stime del modello e dati sperimentali per quanto riguarda la composizione elementare del char finale, inoltre, sembra indicare l'affidabilità del meccanismo cinetico proposto, anche in termini di specie volatili liberate. Le differenze massime sono state rilevate specialmente nelle simulazioni di prove a bassa velocità di riscaldamento, presumibilmente a causa delle diverse

condizioni operative considerate in passato per lo sviluppo del modello e la successiva convalida, che si limitano inferiormente a velocità di 30 °C/min<sup>6,11</sup>.

In conclusione, nonostante le notevoli semplicità di utilizzo, le alte velocità di calcolo e la quantità di informazioni necessarie per eseguire una simulazione, il modello esaminato consente una stima accurata dei fenomeni pirolitici per un'ampia varietà di materie prime e di condizioni operative.

## Appendice: Confronto tra esperimenti e modello

Nel seguito vengono riportati i tracciati termogravimetrici che raffigurano il confronto tra le prove sperimentali e le simulazioni modellistiche, relativi a tutti i carboni esaminati, limitati ai trattamenti con isoterma di 20 o 30 minuti. Nel caso delle prove condotte a 20 °C/min, per le quali sono disponibili più prove identiche, è riportata quella che dà il residuo intermedio.

La Tabella 16 riporta la legenda delle condizioni operative, valida per le Figura 64 – Figura 66.

	HR [°C/min]	T <sub>MAX</sub> [°C]	t <sub>ISO</sub> [min]
a)	2	800	30
b)	2	1000	30
c)	20	900	30
d)	100	800	30
e)	100	1000	30

Tabella 16 – Legenda delle condizioni operative, valida per le Figura 64 – Figura 66.

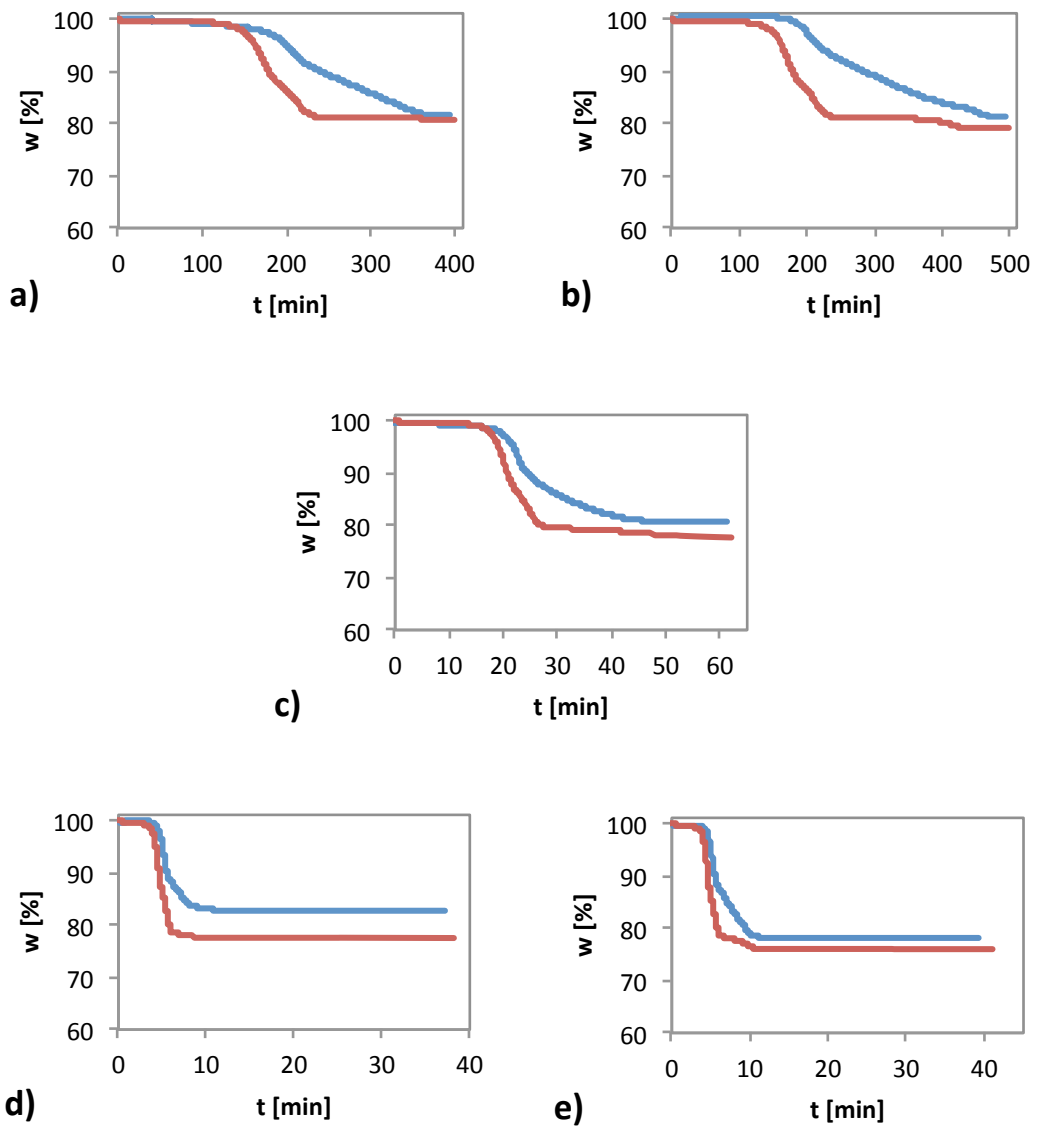


Figura 64 – Confronto fra i tracciati termogravimetrici sperimentali (in blu) e quelli stimati dal modello (in rosso) relativi al carbone Pocahontas. Per le condizioni operative si rimanda alla Tabella 16.

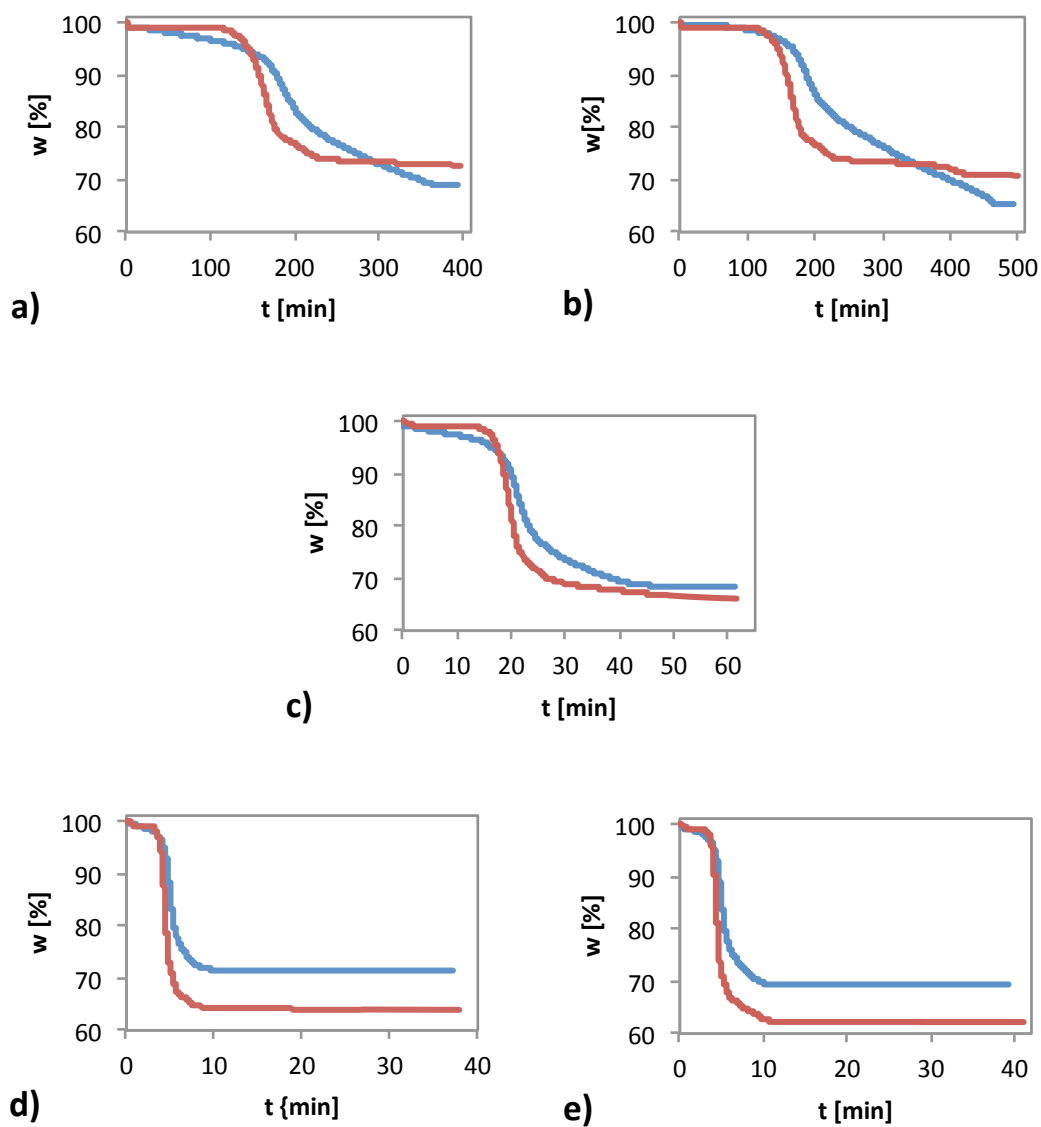


Figura 65 – Confronto fra i tracciati termogravimetrici sperimentali (in blu) e quelli stimati dal modello (in rosso) relativi al carbone Bituminoso HV. Per le condizioni operative si rimanda alla Tabella 16.



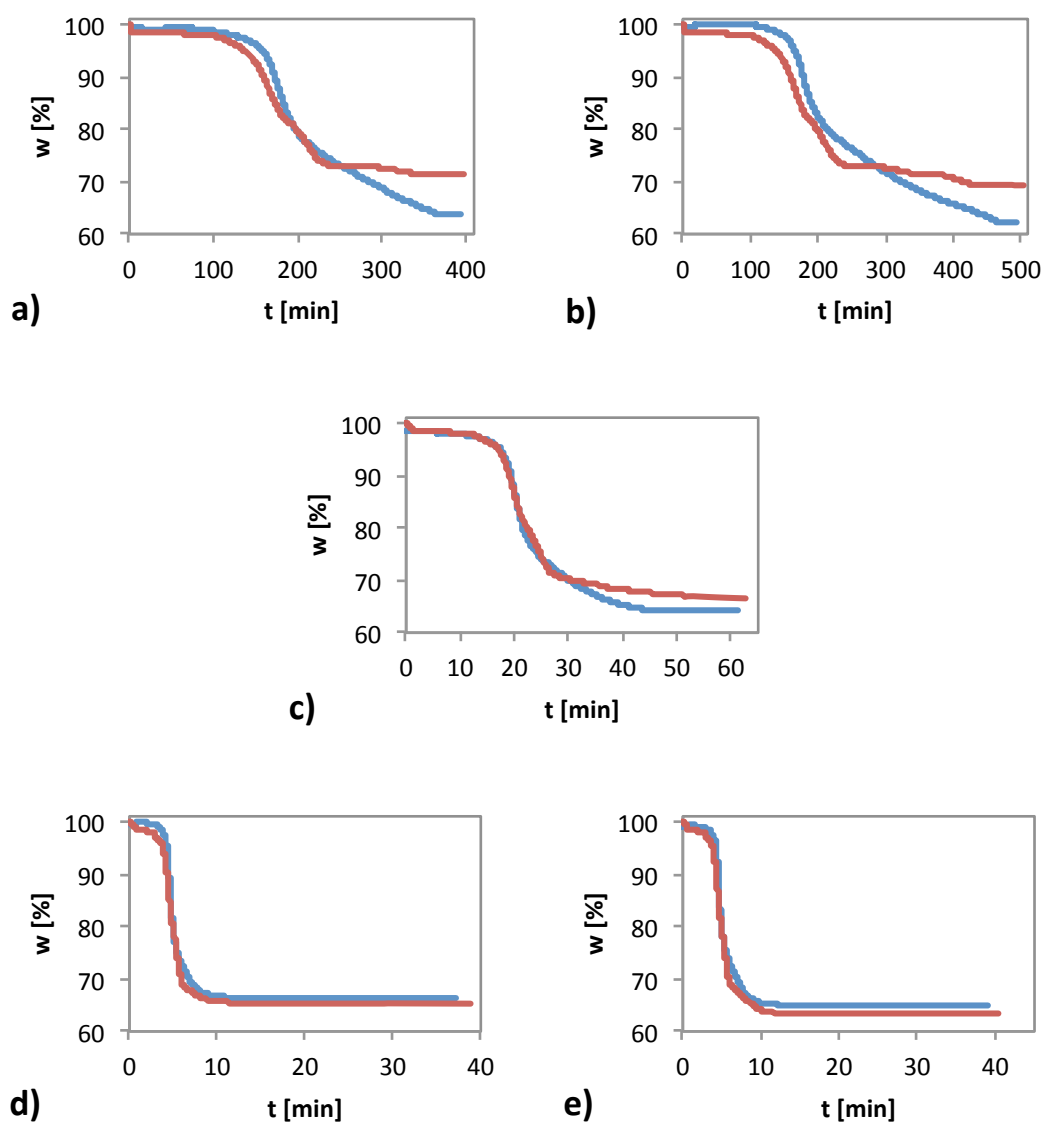


Figura 66 – Confronto fra i tracciati termogravimetrici sperimentali (in blu) e quelli stimati dal modello (in rosso) relativi al carbone Sub-bituminoso. Per le condizioni operative si rimanda alla Tabella 16.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> World Energy Council, *2010 Survey of Energy Resources*, London, 2010.
- <sup>2</sup> [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)
- <sup>3</sup> [www.worldcoal.org](http://www.worldcoal.org)
- <sup>4</sup> E. Ranzi, *Dispense del corso "Principi di Combustione"*, Politecnico di Milano, Milano, A.A. 2008-2009.
- <sup>5</sup> P.R. Solomon, D.G. Hamblen, R.M. Carangelo, M.A. Serio, G.V. Deshpande, *General model of coal devolatilization*, *Energy & Fuels*, **2**, 405 – 422, 1988.
- <sup>6</sup> T. Maffei, *Tesi di Laurea: Cinetica di devolatilizzazione del carbone*, Politecnico di Milano, Milano, A.A. 2007-2008.
- <sup>7</sup> <http://chemistry.anl.gov/carbon/coal-tutorial/index.html>
- <sup>8</sup> J. Yu, J.A. Lucas, T.F. Wall, *Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties*, *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**, 135 – 170, 2007.
- <sup>9</sup> <http://mccoy.lib.siu.edu/projects/crelling2/atlas/macerals/mactut.html>
- <sup>10</sup> D.W. van Krevelen, J. Schuyler, *Coal Science*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1957.
- <sup>11</sup> S. Sommariva, T. Maffei, G. Migliavacca, T. Faravelli, E. Ranzi, *A predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization*, *Fuel*, **89**, 318 – 328, 2010.
- <sup>12</sup> S.C. Saxena, *Devolatilization and combustion characteristics of coal particles*, *Progress in Energy and Combustion Science*, **16**, 55 – 94, 1990.
- <sup>13</sup> N. Berkowitz, *The Chemistry of Coal*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1985.
- <sup>14</sup> P.R. Solomon, M.A. Serio, E.M. Suuberg, *Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms*, *Progress in Energy and Combustion Science*, **18**, 133 – 220, 1992.
- <sup>15</sup> G.R. Gavalas, *Coal Pyrolysis*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1982.
- <sup>16</sup> G.J. Pitt, *Fuel*, **41**, 267, 1962.

- 
- <sup>17</sup> H. Kobayashi, *M. S. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (MA), 1992.
- <sup>18</sup> D.B. Anthony, J.B. Howard, H.C. Hottel, H.P. Meissner, in *15th Symposium (Int.) on Combustion*, Tokyo, 1974.
- <sup>19</sup> E.M. Suuberg, W.A. Peters, J.B. Howard, in *17th Symposium (Int.) on Combustion*, Leeds, 1978.
- <sup>20</sup> P.R. Solomon, D.G. Hamblen, R.M. Carangelo, M.A. Serio, G.V. Deshpande, *Models of tar formation during coal devolatilization*, *Combustion & Flame*, **71**, 137 – 146, 1988.
- <sup>21</sup> S. Niksa, A.R. Kerstein, *The distributed-energy chain model for rapid coal devolatilization kinetics. Part I: Formulation*, *Combustion & Flame*, **66**, 95 – 109, 1986.
- <sup>22</sup> S. Niksa, *The distributed-energy chain model for rapid coal devolatilization kinetics. Part II: Transient weight loss correlations*, *Combustion & Flame*, **66**, 111 - , 1986.
- <sup>23</sup> K.S. Vorres, *Users Handbook for the Argonne Premium Coal Sample Program*, Argonne National Laboratory, Argonne (IL), 1989.
- <sup>24</sup> S. Simoni, *Elaborato di Laurea in Ingegneria Chimica: Studio sperimentale della devolatilizzazione del carbone*, Politecnico di Milano, Milano, A.A. 2009-2010.
- <sup>25</sup> C. Ulloa, A.L. Gordon, X. García, *Distribution of activation energy model applied to the rapid pyrolysis of coal blends*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 465 – 483, 2004.
- <sup>26</sup> E. Biagini, F. Lippi, L. Petarca, L. Tognotti, *Devolatilization rate of biomasses and coal–biomass blends: an experimental investigation*, *Fuel*, **81**, 1041 – 1050, 2002.
- <sup>27</sup> P.R. Solomon, D.G. Hamblen, M.A. Serio, Z. Yu, S. Charpenay, *A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour*, *Fuel*, **72**, 469 – 488, 1993.
- <sup>28</sup> T.K. Gale, C.H. Bartholomew, T.H. Fletcher, *Effect of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars*, *Energy & Fuels*, **10**, 766 – 775, 1996.

- 
- <sup>29</sup> T.H. Fletcher, D.R. Hardesty, *Compilation of Sandia Coal Devolatilization Data Milestone Report. Sandia National Laboratories Report No. SAND92-8209*, Sandia National Laboratories, Livermore (CA), 1992.
- <sup>30</sup> L.D. Smoot, P.O. Hedman, P.J. Smith, *Pulverized-coal combustion research at Brigham Young University*, *Progress in Energy and Combustion Science*, **10**, 359 – 441, 1984.