

---

**ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITA’ DI BOLOGNA**  
**SCUOLA DI INGEGNERIA**  
**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

In

Fondamenti e Applicazioni dell’Ingegneria di Processo

**PROCESSO DI GASSIFICAZIONE “CHEMICAL  
LOOPING” DI BIOMASSA LIGNO-CELLULOSICA**

Tesi di Laurea di:  
Lucrezia Polchri  
Matr. 1007876

RELATORE  
Prof. Francesco Miccio  
CORRELATORI  
Ing. Annalisa Natali Murri  
Prof. Matteo Minelli

Anno accademico 2022-23

---

---

---

---

## Indice

ABSTRACT .....	8
<b>CAPITOLO 1 – ENERGIA DA BIOMASSA .....</b>	<b>12</b>
1.1. Transizione energetica .....	12
1.2. Panorama energetico italiano .....	14
1.3. Il ruolo delle biomasse in Italia .....	16
1.4. Cos'è la biomassa .....	18
1.4.1. Tipologie di biomasse .....	20
1.4.2. Proprietà chimiche e fisiche delle biomasse .....	21
<b>CAPITOLO 2 – PROCESSI DI CONVERSIONE IN ENERGIA DELLE BIOMASSE .....</b>	<b>26</b>
2.1. Processi di conversione in energia delle biomasse .....	26
2.1.1. Gassificazione: fondamenti e tecnologia .....	31
2.1.1.1. Funzionamento di un reattore di gassificazione .....	32
2.1.1.2. Tecnologie di gassificatori .....	36
2.1.1.3. Condizioni operative del processo di gassificazione .....	39
2.1.1.4. Caratteristiche dei prodotti di gassificazione .....	41
2.1.1.5. Sviluppi futuri del processo di gassificazione .....	41
<b>CAPITOLO 3 – FLUIDIZZAZIONE .....</b>	<b>43</b>
3.1. I regimi di fluidizzazione .....	45
3.2. Classificazione dei solidi granulari secondo Geldart .....	48
3.3. Velocità minima di fluidizzazione .....	50
3.4. Velocità terminale o di trascinamento .....	53
<b>CAPITOLO 4 – PROCESSO DI GASSIFICAZIONE ATTRAVERSO CHEMICAL LOOPING (CLG – Chemical Looping Gasification) .....</b>	<b>55</b>
4.1. Impianto da laboratorio CLG (a letto fluido) .....	55
4.1.1. Reattore .....	56
4.1.2. Flussimetri .....	57
4.1.2.1. Calibrazione MF1 .....	58
4.1.2.2. Calibrazione MF2 .....	59

---

---

4.1.2.3.	Calibrazione MF3 .....	60
4.1.3.	Analizzatore di gas .....	60
4.1.4.	Materiale del letto fluido .....	61
4.1.5.	Combustibile (char) .....	64

<b>CAPITOLO 5 - PROCESSO DI GASSIFICAZIONE ATTRAVERSO CHEMICAL LOOPING (CLG): risultati sperimentali.....</b>		<b>68</b>
5.1.	Curva di fluidizzazione .....	68
5.2.	Capacità di trasporto dell'oxygen carrier .....	71
5.3.	Test con CH1 atmosfera CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> a 945°C .....	75
5.4.	Test con CH1 atmosfera N <sub>2</sub> a 945°C .....	79
5.5.	Test con CH1 atmosfera N <sub>2</sub> a 900°C .....	81
5.6.	Test con BW atmosfera CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> a 945°C .....	83
5.7.	Riepilogo e commenti sui test condotti .....	85

<b>CAPITOLO 6 – PROGETTAZIONE DI IMPIANTO DA LABORATORIO IN CONTINUO .....</b>		<b>89</b>
6.1.	Studio preliminare in impianto stazionario a temperatura ambiente .....	91
6.1.1.	Misurazione delle perdite di carico e del flusso massico di solido .....	94
6.2.	Dimensionamento dell'impianto a caldo .....	98
6.2.1.	Dimensionamento del reattore di ossidazione .....	98
6.2.2.	Dimensionamento del reattore di gassificazione .....	100
6.2.3.	Dimensionamento del sifone .....	101
6.2.4.	Dimensionamento del ciclone separatore .....	102
6.2.5.	Disegni di progettazione dell'impianto a caldo .....	107

<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>111</b>
--------------------------	------------

<b>Bibliografia .....</b>	<b>113</b>
---------------------------	------------

---

## Indice delle figure

*Figura 1.1 Crescita globale delle quote di energia rinnovabile, 2017-2022 [1]*

*Figura 1.2 Previsione dell'evoluzione del mix elettrico italiano al 2050 [2]*

*Figura 1.3 Ciclo di energia della biomassa [3]*

*Figura 1.4 Esempi di biomasse [4]*

*Figura 2.1 Processi di conversione della biomassa*

*Figura 2.2 Rappresentazione di un gassificatore a letto fisso in controcorrente [5]*

*Figura 2.3 Schemi di reattori a letto fisso [6]*

*Figura 2.4 Schemi di reattori a letto fluido [6]*

*Figura 2.5 Schema di reattore a letto trascinato [6]*

*Figura 3.1 Schema di letto fluido bollente*

*Figura 3.2 Regimi di fluidizzazione [7]*

*Figura 3.3 Classificazione secondo Geldart dei solidi per condizione ambiente. La regione A' è un intervallo di proprietà per un catalizzatore FCC [7]*

*Figura 3.4 Curva di fluidizzazione*

*Figura 3.5 Grafico per il calcolo di  $ut$  [7]*

*Figura 4.1 Setup sperimentale per test CLG*

*Figura 4.2 Reattore chiuso e aperto*

*Figura 4.3 Flussimetri MF1, MF2, MF3*

*Figura 4.4 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF1 alimentato con  $CO_2$*

*Figura 4.5 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF1 alimentato con aria*

*Figura 4.6 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF2 alimentato con aria*

*Figura 4.7 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF3 alimentato con aria*

*Figura 4.8 Analizzatore di gas GEIT con schermo integrato e schermata su PC*

*Figura 4.9 A sinistra il composto denso, al centro gli stampi dentro il forno e a destra il geopolimero ottenuto*

*Figura 4.10 Macinazione e setacciatura di  $GpCuO$*

*Figura 4.11 Macinazione e setacciatura del char*

*Figura 4.12 Char grossolano*

*Figura 4.13 Cippato di faggio (chips)*

*Figura 4.14 Char 0.1-1mm*

*Figura 4.15 Immagini del cippato di faggio (a e b) e char (c e d) ottenute con microscopia ottica ad alta definizione a diversi ingrandimenti*

*Figura 5.1 Curva di fluidizzazione a freddo*

---

Figura 5.2 Curva di fluidizzazione a caldo

Figura 5.3 Stima termodinamica della reazione di riduzione/ossidazione dell'OC a base di CuO

Figura 5.4 Andamento dell'ossigeno per la valutazione del comportamento dell'OC durante le fasi di atmosfera inerte:  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  64 L/h e ossidante: aria 64 L/h a  $T = 945^\circ\text{C}$

Figura 5.5 Analisi termodinamica a  $T = 945^\circ\text{C}$  per portata di azoto crescente

Figura 5.6 Andamento delle frazioni molari di CO e  $\text{CO}_2$  da CHI sotto un'atmosfera inerte di  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  64 L/h a  $T = 945^\circ\text{C}$

Figura 5.7 Andamento delle frazioni molari di  $\text{O}_2$  da CHI sotto un'atmosfera inerte  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  64 L/h a  $T = 945^\circ\text{C}$

Figura 5.8 Vista dall'alto del reattore

Figura 5.9 Andamento delle frazioni molari di CO e  $\text{CO}_2$  da CHI in  $\text{N}_2$  a  $T = 945^\circ\text{C}$

Figura 5.10 Andamento delle frazioni molari di CO e  $\text{CO}_2$  da CHI in  $\text{N}_2$  a  $T = 900^\circ\text{C}$

Figura 5.11 Andamento delle frazioni molari di CO e  $\text{CO}_2$  da BW a  $T = 945^\circ\text{C}$

Figura 5.12 Andamento delle frazioni molari di  $\text{O}_2$  da BW a  $T = 945^\circ\text{C}$

Figura 5.13 Resa di CO in funzione della % $\text{CO}_2$  contenuta nella corrente gassosa di atmosfera riducente

Figura 6.1 Schema a blocchi dell'impianto dual bed

Figura 6.2 Volumetto di sabbia con altezza h

Figura 6.3 Immagini ottenute durante il funzionamento del letto fluido circolante a freddo

Figura 6.4 Variazione di Gs in funzione della velocità in colonna 1

Figura 6.5 Variazione di Gs in funzione della velocità in colonna 2

Figura 6.6 Ciclone separatore

Figura 6.7 Dimensioni del ciclone separatore

Figura 6.8 Effettivo numero di spirali Ns che il gas compie nel ciclone

Figura 6.9 Friction factor in funzione del numero di Reynolds (in scala logaritmica)

Figura 6.10 Tavole in sezione del reattore di gassificazione e ossidazione

Figura 6.11 Tavola in sezione del ciclone separatore

Figura 6.12 Tavola in sezione del sifone collegato ai supporti dei reattori

Figura 6.13 Disegno tridimensionale dell'impianto assemblato

---

## Indice delle tabelle

*Tabella 1.1 Caratterizzazione di diverse biomasse ligno-cellulosiche [8]*

*Tabella 1.2 Confronto tra combustibili fossili e biomasse*

*Tabella 1.3: Potere calorifico inferiore e % di umidità di alcune colture agricole [9]*

*Tabella 2.1 [6]*

*Tabella 3.1 Esempio velocità minima di fluidizzazione*

*Tabella 3.2 Esempio velocità di trascinamento*

*Tabella 4.1 Proprietà di GpCuO*

*Tabella 4.2 Analisi immediata ed elementare della biomassa*

*Tabella 4.3 Tipologie di combustibile*

*Tabella 5.1 Valori di portata, velocità superficiale e salto di pressione per la determinazione della curva di fluidizzazione a freddo*

*Tabella 5.2 Valori di portata, velocità superficiale e salto di pressione per la determinazione della curva di fluidizzazione a caldo*

*Tabella 5.3 Valori di ossigeno rilasciato, misurato e catturato durante le fasi di atmosfera riducente e ossidante*

*Tabella 5.4 Moli prodotte di CO, valore medio delle moli di CO prodotte e resa*

*Tabella 5.5 Moli prodotte di CO e resa*

*Tabella 5.6 Moli di CO<sub>2</sub> prodotte*

*Tabella 5.7 Moli prodotte di CO, valore medio delle moli di CO prodotte e resa*

*Tabella 5.8 Moli di CO<sub>2</sub> prodotte*

*Tabella 5.9 Grammi di carbonio non reagito*

*Tabella 5.10 Riepilogo dei risultati dei test eseguiti*

*Tabella 6.1 Dimensioni dei componenti dell'impianto a freddo*

*Tabella 6.2 Caratteristiche sabbia silicea*

*Tabella 6.3 Perdite di carico misurate in diverse condizioni di portata nelle colonne 1 e 2*

*Tabella 6.4 Misura del flusso di sabbia silicea in uscita dalla colonna 2*

*Tabella 6.5 Proprietà fisiche dell'aria*

*Tabella 6.6 Dati di progetto ciclone separatore*

*Tabella 6.7 Dimensionamento del ciclone separatore*

*Tabella 6.8 Dimensioni dei componenti dell'impianto a caldo*

---

## ABSTRACT

La biomassa è un importante combustibile naturale alternativo ai combustibili fossili ed esistono diverse modalità di sfruttamento del suo potenziale energetico. Tra queste si riporta la gassificazione, ovvero un processo con cui è possibile ricavare un gas sintetico (syngas) a partire da biomasse ligno-cellulosiche, quali legno, scarti e residui di origine vegetale. In particolari condizioni la gassificazione risulta essere più efficiente rispetto alla combustione per la produzione di energia primaria. La trasformazione del combustibile solido in forma gassosa rende possibile l'utilizzo in un più vasto campo di applicazioni, non solo energetiche ma anche per processi chimici (ad esempio sintesi del metanolo). La possibilità di ottenere un syngas a partire da queste risorse è legata al decorso delle reazioni chimiche che si sviluppano all'interno dei gassificatori e ai fenomeni di trasporto di calore e materia che sono sempre associati alle reazioni chimiche. Gli impianti per la gassificazione di biomasse ligno-cellulosiche devono essere progettati e ottimizzati attraverso una scrupolosa attività di studio e analisi teorica, sperimentale e progettuale al fine di ottenere il risultato voluto.

Il seguente lavoro di Tesi si pone l'obiettivo di studiare ed analizzare un impianto sperimentale di gassificazione "chemical looping" (CLG: Chemical Looping Gasification) per la produzione di syngas con alto contenuto di monossido di carbonio a partire da biomassa ligno-cellulosica (cippato di faggio). L'applicazione di tale processo permetterebbe di realizzare le reazioni di gassificazione per mezzo di portatori di ossigeno che sono in grado di trasferire ossigeno in camera di reazione, evitando pertanto l'utilizzo di ossigeno puro da distillazione frazionata dell'aria.

Nella parte iniziale del primo capitolo viene introdotto il panorama energetico mondiale e la transizione energetica in atto, mettendo in luce quali sono le problematiche connesse allo sfruttamento delle fonti fossili, all'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili, alla riduzione dell'inquinamento atmosferico e all'effetto serra. Inoltre, l'uso di biomasse riduce la dipendenza dai Paesi esportatori di combustibili fossili, contribuendo al raggiungimento degli obiettivi sulle quote rinnovabili. Nel seguito si è descritto anche il panorama energetico italiano, per illustrare i progressi della nostra Nazione rispetto alla transizione energetica. L'Italia risulta essere un Paese importatore

---



---

di combustibili fossili (gas naturale e petrolio) e l'energia elettrica che viene prodotta all'interno del territorio è generata prevalentemente da fonti non rinnovabili. È quindi necessario ridurre significativamente l'utilizzo di energia fossile e aumentare quello di energia rinnovabile diversificando le fonti (solare, eolico, idroelettrico e biomasse).

Nella seconda parte del primo capitolo si classificano e analizzano nel dettaglio le biomasse, come possibile risorsa energetica per la generazione elettrica e termica. Nella definizione di biomassa rientrano numerose tipologie di sostanze tra loro eterogenee (legname, scarti forestali, residui agricoli, reflui zootecnici, alghe) e quindi anche le tecnologie ad esse correlate per la generazione di energia sono diverse.

Nel secondo capitolo sono stati introdotti i processi con i quali è possibile ottenere energia dai vari tipi di biomassa; questi sono divisi in due grandi categorie: processi termochimici e biochimici. Il primo gruppo è adatto a convertire materiali con buon contenuto energetico e umidità controllata (< 30%), come la legna e i suoi derivati, i residui del comparto agro-forestale e industriale o altri sottoprodotti; mentre per il secondo gruppo sono adatte biomasse che possono anche contenere azoto e zolfo e con elevato contenuto di acqua, come i reflui zootecnici, urbani e industriali o le colture acquatiche. In particolare la Tesi fa riferimento a un ben determinato processo termochimico che è la gassificazione, una conversione energetica del combustibile operata in difetto di ossigeno, intermedia tra la combustione, in cui avviene l'ossidazione totale, e la pirolisi, che si svolge in completa assenza di ossigeno. In seguito viene descritto il funzionamento di un reattore di gassificazione schematizzando in quattro stadi successivi e relative sezioni di impianto: essiccazione, pirolisi, ossidazione parziale e deposito e rimozione delle ceneri. Tuttavia, la separazione di tali zone in un impianto reale non è così netta ma possono tra loro sovrapporsi. In particolare, per la terza zona del reattore dove avviene l'ossidazione parziale, sono state riportate le reazioni fondamentali omogenee ed eterogenee che coinvolgono il combustibile e che, insieme alle condizioni operative di processo, determinano le caratteristiche dei prodotti di gassificazione. Vengono introdotte anche le tre principali tipologie di reattori: a letto fisso o mobile; a letto fluido; a letto trascinato.

Nel terzo capitolo si introduce la teoria della fluidizzazione che fornisce i fondamenti per i fenomeni di interazione nei sistemi multifase; in questo caso si parla di sistemi gas/solido, quest'ultimo considerato sotto forma di particolato di piccole dimensioni. La fluidizzazione realizza un efficace contatto tra la fase solida dispersa, il gas disperdente e le superfici interne al reattore, in assenza di organi di movimento, consentendo un efficiente trasferimento di calore e una distribuzione di temperatura uniforme. Questo sistema, quindi, rappresenta un ambiente idoneo per

---

---

operare i processi di gassificazione, che talora richiedono calore dall'esterno. Nel seguito del capitolo vengono descritti: la velocità minima di fluidizzazione, la velocità terminale, i differenti regimi di fluidizzazione da letto bollente a letto trascinato e la classificazione di Geldart rispetto alla fluidizzazione, che raggruppa le polveri in quattro classi differenti.

Il quarto capitolo è dedicato alla tecnica sperimentale per lo studio del processo CLG attraverso la descrizione dei materiali (oxygen carrier e biomasse) preparati allo scopo, del gassificatore, della strumentazione, delle sostanze gassose alimentate e delle condizioni operative con cui si opera. In particolare, si fa riferimento ad un impianto da laboratorio costituito da un reattore in acciaio inox al cui interno è presente il letto fluido formato da un oxygen carrier a base di ossido di rame disperso in un geopolimero che, come già anticipato, è in grado di rilasciare ossigeno durante il processo al combustibile (cippato di faggio). Quest'ultimo è stato preventivamente devolatilizzato perché si è inteso studiare la gassificazione del residuo carbonioso, essendo poco reattivo. Le portate di gas vengono alimentate tramite dei flussimetri e il reattore viene portato in temperatura grazie ad un forno elettrico. Il syngas è analizzato in tempo reale da un analizzatore di gas in continuo.

Nel quinto capitolo vengono riportati tutti i risultati sperimentali ottenuti in diverse condizioni di funzionamento (temperatura, portate di gas, quantitativo e tipologia di combustibile) alimentando la biomassa in modo discontinuo. Si riporta un test preliminare di ottenimento della curva di fluidizzazione a freddo e a caldo per determinare sperimentalmente la velocità minima di fluidizzazione. Come altro test preliminare si è verificato il rilascio e cattura di O<sub>2</sub> da parte dell'oxygen carrier senza alimentazione di biomassa. Successivamente con alimentazione di miscela di CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> e biomassa, variando la frazione molare tra Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.0 e Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1.0 a 945°C, si è osservata una tendenza crescente e asintotica di resa in CO. L'analisi dei risultati ha dimostrato che la condizione di equilibrio termico per il sistema tra ossidazione parziale e reazione di Boudouard è assicurata alimentando CO<sub>2</sub> con frazione molare Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.21.

Il valore massimo di resa in CO è stato pari a  $65.9 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ , ottenuto a temperatura di 945°C con alimentazione di 0.5 g di char di granulometria 0.1-1 mm e in presenza di CO<sub>2</sub> (Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.45). In tali condizioni il picco di CO è pari a circa 13% vol.. Viceversa, l'utilizzo della biomassa tal quale (BW) ha dato luogo a un picco maggiore di CO pari a 22% vol., a causa del rapido rilascio dei volatili, ma con una resa più limitata in CO pari a  $7.2 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ .

Nel sesto capitolo si passa alla progettazione dell'impianto da laboratorio per lo sviluppo del processo CLG in condizioni stazionarie. L'impianto è stato pensato con una configurazione a letto fluido doppio stadio con circolazione del carrier tra il reattore di gassificazione, operato in modalità

---

---

letto fluido bollente e il reattore di rigenerazione, operato in modalità di trasporto pneumatico. A tal fine sono state ottenute le misure di perdite di carico e di flusso massico di solido in un impianto a freddo già disponibile, verificando il funzionamento fluidodinamico del sistema. Successivamente sono stati svolti i calcoli di bilancio di massa e di quantità di moto per i quattro singoli componenti (reattore di ossidazione, gassificazione, sifone e ciclone) dell'impianto ad alta temperatura. Infine sono state eseguite le tavole in sezione per la realizzazione meccanica dei quattro componenti, anche producendo un disegno tridimensionale dell'assemblato.

## CAPITOLO 1 – ENERGIA DA BIOMASSA

### 1.1. Transizione energetica

La necessità dei cambiamenti già in atto nel settore energetico è legata a tre motivi principali: l'esauribilità delle risorse fossili, la dipendenza da pochi paesi fornitori e il surriscaldamento globale dovuto al rilascio in atmosfera di composti climalteranti (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, ecc.), principalmente conseguenza dell'uso di combustibili fossili in processi industriali, agricoltura e trasporto di merci e persone.

L'Accordo di Parigi, siglato nel 2015 da numerosi stati a livello mondiale, prevede di diminuire entro il 2030 le emissioni inquinanti e climalteranti del 55% rispetto a quelle del 1990 e il loro azzeramento al 2050. Soprattutto per contenere l'aumento della temperatura media globale entro 1,5°C [10] [11].

L'utilizzo delle risorse fossili sarà possibile, quando strettamente necessario, attuando strategie di compensazione che portino ad emissioni nulle di CO<sub>2</sub> (anidride carbonica) e al limite, rimuovendo dagli effluenti industriali (post combustion capture) o dall'atmosfera il gas serra in eccesso (DAC Direct Air Capture), riuscendo così a riportare la stabilità climatica [12].

Un altro punto fondamentale è la sicurezza energetica, che si basa principalmente sulla diversificazione delle fonti. L'energia fossile viene in gran parte importata e, in alcuni casi, i paesi produttori potrebbero utilizzare questo modo per esercitare pressioni sui paesi importatori, creando tensioni internazionali e fenomeni speculativi. Ciò rende evidente la necessità di ridurre il nostro ricorso all'energia fossile e di aumentare l'uso di energia rinnovabile.

Recentemente, la crisi energetica scoppiata in seguito al conflitto tra Russia e Ucraina, ha reso evidenti gli svantaggi della dipendenza da pochi e grandi fornitori. Al contrario, affidarsi a fonti rinnovabili consente di differenziare le proprie fonti di approvvigionamento, nonché rendersi più autonomi, sfruttando le risorse eoliche e solari piuttosto che petrolio e gas naturale.

Il report annuale World Energy Outlook 2022 dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA International Energy Agency), ha fornito l'andamento del settore su scala globale e in particolare lo

---

stato della transizione alle fonti energetiche rinnovabili, evidenziando la vulnerabilità e l'insostenibilità dell'attuale modello energetico [1].

In tale direzione il piano europeo REPowerEU, si prefigge che entro il 2027 le fonti rinnovabili dovranno coprire il 54% del fabbisogno di energia nel settore elettrico, il 16% in quello dei trasporti e il 32% in quello del riscaldamento [13].

La Figura 1.1 riporta la crescita del settore dell'energia rinnovabile dal 2017 al 2022 dove le quote maggiori sono rappresentate dall'energia eolica e fotovoltaica (colore verde chiaro e scuro, giallo e arancione). Tuttavia si rileva un'apprezzabile quota di idroelettrico e di bioenergia a cui possono ricondursi le biomasse, che sono oggetto di studio nel presente lavoro di Tesi.

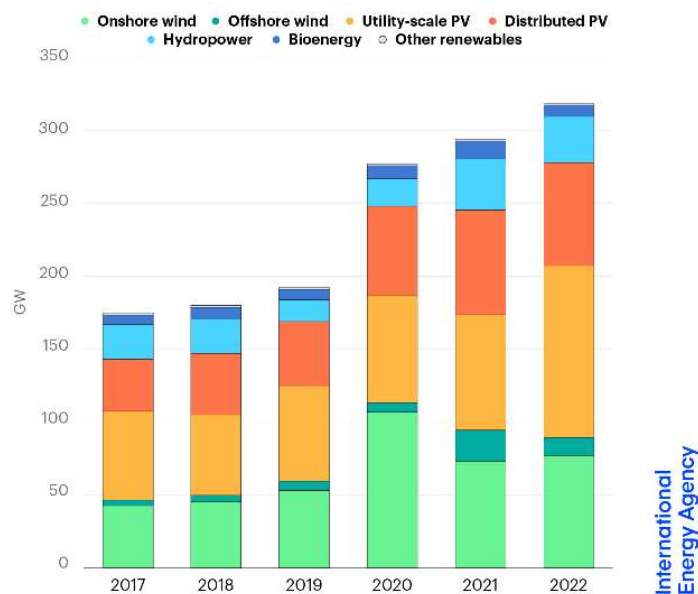


Figura 1.1 Crescita globale delle quote di energia rinnovabile, 2017-2022 [1]

---

## 1.2. Panorama energetico italiano

Stando a quanto emerso dalla Relazione Annuale del Ministero della Transizione Ecologia (MTE), che ha fornito i dati relativi all'anno 2021, il fabbisogno di energia elettrica italiana è stato soddisfatto per la maggior parte (90% circa) dalla produzione nazionale (circa 32 TWh), con la restante coperta dalle importazioni dirette di elettricità dall'estero. Tuttavia la produzione nazionale è principalmente basata sul termoelettrico a partire da combustibili fossili importati (principalmente gas naturale) che coprono circa 24 TWh del totale. Questo dato conferma la forte dipendenza del nostro Paese da fonti di approvvigionamento estere e la necessità di diversificare le fonti energetiche [14].

Anche il settore dei trasporti fa ancora ampio uso di frazioni petrolifere da raffinazione del greggio, largamente importato dall'estero e quindi di origine fossile.

Per questo motivo, in Italia è opportuno procedere verso una transizione energetica, in modo tale da ridurre significativamente l'utilizzo di energia fossile (petrolio e gas naturale) e di aumentare quello di energia rinnovabile.

Per ora le fonti energetiche rinnovabili ricoprono sui consumi finali lordi solo il 19% e hanno trovato diffusione nella produzione di energia elettrica, nella produzione termica e nel settore trasporti. Nel settore elettrico, è stato registrato un significativo calo della fonte idroelettrica che comunque rappresenta un'importante tecnologia di accumulo energetico e un sostenuto incremento per la fonte eolica che insieme alla fotovoltaica hanno raggiunto la copertura del 16%. Nel settore della produzione del calore i consumi di energia da rinnovabile sono aumentati del 5% rispetto al 2020, principalmente per il maggior impiego di biomasse solide (legna da ardere, pellet, ecc.), sebbene l'utilizzo di piccoli impianti domestici sia talora vietato da ordinanze locali per prevenire l'inquinamento atmosferico da particolato. Nel settore trasporti, infine, è stato registrato un incremento dell'immissione in rete di biocarburanti (biodiesel e biometano) rispetto all'anno precedente, pari al 15%.

La Figura 1.2 riporta le previsioni dal 2019, dell'evoluzione del mix elettrico italiano in TWh al 2050 dove la quota di maggior sviluppo è rappresentata dal solare (in giallo), seguita dall'eolico (in azzurro) e dall'idroelettrico (in blu). La quota di gas naturale è in netta diminuzione (in grigio) e si prevede l'annullamento della quota di carbon fossile già al 2030 (in marrone) e di altre fonti non

FER<sup>1</sup> (in arancione) al 2050. Si rileva inoltre un'apprezzabile quota di altre fonti energetiche FER (in verde) a cui possono ricondursi le biomasse [15].

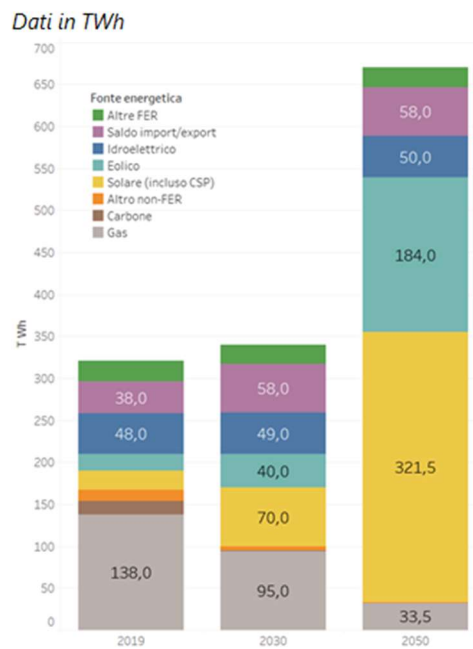


Figura 1.2 Previsione dell'evoluzione del mix elettrico italiano al 2050 [2]

In conclusione, a seguito di quanto sopra descritto e in relazione allo scenario italiano, il presente lavoro di Tesi, che si focalizza su trasformazioni avanzate della biomassa in prodotti energetici quali H<sub>2</sub> e CO tramite gassificazione in letto fluidizzato con approccio chemical looping, intende fornire una risposta, sebbene con studi di natura fondamentale, all'utilizzo efficiente della biomassa per la produzione di energia elettrica.

<sup>1</sup> FER = Fonti Energetiche Rinnovabili

### 1.3. Il ruolo delle biomasse in Italia

I fabbisogni energetici sempre maggiori hanno portato alla necessità di trovare fonti energetiche alternative e sostenibili alle tradizionali. In questo contesto, gli impianti a biomasse giocano un ruolo determinante perché risultano centrali per la produzione di energia pulita. Lo sfruttamento delle biomasse è un elemento chiave della cosiddetta energia verde e rappresenta una notevole risorsa per tutelare il benessere del nostro Pianeta [16].

In Italia da questo punto di vista, c'è un grande potenziale perché le caratteristiche del territorio ed il fatto che agricoltura, silvicoltura e zootecnia, siano molto diffuse, garantirebbe un approvvigionamento di biomasse costante. Assumendo una potenza installabile con biomasse nazionali pari a circa 2,00 GWe con produttività di almeno 400 ore/anno, si otterrebbe una produzione addizionale elettrica di 7,5 TWh e termica di 30 TWh. Tali nuove generazioni, rispetto al gas naturale, portano a minori emissioni di quasi 8 milioni di tonnellate/anno di CO<sub>2</sub> equivalente alla nuova installazione di 20 GWe di fotovoltaico con produttività significativamente inferiore [17].

È importante, inoltre, porre attenzione alle frazioni residuali dei rifiuti e scarti della vita quotidiana e della produzione agro-industriale e forestale. Questi scarti possono essere considerati come una “fonte energetica sfruttabile”. Molte filiere agro-alimentari producono grandi quantità di scarti, come ad esempio, bucce e semi di pomodoro da industria conserviera, bucce di agrumi da industria dei succhi, sansa di oliva e vinaccia esausta, da industria dell'olio e del vino rispettivamente, gusci di noci, mandorle, pinoli e nocciole da trasformazione di tali frutti in prodotti ad alto valore aggiunto [18].

La valorizzazione energetica delle biomasse attraverso tecnologie opportune permette di sottrarre allo smaltimento in discarica o alla pratica di abbruciamento decine di milioni di tonnellate di residui ogni anno, permettendo anche il risparmio sul mancato conferimento in discarica o il possibile danno ambientale dovuto al rilascio incontrollato di inquinanti in atmosfera. Oggi il ricorso alle biomasse copre meno del 10% (vedi Figura 1.2) del fabbisogno energetico nazionale totale (comprendente sia il settore elettrico che quello termico), questa percentuale è ancora bassa ma si prevede che nei prossimi anni possa aumentare, in accordo con gli impegni sul clima e la necessaria diversificazione degli approvvigionamenti energetici.



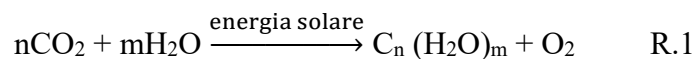
Lo sfruttamento energetico ottimale delle biomasse, in particolare quelle residuali, deve fronteggiare due principali ostacoli: la stagionalità della produzione, che vede picchi di disponibilità del prodotto in una finestra temporale limitata e i costi di trasporto, conservazione e lavorazione, legati alla bassa densità energetica della biomassa (vedere paragrafo successivo). Per tali motivi gli impianti a biomassa devono essere di piccola scala (< 10 MWe) e ipoteticamente anche trasportabili in modo tale da soddisfare richieste di trasformazione di residui disponibili in ambiti regionali diversificati, ad esempio tramite torrefazione.

## 1.4. Cos'è la biomassa

Ai sensi del Decreto Legislativo 29 dicembre 2003 n.387, con il termine “biomassa” deve intendersi “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”.

Il termine biomassa indica una sostanza organica derivante, direttamente o indirettamente, dalla attività fotosintetica delle piante. La biomassa può essere di origine vegetale o animale: la prima deriva direttamente dalla fotosintesi clorofilliana delle piante, la seconda indirettamente poiché la catena alimentare inizia dalle specie vegetali di cui gli animali si nutrono.

La fotosintesi clorofilliana è il processo biologico mediante il quale le piante e le alghe trasformano la luce solare, l’acqua e l’anidride carbonica in carboidrati ed ossigeno secondo la relazione:



Durante i processi di conversione energetica si estrae l’energia contenuta nei legami chimici delle molecole organiche ed il carbonio si lega all’ossigeno atmosferico per produrre anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), che potrà nuovamente dare origine al processo di fotosintesi.

Pertanto, la biomassa rappresenta una fonte di energia rinnovabile, perché il tempo di sfruttamento della biomassa è paragonabile a quello di rigenerazione, e le tecnologie ad essa correlate possono essere considerate tecnologie a zero emissioni di  $\text{CO}_2$ . Infatti, nella fase di utilizzo della biomassa a fini energetici, per esempio la combustione, la quantità di anidride carbonica rilasciata è teoricamente pari a quella assorbita dalle specie vegetali durante la loro crescita e quindi non vi è alcun contributo all'effetto serra (Figura 1.3).

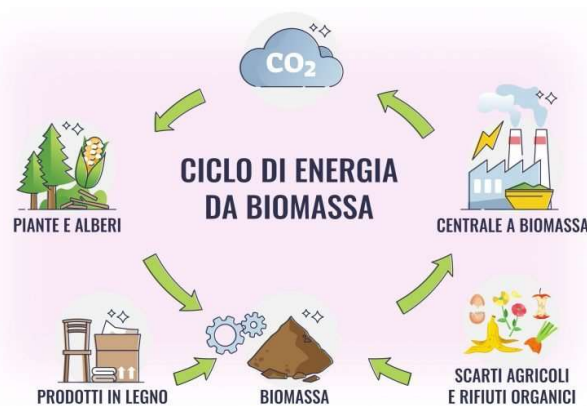


Figura 1.3 Ciclo di energia della biomassa [3]

Sono comunque da tenere in considerazione gli svantaggi e i limiti allo sfruttamento della risorsa dovuti alla carenza di spazi per la coltivazione dedicata e alla deforestazione, poiché per produrre una notevole quantità di energia è necessaria una grande quantità di biomassa e la riforestazione non compenserebbe nell'immediato la perdita della diversità biologica. Inoltre, per ridurre l'inquinamento e i costi dovuti al trasporto della risorsa è necessario che le centrali siano situate vicino ai luoghi di produzione e questo comporta la realizzazione di centrali di piccole dimensioni con minore efficienza.

Dal punto di vista della composizione chimica, le biomasse sono essenzialmente una miscela di molecole organiche contenenti principalmente carbonio C, azoto N, ossigeno O, idrogeno H e in piccola parte zolfo S e cloro Cl; sono presenti anche elementi minerali nelle ceneri come potassio, fosforo, metalli alcalini e alcalino-terrosi e altre piccole quantità di metalli pesanti (es. Cd, Zn, As, Pb, Cu).

L'analisi elementare fornisce la composizione in percentuale di massa dei principali elementi presenti, ovvero C, H, N, S, Cl e ossigeno per differenza.

I componenti organici predominanti o macro-costituenti della biomassa [19] di origine vegetale sono:

- Cellulosa ( $C_6H_{10}O_6$ ), è un polisaccaride formato da molte molecole di glucosio e costituisce il 40-45% del peso totale su base secca;
- Emicellulosa, è anch'essa un polisaccaride, ma costituita da zuccheri differenti; ha una struttura ramificata e fibrosa ed è presente negli spazi lasciati liberi dalla cellulosa. Essa costituisce il 20-30% del peso totale su base secca;
- Lignina ( $C_{40}H_{44}O_6$ ), agisce da collante tra le fibre di cellulosa e conferisce rigidità alla pianta. Corrisponde al 15-30% del peso totale su base secca e ha un alto potere calorifico.

L'impiego della biomassa risulta anche importante per la diversificazione delle fonti e per la riduzione della dipendenza energetica e da importazioni di fonti fossili, attraverso la valorizzazione di risorse locali e favorendo così una generazione distribuita nel territorio.

A differenza delle altre rinnovabili (eolico o solare), le biomasse sono meno penalizzate dalle naturali fluttuazioni della risorsa energetica e consentono anche l'accumulo di combustibile opportunamente stoccato (es. pellet di legno).

---

### 1.4.1. Tipologie di biomasse

Le principali tipologie di biomasse sono: vegetali, animali, microbiche. Inoltre è possibile distinguere le biomasse in base al loro stato di aggregazione, ovvero solido o liquido.

Le biomasse solide vegetali (ligno-cellulosiche) sono quelle più diffuse e sono largamente disponibili in parte sul territorio, in parte come scarto delle attività primarie e/o secondarie di varia natura oppure prodotte da specifiche coltivazioni su terreni dedicati. In particolare, si suddividono in:

- Coltivazioni erbacee dedicate → colture da fibra: sorgo, cardo, canna comune; colture oleaginose: girasole, colza, brassica carinata; colture amilacee: frumento, mais, sorgo zuccherino;
- Coltivazione arboree dedicate → boschi per la produzione di legname a scopo energetico: conifere, latifoglie; coltivazioni arboree fuori bosco a rapido accrescimento: pioppo, robinia, salice;
- Materiale residuale dell'attività agricola → scarti di potatura di colture arboree (vite, olivo, frutteti) o residui colturali (paglia, stocchi di mais, ecc.);
- Materiale residuale da coltivazione boschiva → ramaglie, legname proveniente dalla pulizia, apertura strade antincendio, derivante da incendi;
- Residui dell'industria agro-alimentare → sansa, vinacce esauste, residui della produzione dell'olio di oliva, gusci di frutta secca, torsoli, noccioli, bucce di frutta e verdura;
- Residui dell'industria del legno → segatura, legno vergine di scarto, scarti dalla lavorazione del mobile;
- Frazione organica dei rifiuti urbani.

Le biomasse animali derivano dall'allevamento di animali erbivori; le tipologie maggiormente impiegate sono i reflui zootecnici, che contengono cariche batteriche e composti organici in sospensione acquosa, prodotti dall'erba che hanno mangiato gli animali, e che successivamente hanno digerito.

Le biomasse microbiche sono quelle provenienti dal suolo e includono funghi, batteri e microbi. Infatti, ogni terreno sul quale crescono e si decompongono le piante e sul quale è possibile che si decompongano anche gli animali e le loro feci, è caratterizzato da diversi nutrienti, possibili fonti di energia. Si citano inoltre le microalghe che sono biomasse vegetali prodotte in ambiente acquatico. Di contro, le biomasse liquide derivano dalla spremitura e successiva raffinazione di semi oleosi o di altre parti di piante particolari; principalmente comprendono: oli vegetali di mais, colza, soia,

---

girasole, biodiesel, ottenuto da grassi animali e olii vegetali ed utilizzabili al posto del gasolio, bioetanolo, alcool prodotto mediante la fermentazione delle biomasse [20].



*Figura 1.4 Esempi di biomasse [4] [21]*

### 1.4.2. Proprietà chimiche e fisiche delle biomasse

Le caratteristiche delle biomasse sono ampiamente variabili a causa della grande quantità di sostanze comprese in questa definizione e possono essere caratterizzate energeticamente conoscendo parametri quali il potere calorifico, le proprietà chimiche (contenuto di carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto) e le proprietà fisiche (contenuto di umidità o moisture, ceneri o ash, sostanze volatili e carbonio fisso) [22].

Una proprietà fondamentale è il potere calorifico, che fornisce la quantità di energia che viene prodotta dalla combustione di 1 kg di combustibile, espresso in  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ . Si deve distinguere tra potere calorifico superiore (PCS) e inferiore (PCI) a seconda che  $\text{H}_2\text{O}$  prodotta dalla combustione sia in fase liquida o vapore, rispettivamente. Pertanto il PCS è sempre maggiore di PCI in ragione del calore latente di vaporizzazione dell'acqua, ma nella pratica si considera il potere calorifico inferiore perché i fumi sono rilasciati a temperatura tale che  $\text{H}_2\text{O}$  è sotto forma di vapore.

Le proprietà del combustibile si possono suddividere in:

1. Proprietà chimiche
2. Proprietà fisiche

## 1. Proprietà chimiche

- **Analisi elementare:** rappresenta la determinazione quantitativa di quali elementi chimici sono contenuti in un combustibile [23]. Tipicamente si esprime su base percentuale in massa come:

$$C + H + O + N + S + Cl + Ash + Moisture = 100\%$$

La composizione chimica influisce sui rendimenti di combustione e sulle emissioni in atmosfera derivanti da processi di combustione; zolfo e cloro sono delle impurità che nella maggior parte delle biomasse non sono presenti, ma compaiono nei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) e negli scarti di origine animale;

- **Rapporto C/N:** è il rapporto ponderale tra carbonio e azoto presente nella biomassa;
- **Composizione delle ceneri (ash):** per ceneri si intendono tutte le sostanze contenute nel combustibile che danno luogo ad un residuo inorganico, generalmente composte da ossidi di Ca, Mg, Si, Al, K, ecc.. Queste possono rimanere nella camera di combustione o possono essere trasportate dai fumi (polveri) depositandosi nei condotti, nelle superfici di scambio o arrivare al camino;
- **Aria teorica di combustione:** definisce la quantità di aria contenente esattamente l'ossigeno necessario per la combustione completa di una quantità stabilita di combustibile (es. 1 kg). L'aria teorica di combustione si determina da un bilancio stechiometrico per le principali reazioni di combustione degli elementi presenti (C, H, S, N) sottraendo l'ossigeno già presente nel combustibile.

## 2. Proprietà fisiche

- **Potere calorifico** (descritto in precedenza);
- **Analisi immediata:** fornisce il contenuto di umidità, sostanze volatili<sup>2</sup>, ceneri e carbonio fisso<sup>3</sup>. Tali valori sono importanti per poter valutare la fenomenologia della combustione, quali ad esempio la rapida generazione di fiamme e la formazione di braci da carbonio fisso;

<sup>2</sup> Sostanze volatili: è la materia di un combustibile data dai vapori, condensabili e non, che vengono liberati quando il combustibile è riscaldato. La sua quantità dipende dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura raggiunta.

<sup>3</sup> Carbonio fisso: si indica la quota parte di carbonio presente all'interno della biomassa che rimane in fase solida in seguito alla devolatilizzazione conseguente al processo di pirolisi. Il carbonio fisso (CF) si determina attraverso la seguente equazione:  $CF = 1 - \text{umidità} - \text{sostanze volatili} - \text{ceneri}$ .

- Densità di particella: è il rapporto tra la massa della singola particella (pellet, bricchetto) della biomassa tal quale e il volume occupato dalla stessa  $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$ ;
- Densità versata: è il rapporto tra la massa della biomassa tal quale e il volume occupato  $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$ . Questa proprietà fornisce indicazioni sui volumi occupati dal combustibile per lo stoccaggio. La densità versata è sempre minore di quella di particella per la presenza dei vuoti all'interno del cumulo della biomassa stoccata;
- Umidità: esprime la quantità di acqua contenuta in un kg di biomassa tal quale. Tale proprietà è ampiamente variabile in dipendenza dalla tipologia di biomassa e dal suo stato di conservazione.

Alcuni esempi di biomasse ligno-cellulosiche delle quali è definita l'analisi chimica, elementare e il PCI sono riportati in Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Caratterizzazione di diverse biomasse ligno-cellulosiche [8]

		C	H	O	N	Cellu- losa	Emi- cellu- osa	Ligni- na	Volatili	C. fisso	Ceneri (ash)	PCI
		% d.a.f.				% d.b.			% d.a.f.		% d.b.	MJ/kg d.a.f.
1	Faggio	48,77	6,02	45,05	0,30	42,63	25,73	21,00	83,14	16,86	0,67	17,85
2	Betulla	49,01	6,21	44,55	0,19	39,30	29,25	21,66	86,59	13,41	0,50	18,18
3	Pino	51,98	6,25	41,83	0,14	43,56	24,91	25,61	84,00	16,00	0,69	19,35
4	Abete	50,93	6,17	42,82	0,11	46,50	17,90	27,90	84,48	15,22	0,40	
5	Mais	47,24	6,19	46,41	0,63	40,17	29,98	12,26	81,70	18,30	2,37	16,15
6	Lolla di riso	46,14	6,37	46,65	0,90	33,70	22,00	22,83	76,95	23,05	18,03	16,42
7	Nocciolo di oliva	49,89	6,32	43,79	0,92	28,10	37,20	28,25	79,47	20,53	2,30	20,09
8	Colza	50,09	6,33	40,72	1,96	42,00	22,00	19,33	82,04	17,96	5,76	

% d.a.f. = dry ash free, secco senza ceneri;

% d.b. = dry basis, base secca [24].

La Tabella 1.2 propone il confronto di 3 importanti proprietà (umidità, densità e PCI) e di un indice di prestazione (rendimento termico in impianto).

*Tabella 1.2 Confronto tra combustibili fossili e biomasse*

Tipo di combustibile	Umidità [%]	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	PCI sostanza secca [MJ/kg]	Rendimento in impianto
Metano	0.0	0.656	52.0	0.9
Gasolio	0.1	835	44.4	0.9
Carbone	10.0	1200	28.0	0.8
Legno	15.0	500	18.0	0.7
Cippato	25.0	300	18.0	0.8
Pellet	10.0	650	20.0	0.8

Come si può notare dalla Tabella 1.2, il potere calorifico della biomassa è sensibilmente inferiore a quello dei combustibili fossili, ed è variabile in funzione del tipo di biomassa (specie legnosa, presenza di corteccia, biomassa erbacea ecc.). Ciò è dovuto all'elevato contenuto di ossigeno che riduce il potere calorifico delle biomasse.

L'umidità è molto maggiore nel caso delle biomasse. Essa influenza le condizioni di combustione all'interno dei generatori di calore, in quanto provoca una diminuzione della massima temperatura di combustione, la generazione di vapore d'acqua nei fumi ed un aumento del tempo di residenza necessario per il completamento dell'essiccazione e delle successive reazioni chimiche. Pertanto può risultare difficile contenere le emissioni di sostanze dannose dovute alla combustione incompleta, l'aumento del volume dei gas prodotti e la diminuzione dell'efficienza dell'impianto.

Il confronto appare sfavorevole anche in termini di densità energetica per i combustibili solidi, ad esempio  $9 \frac{\text{GJ}}{\text{m}^3}$  per la legna contro  $34 \frac{\text{GJ}}{\text{m}^3}$  per il carbone. Questo implica che è necessario prevedere maggiori oneri per il trasporto e lo stoccaggio della biomassa.



Tabella 1.3 Potere calorifico inferiore e % di umidità di alcune colture agricole [9]

Colture	P.C.I. sostanza secca [MJ/kg]	Umidità [%]
Avena	18.5	15
Barbabietola da zucchero	14.6	80
Colza	17.6	40
Frumento	18.5	15
Girasole	20.5	40
Mais	17.4	60
Orzo	18.5	15
Patata	17.0	60
Pomodoro da industria	17.0	85
Riso	16.7	25
Segale	18.5	15
Sorgo	17.4	60
Tabacco	16.1	85
Soia	17.6	40

In Tabella 1.3 sono elencate altre tipologie di biomasse di provenienza colturale con il relativo potere calorifico inferiore su base secca e il contenuto di umidità.

Le biomasse con elevato contenuto di carbonio e bassa umidità sono tipicamente utilizzate come combustibile per ottenere calore o elettricità; viceversa, quelle con elevato contenuto di azoto e molto umide vengono utilizzate nei processi biochimici che trasformano le molecole organiche principalmente in biometano e anidride carbonica.

Tali argomenti sono descritti nel capitolo successivo.

## CAPITOLO 2 – PROCESSI DI CONVERSIONE IN ENERGIA DELLE BIOMASSE

### 2.1. Processi di conversione in energia delle biomasse

I combustibili solidi, liquidi o gassosi derivati dalle biomasse possono essere definiti biocombustibili mentre qualsiasi forma di energia ottenuta con processi di conversione dai biocombustibili è definita bio-energia. In generale i processi di conversione in energia delle biomasse possono essere ricondotti a due grandi categorie:

- 1. Processi termochimici**
- 2. Processi biochimici**

Questi processi sono ulteriormente suddivisi in diverse categorie in base alle condizioni di funzionamento in cui si opera come mostrato in Figura 2.1 [25] [26].

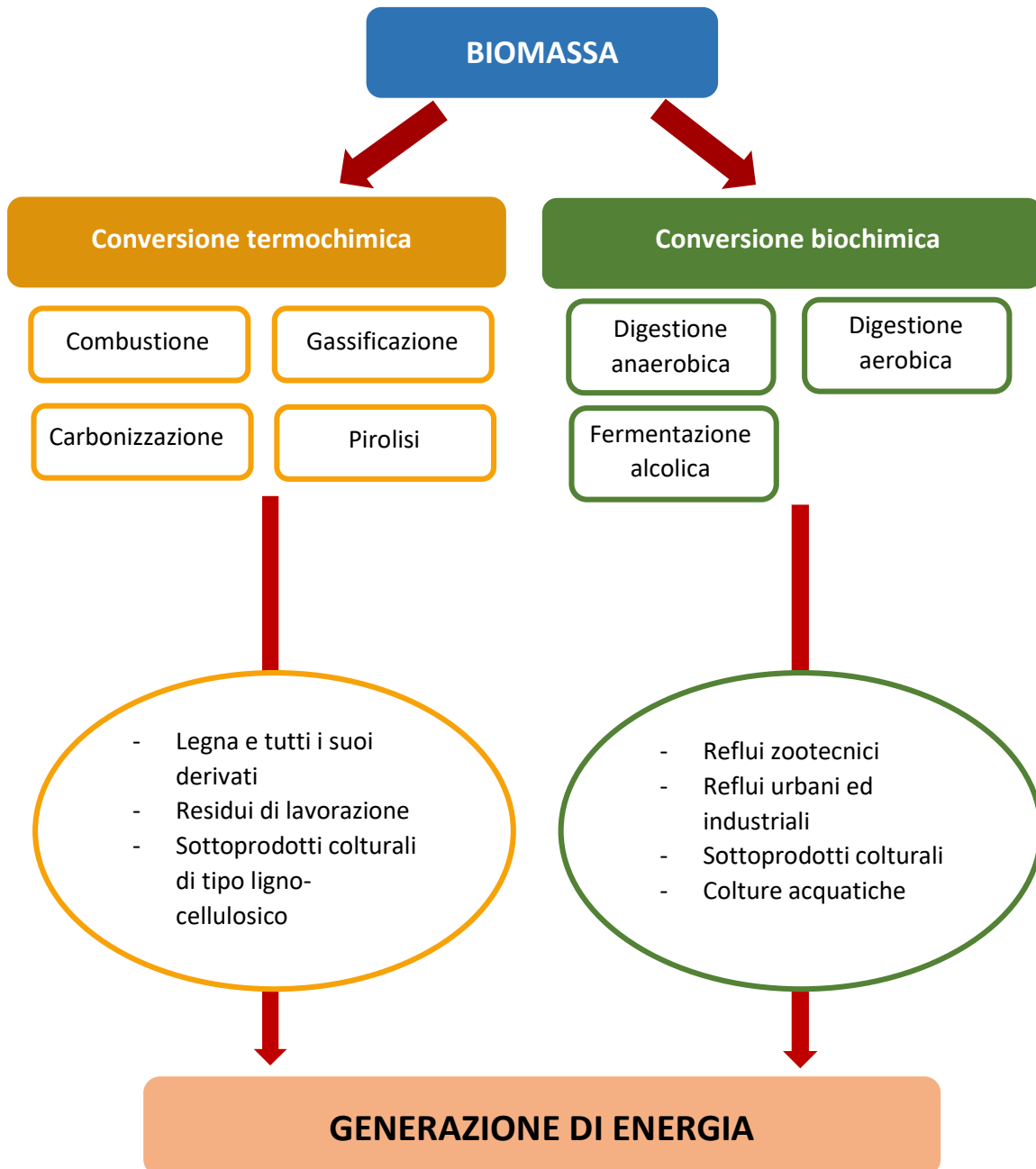


Figura 2.1 Processi di conversione della biomassa

## 1. Processi termochimici

I processi di conversione termochimica sono basati su meccanismi pirolitici di decomposizione delle macromolecole che compongono la biomassa e successive reazioni di ossidazione parziale/totale dei composti intermedi [27].

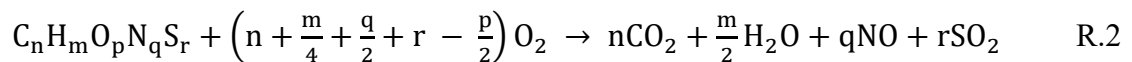
Il complesso meccanismo di reazioni porta alla generazione di prodotti secondari, quali H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ecc., ed energia

Le tecnologie di conversione termochimica possono essere così suddivise:

- **Combustione diretta:** è il trattamento termico più antico ed è stato per molto tempo l'unica opzione per produrre calore ad uso industriale e domestico. Il processo permette la trasformazione dell'energia interna della biomassa in energia termica.

In particolare, la combustione è un processo di ossidazione veloce del combustibile a contatto con un agente ossidante (tipicamente l'ossigeno dell'aria). Inizialmente il combustibile viene messo in camera di combustione, subisce un riscaldamento e un'essiccazione, quindi, man mano che la temperatura aumenta si succedono processi di rilascio dei composti volatili, combustione di tali composti e della parte solida carboniosa con l'ossigeno.

Per un generico combustibile contenente C, H, N, S e O la generica reazione è la seguente:



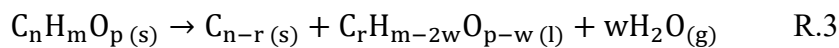
Nella combustione diretta la quantità di energia termica fornita dalla biomassa varia a seconda dell'analisi elementare, della quantità di ceneri e del contenuto di umidità, che rappresenta sempre una zavorra energetica.

Le temperature raggiunte nella combustione sono molto elevate, fino a 1500°C e quindi il calore generato può essere utilizzato per il riscaldamento o impiegato in impianti per la produzione di energia elettrica o per la cogenerazione. I principali prodotti della combustione sono anidride carbonica e vapor d'acqua;

- **Carbonizzazione:** è un processo a temperatura medio-bassa che consente la trasformazione blanda delle molecole strutturate dei componenti polimerici (es. lignina e cellulosa) in un sottoprodotto carbonioso (carbone di legna o vegetale), ottenuta mediante l'eliminazione dell'acqua e delle sostanze volatili;

- **Pirolisi:** è un processo di decomposizione, ottenuto a temperature comprese tra 400 e 900°C, in assenza di un agente ossidante. A differenza della combustione diretta, nella pirolisi avviene una reazione endotermica che assorbe modeste quantità di calore e crea prodotti finali ad alto potere calorifico.

In particolare, la pirolisi è un processo di decomposizione della matrice organica del combustibile che si trasforma in un composto di minor peso molecolare dove il calore viene utilizzato per scindere i legami chimici:



I prodotti finali che si ottengono sono costituiti da una frazione gassosa (syngas), che costituisce il 15-30% in peso, composta prevalentemente da H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, una frazione oleosa liquida (olio pirolitico), che costituisce il 50-60% in peso, ed una solida (carbone vegetale o biochar), che costituisce il 20-30% in peso, in proporzioni variabili che risultano dipendenti dalla natura del combustibile, dal tipo di processo e dalle condizioni operative.

- **Gassificazione:** consiste nella conversione attraverso un processo di ossidazione parziale di una sostanza carboniosa, come la biomassa, in prodotti gassosi, che possono essere utili sia come combustibili che come materia prima per diversi processi chimici. La reazione si identifica in una combustione sotto-stechiometrica, cioè, operata in difetto di agente ossidante ad elevata temperatura (800-1100°C) [28].

Questo è un processo industriale molto più recente rispetto alla combustione ed è stato sviluppato soprattutto per convertire il carbon fossile in una miscela (syngas) di CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> per uso industriale o civile prima dell'avvento della metanizzazione.

La gassificazione è praticata principalmente per convertire la biomassa di varia origine in miscele gassose ricche in H<sub>2</sub> e CO che possono alimentare direttamente motori alternativi o turbine a gas per la generazione su piccola scala, oppure possono sostituire il gas naturale in bruciatori. Inoltre il syngas può essere convertito cataliticamente in biocombustibili, quali alcool metilico, metanolo o bio-olii.

Questo processo e le reazioni di gassificazione verranno descritte in maniera più dettagliata nel paragrafo successivo.

## 2. Processi biochimici

Si differenziano da essi i processi biochimici, che permettono di ricavare energia attraverso reazioni chimiche dovute al contributo di enzimi, funghi e micro-organismi, quali i batteri, che si formano all'interno di reattori contenenti una sospensione acquosa di biomassa (substrato) [29].

Tali processi vengono impiegati per biomasse in cui il rapporto C/N sia inferiore a 30 e l'umidità superiore al 30%. Per tale motivo, risultano idonei alla conversione biochimica le colture acquatiche, alcuni sottoprodotti colturali (foglie e steli di barbabietole, patata, ecc.), i reflui zootecnici, alcuni scarti di lavorazione nonché alcune tipologie di reflui urbani ed industriali.

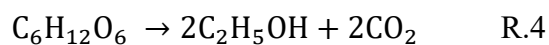
Le tecnologie di conversione biochimica possono essere così suddivise:

- **Digestione anaerobica:** è un processo biochimico che avviene in assenza di ossigeno, attraverso il quale le sostanze organiche complesse vengono demolite, per azione batterica (fermentazione). Il prodotto principale è il biogas, una miscela gassosa costituita prevalentemente da CH<sub>4</sub> (40-60% vol.) e CO<sub>2</sub> (25-40% vol.) oltre che da altri componenti minori (H<sub>2</sub>S, CO, H<sub>2</sub>, vapore acqueo). Si produce anche un fango (digestato) contenete frazioni non digeribili e minerali, utilizzabile come fertilizzante in particolare condizioni ambientali.

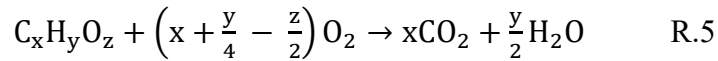
La variabilità del contenuto di metano all'interno del biogas dipende dalla tipologia di sostanza organica digerita e dalle condizioni di processo (es. temperatura).

Un particolare processo anaerobico è la fermentazione alcolica che opera attraverso trasformazione degli zuccheri in etanolo, che oltre che per scopi alimentari (vini e liquori) è utilizzabile nei motori a combustione interna con ciclo Otto, in sostituzione della benzina.

Esempio di reazione di fermentazione alcolica del fruttosio:



- **Digestione aerobica:** è un processo di degradazione delle sostanze organiche per opera di micro-organismi che si sviluppano in presenza di ossigeno. È pertanto un processo ossidativo. Analogamente al caso precedente, i batteri o gli enzimi convertono sostanze complesse in altre più semplici liberando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e producendo un elevato riscaldamento del substrato, perché le reazioni sono fortemente esotermiche. Il prodotto in fase condensata è un fango contenente minerali e composti organici non convertiti, che può essere utilizzato come fertilizzante; il processo più diffuso a livello industriale è la depurazione delle acque reflue che segue la reazione:



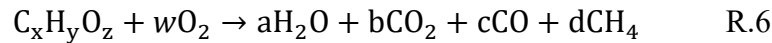
### 2.1.1 Gassificazione: fondamenti e tecnologia

La tecnologia di conversione energetica più consolidata è la combustione. In particolare, la quasi totalità degli impianti sono impianti termoelettrici operanti con ciclo Rankine a vapore, associato a caldaie a griglia mobile. Dalla combustione si produce energia elettrica utilizzando il calore sviluppato dalla reazione, per produrre vapore che viene poi inviato in turbina. Si tratta di un processo semplice e consolidato, caratterizzato tuttavia da un rendimento di conversione piuttosto basso. In effetti, il rapporto tra l'energia elettrica prodotta e quella immessa nel processo sotto forma di biomassa non supera il 25% per impianti di potenza significativa (nel caso delle biomasse si ottengono tali valori a partire da 10 MW), riducendosi drasticamente per sistemi di taglia più piccola. D'altro canto, al crescere della potenza, l'approvvigionamento e lo stoccaggio della materia prima diventano progressivamente più complessi, dato che, con i predetti valori del rendimento, occorrono in media 1-1.5 kg di biomassa per ogni kWh di energia elettrica prodotta. Di conseguenza, eccetto che in contesti particolarmente favorevoli, conviene limitare il più possibile la potenza degli impianti di generazione elettrica da biomasse basati su ciclo Rankine, tenendo presente che già per valori prossimi ai 10 MWt, la logistica della materia prima può risultare molto onerosa. Impianti innovativi di piccola taglia sono quelli basati su ORC (Organic Rankine Cycle) e motori Stirling [30].

Diversamente, la gassificazione è una tecnologia che presenta grosse potenzialità per la maggiore efficienza in generazione elettrica, anche su piccola scala [31]. Infatti, la trasformazione del combustibile solido di partenza in uno gassoso, ne rende possibile la valorizzazione in un sistema ad alto rendimento, consentendo il raggiungimento di rese globali di conversione più elevate, anche maggiori di 30%, a partire da un combustibile povero. D'altra parte, lo sviluppo di tecnologie di gassificazione avanzate, consente di ottenere un gas con un contenuto di idrogeno relativamente elevato, dal 30 al 45% in volume. Esse, pertanto, risultano pienamente rispondenti al crescente interesse riguardo la possibilità di produrre idrogeno puro a valle di uno stadio di separazione, ad esempio a membrana.

La gassificazione è un processo termochimico di conversione di un combustibile solido o liquido ricco in carbonio, quale carbone, catrame, biomassa e frazioni di rifiuti da raccolta differenziata [32], tramite il quale si produce una miscela gassosa che viene definita gas di sintesi o syngas, rappresentando un combustibile secondario, che può quindi essere a sua volta utilizzato a fini

energetici. La gassificazione è un processo ossidativo di decomposizione che opera in difetto di agente ossidante tipicamente con aria (es reazione R.6), vapore o anidride carbonica, ad elevata temperatura (900-1000°C). in caso di aria la gassificazione può essere auto-termica, mentre per vapore o anidride carbonica è sempre allo-termica.



#### 2.1.1.1. Funzionamento di un reattore di gassificazione

La Figura 2.2 mostra lo schema semplificato di un reattore di gassificazione a letto fisso con alimentazione in controcorrente:

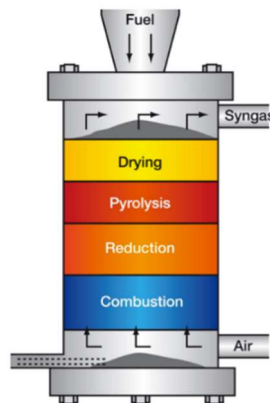


Figura 2.2 Rappresentazione di un gassificatore a letto fisso in controcorrente [5]

Il combustibile solido entra dall'alto e viene a contatto con la corrente gassosa ascendente, introdotta dal basso attraverso una griglia forata, che, a seconda dell'altezza a cui si trova, ha temperatura e composizioni differenti. Questa variabilità della corrente gassosa all'interno del reattore promuoverà differenti processi sul solido; pertanto, sarà possibile identificare le seguenti zone:

1. essiccazione;
2. pirolisi;
3. ossidazione parziale;
4. deposito e rimozione delle ceneri.



Questi stadi si possono pensare localizzati in diverse zone del gassificatore; tuttavia, i confini di tali zone non sono netti, ma anzi vi sono delle zone di sovrapposizione che in ogni modo non inficiano la validità dello studio semplificato del processo complessivo.

Nella gassificazione con vapore d'acqua, il residuo solido contiene ancora molto carbonio e viene quasi sempre bruciato in un combustore separato, per recuperare il contenuto entalpico e sostenere le reazioni endotermiche di gassificazione. Ne risulta che lo schema di impianto è più complesso.

### **1. Essiccazione**

L'essiccazione è la prima fase dell'intera gassificazione; questo processo endotermico consiste nell'evaporazione dell'acqua presente nel materiale come umidità ed avviene ad una temperatura compresa tra i 70 e i 150°C. A regime, il calore necessario per l'essiccazione è ottenuto a spese di quello sviluppato nella zona di combustione parziale. Per tale motivo viene richiesto che l'umidità presente nel combustibile non superi il 30% in peso. In questa fase comincia anche l'eliminazione dei componenti volatili presenti nel combustibile.

### **2. Pirolisi o devolatilizzazione**

Terminata la fase di essiccazione, la temperatura s'innalza e il solido inizia a decomporsi termicamente (pirolisi) rilasciando sostanze volatili; il processo di pirolisi viene anche detto di devolatilizzazione.

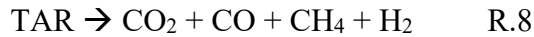
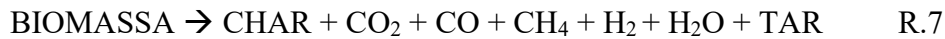
Il processo nella sua globalità è influenzato da molteplici fattori quali: cinetiche chimiche, trasporto di massa e di calore caratteristiche chimico-fisiche dei materiali.

In generale si ottengono come prodotti:

- **TAR** (Total Aerosol Residue): composti idrocarburici ad alto peso molecolare che si trovano in fase gas solo in virtù dell'alta temperatura;
- **gas**: sono idrocarburi a basso peso molecolare (metano, etano, incondensabili, ecc.);
- **char**: è la matrice solida residua avente un contenuto elevato di carbonio ed una struttura morfologica simile al carbone, nonché un'alta porosità.

Il TAR e il gas subiscono poi un processo di conversione in fase gas, che porta alla formazione di CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO. Il char invece subisce un processo di ossidazione eterogenea con produzione di CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Schematicamente è possibile scrivere:

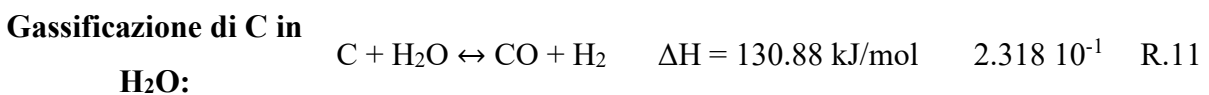
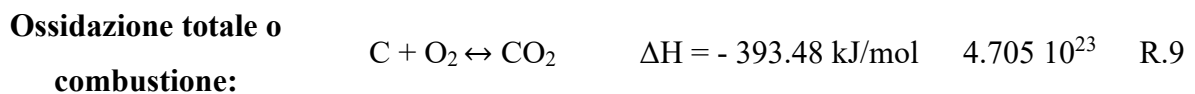


La pirolisi è un processo endotermico, il calore necessario ad avviare le reazioni di devolatilizzazione è fornito dalla combustione parziale in fase gas delle sostanze rilasciate.

La produzione di ciascuna frazione (tar, gas, char) dipendono dal tipo di biomassa, dalla temperatura operativa e dalla velocità di riscaldamento. Per quanto riguarda quest'ultima, elevati coefficienti di scambio termico e piccole dimensioni della particella sono favorevoli alla produzione e alla formazione di tar e gas.

### 3. Ossidazione parziale

L'ossidazione parziale del carbonio avviene per azione di reagenti quali  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Durante queste fasi, il char prodotto da biomasse e rifiuti è molto poroso e i reagenti ossidanti possono diffondere facilmente all'interno della particella, dando luogo alla reazione di ossidazione eterogenea R.9-R.12.



#### a. Reazioni parallele

Le reazioni parallele occorrono in fase omogenea sui prodotti di gassificazione con cinetiche che possono essere molto variabili, in funzione della temperatura.

Si riportano le principali reazioni attese in un gassificatore a valle dello stadio di conversione della biomassa:

---

<b>Ossidazione CO:</b>	$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = - 282.78 \text{ kJ/mol}$	$2.304 \cdot 10^{12}$	R.13
<b>Water-gas shift:</b>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\Delta H = - 41.20 \text{ kJ/mol}$	2.616	R.14
<b>Steam reforming:</b>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H = 204.72 \text{ kJ/mol}$	$5.004 \cdot 10^{-1}$	R.15

Per il calcolo del calore di reazione in condizioni standard ( $T = 0^\circ\text{C}$ ) e della costante di equilibrio alla temperatura di  $600^\circ\text{C}$  (ultima colonna) per ogni reazione, si è utilizzato il software HSC 6.1.

Le reazioni R.9,10,13,14 sono caratterizzate da differenze di entalpie negative e quindi esotermiche, cioè, cedono calore al sistema, invece R.11, 12 e 15 hanno differenze di entalpie positive e quindi endotermiche, cioè, assorbono calore dal sistema; questo significa che le reazioni di ossidazione sono quelle che sviluppano in massima parte l'energia termica necessaria all'intero processo di gassificazione. Questa fase è di fondamentale importanza per assicurare il regolare decorso dell'intero processo, soprattutto garantendo una più veloce essiccazione e pirolisi del combustibile.

Per quanto riguarda gli equilibri, le reazioni sono più spostate verso i prodotti o i reagenti a seconda che la costante di equilibrio sia maggiore o minore di 1; in questo caso R.9, 10, 13 sono spostate verso destra e quindi sono favoriti i prodotti, ma queste reazioni sono fortemente penalizzate dalla scarsa quantità di ossigeno dato che si sta eseguendo una gassificazione.

Gli equilibri sono molto importanti per la composizione del gas in uscita dal reattore, in modo particolare la reazione di "water-gas shift" R.14, influenza direttamente il rapporto  $\text{CO}_2/\text{CO}$ .

In alcuni processi di gassificazione si può ottenere un syngas con un elevato contenuto di  $\text{CO}_2$  e tar che pregiudicano l'impiego del gas in uscita. La  $\text{CO}_2$  contribuisce alla riduzione del potere calorifico del syngas e se è presente un'eccessiva concentrazione di tar, quando la temperatura del gas prodotto scende al di sotto di certi valori, gli idrocarburi pesanti che compongono il tar condensano causando l'ostruzione e lo sporcamento di tubi, valvole, condotti e filtri. È necessario dunque minimizzare il contenuto di tar attraverso una scelta opportuna del combustibile, con l'ottimizzazione delle condizioni operative o mediante l'utilizzo di un catalizzatore [33].

#### 4. Deposito e rimozione delle ceneri

Le ceneri sono di natura minerale e nel caso della gassificazione contengono una frazione carboniosa non trascurabile. Ad alte temperature tendono ad agglomerarsi in strutture vetrose, rappresentando quindi sia un ostacolo al passaggio di solido e gas all'interno del sistema, sia una limitazione al trasferimento di calore. Uno dei metodi più comuni di rimozione delle ceneri prevede l'uso di una griglia anche mobile o vibrata, la quale consente lo scarico delle ceneri verso opportuni condotti di uscita posti alla base della griglia stessa. Inoltre questa griglia ha il compito di introdurre la corrente gassificante all'interno del reattore.

##### 2.1.1.2. Tecnologie di gassificatori

I reattori di gassificazione si classificano in tre tipologie a seconda di come avviene il contatto tra il reagente solido e quello gassoso. Si possono avere:

1. Reattori a letto mobile o fisso (moving o fixed bed gasifiers);
2. Reattori a letto fluido (fluidized-bed gasifiers);
3. Reattori a letto trascinato (entrained-flow gasifiers);

#### 1. Reattori a letto mobile o fisso

Tra i reattori a letto fisso hanno prevalentemente sviluppo verticale. Ne esistono di due tipi in base al senso di percorrenza del combustibile rispetto al syngas prodotto (vedi Figura 2.3):

- **Up-draft:** sono gassificatori in contro-corrente dove il combustibile viene introdotto dall'alto, mentre la corrente gassificante viene immessa dal fondo: la conversione dell'alimentato avviene durante la discesa (Figura 2.3 sinistra). Nella zona superiore del reattore si verifica il preriscaldamento della biomassa, a spese del calore sensibile posseduto dal gas in uscita; subito al di sotto si ha la zona di pirolisi, seguita, nella zona centrale, dalle reazioni di gassificazione e di combustione, con il raggiungimento dei valori più alti della temperatura; infine, nella parte inferiore del reattore, si realizza il preriscaldamento degli agenti gassificanti, mediante la sottrazione di una parte del calore sensibile posseduto dalle ceneri. Questo tipo di configurazione presenta alte efficienze di conversione, ma produce un gas ricco di tar perché i vapori contenenti i tar possono essere trascinati verso l'alto dal gas di sintesi e condensare nella sezione di uscita. Il syngas, quindi, necessita di essere purificato prima dell'uso;

- **Down-draft:** sono gassificatori in equi-corrente dove il combustibile viene introdotto dall'alto, mentre l'agente gassificante è immesso ai lati della griglia dove è presente un elevato restringimento della gola (Figura 2.3 destra). È proprio in questa zona che avviene la maggior parte della reazione di gassificazione in cui i prodotti vengono mescolati in regime turbolento e ad alta temperatura. Grazie alla conformazione geometrica del reattore, si ha un elevato tasso di conversione in prodotti di pirolisi, e quindi una modesta presenza di tar nel gas di sintesi che risulta essere molto più pulito rispetto al caso precedente. Per questa caratteristica i gassificatori down-draft offrono buoni rendimenti in accoppiamento con generatori di piccola taglia. Tuttavia l'efficienza dello scambio termico è molto minore.

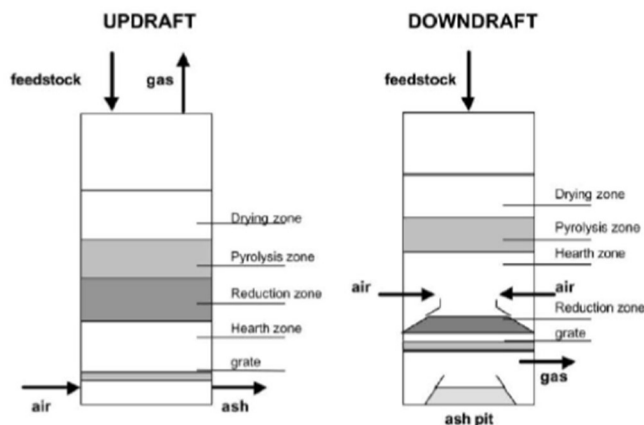


Figura 2.3 Schemi di reattori a letto fisso [6]

Il grosso limite dei gassificatori a letto fisso è la scarsa flessibilità rispetto alle condizioni operative (es. variazione di potenza) e rispetto alle caratteristiche della biomassa, che deve possedere umidità e pezzatura ben controllate.

## 2. Reattori a letto fluido

Nei reattori a letto fluido avviene il processo di fluidizzazione descritto nel capitolo 3. Questa tecnologia consente di trattare biomasse e rifiuti con caratteristiche variabili, ad alto contenuto di ceneri/umidità e in presenza di elevata efficienza di scambio termico (che diventa quasi cinque volte quella dei reattori a letto fisso). L'alimentazione può avvenire sia allo stato secco, sia sotto forma di sospensioni. Gli agenti gassificanti sono alimentati tramite distributori che hanno anche il compito di sostenere il letto fluido. La temperatura è molto ben controllata e consente di evitare che le ceneri raggiungano il punto di fusione o interagiscano con il materiale del letto. Il letto fluido può avere azione catalitica (es. olivina).

I tipi di reattore a letto fluido più usati sono (vedi Figura 2.4):

- **Letti bollenti fluidizzati (BFB):** la velocità dell'agente gassificante, compresa tra 0.5 e 3.0 m/s, limita l'estensione del letto alla parte bassa del reattore a sviluppo verticale;
- **Letti ricircolanti fluidizzati (CFB):** la velocità dell'agente gassificante è compresa tra i 5.0 e i 10.0 m/s. Il letto espanso occupa pertanto l'intero reattore, causando la fuoriuscita di sabbia, ceneri e char assieme al gas. Bisogna quindi prevedere un sistema di separazione e riciclo delle frazioni principali (es. un ciclone).

La potenzialità di tali reattori è decisamente superiore rispetto ai gassificatori a letto fisso e il tempo di permanenza del combustibile all'interno del reattore è compreso fra i dieci e i trenta minuti.

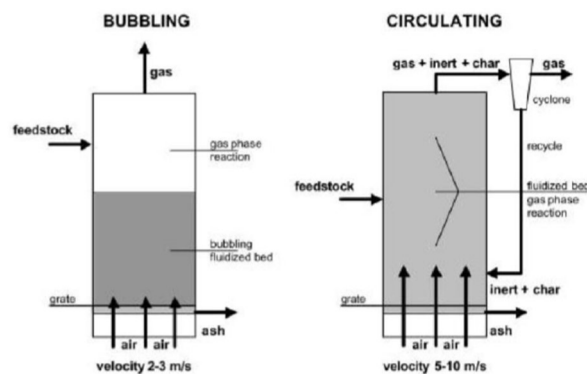


Figura 2.4 Schemi di reattori a letto fluido [6]

Il lavoro svolto all'interno di questa Tesi, si propone di studiare, caratterizzare e sperimentare su quest'ultime tipologia di reattori.

### 3. Reattori a letto trascinato

I gassificatori a letto trascinato (entrained-flow gasifiers) sono reattori che possono essere utilizzati per gassificare combustibili solidi (finemente macinati, con granulometria dell'ordine di 50-100 mm) o liquidi, che vengono immessi nel reattore (allo stato secco o sotto forma di sospensione) in equicorrente con l'ossidante e il vapore (vedi Figura 2.5).

Tali reattori, per ottenere una cinetica di reazione molto veloce, operano a temperature piuttosto elevate (comprese tra 1200 e 1600 °C); in tal modo, si supera la temperatura di fusione delle ceneri, le quali, all'uscita del reattore, vengono scaricate bruscamente in una vasca d'acqua, andando a formare un materiale vetroso totalmente inerte. I reattori a letto trascinato sono caratterizzati da una potenzialità piuttosto elevata e assenza di tar nel syngas. Tuttavia, a causa delle elevate temperature

operative è necessario operare con ossigeno puro o con aria arricchita in ossigeno, cosa che, in aggiunta al fatto che il combustibile è finemente macinato, rappresenta il maggior impatto sulle spese di investimento e funzionamento dell'impianto, che deve avere taglia elevata (> 100 MW). Pertanto non si utilizza per le biomasse.

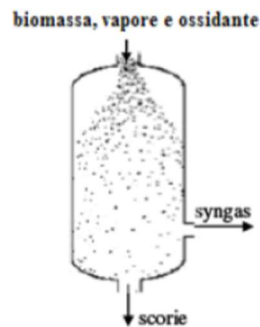


Figura 2.5 Schema di reattore a letto trascinato [6]

### 2.1.1.3. Condizioni operative del processo di gassificazione

Le principali variabili operative di processo della gassificazione sono:

- Temperatura;
- Pressione;
- Fattore di equivalenza;
- Rapporto H<sub>2</sub>O/combustibile;
- Rapporto CO<sub>2</sub>/combustibile;
- Massa di catalizzatore (se presente);
- Velocità di fluidizzazione (letto fluido);
- Altezza del letto (letto fluido);

Essendo le reazioni di gassificazione parzialmente all'equilibrio, la costante termodinamica di equilibrio  $K$  delle reazioni gioca un ruolo importante nella resa in prodotti di gassificazione [34]. In condizioni di equilibrio questa costante può essere anche scritta come il rapporto delle velocità di reazione diretta  $k_d$  e inversa  $k_i$  o come rapporto delle concentrazioni molari dei prodotti e dei reagenti:

$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]} \quad \text{EQ.1}$$

Con l'ipotesi di gas ideale, le concentrazioni molari possono essere sostituite con le pressioni parziali  $p_i$  e poi con le frazioni molari  $x_i$  trovando:

$$K = \frac{p_{\text{prodotti}}}{p_{\text{reagenti}}} = \frac{x_{\text{prodotti}}}{x_{\text{reagenti}}} P \quad \text{EQ.2}$$

$P$  è la pressione totale del gas.

La costante di equilibrio può essere anche espressa in funzione della temperatura con la seguente relazione considerando l'equilibrio chimico:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ_T}{R T} \quad \text{EQ.3}$$

dove  $T$  è la temperatura in Kelvin,  $R$  è la costante universale dei gas e  $\Delta G^\circ_T$  è la variazione di energia libera di Gibbs passando dai reagenti ai prodotti in condizioni standard.

Da queste considerazioni ne deriva che la temperatura e la pressione influenzano il processo attraverso le costanti di equilibrio termodinamico.

L'azione della temperatura è anche legata alla cinetica delle reazioni chimiche tramite l'equazione di Arrhenius [34] che fornisce la dipendenza esponenziale della costante di una reazione elementare con la temperatura, tramite l'energia di attivazione ( $E_a$ ) e il fattore di frequenza ( $A$ ).

$$k_c = A e^{-\frac{E_a}{R T}} \quad \text{EQ.4}$$

Un altro parametro importante è il fattore o rapporto di equivalenza (ER Equivalence Ratio), definito come il rapporto tra la quantità di aria immessa nel sistema rispetto alla quantità di aria richiesta per la combustione stechiometrica. Al variare di questo rapporto il processo di conversione può essere identificato come pirolisi ( $ER = 0$ ), gassificazione ( $ER = 0.25-0.5$ ) o combustione ( $ER \geq 1$ ). Una maggiore disponibilità di ossigeno e quindi un più alto ER, aumenta la percentuale di  $CO_2$  a discapito del  $CO$  e dell' $H_2$ , diminuendo così il potere calorifico.

L'aumento del rapporto  $H_2O$ /combustibile invece favorisce le reazioni di water gas shift e di steam reforming portando ad un aumento della produzione di  $CO$  e  $H_2$ .

L'aumento del rapporto  $CO_2$ /combustibile fa sì che le reazioni di gassificazione del carbonio siano più spinte verso i prodotti e quindi nella generazione di  $CO$ .

La presenza di catalizzatore favorisce il decorso delle reazioni omogenee (es. reforming), incrementandone la cinetica senza modificarne le condizioni di equilibrio; può anche influire sulla cinetica delle reazioni eterogenee, ad esempio rendendo il char più reattivo.



Nel caso dei gassificatori a letto fluido ci sono le variabili operative che definiscono il funzionamento del letto stesso quali la velocità di fluidizzazione e l'altezza del letto, che hanno anche effetto sui tempi di residenza del syngas e del combustibile.

#### 2.1.1.4. Caratteristiche dei prodotti di gassificazione

I principali composti contenuti nel syngas sono: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> (se viene utilizzata aria) come mostrato genericamente in Tabella 2.1 in base all'agente gassificante utilizzato nel processo. Ovviamente la gassificazione in vapore produce syngas a maggior PCI, per assenza di azoto, ma richiede un apporto di energia dall'esterno.

Oltre a questi composti, sono presenti anche sostanze indesiderate, quali polveri, tar, composti di S, Cl, N che possono dipendere dall'alimentazione utilizzata. Il loro contenuto deve essere necessariamente ridotto con le tipiche operazioni unitarie (filtrazione, assorbimento, separazione), sia per evitare effetti dannosi sull'impianto (tubazioni, valvole, filtri, ecc.) o sugli utilizzatori finali (bruciatori, motori a combustione interna, turbine, reattori catalitici, ecc.), ma anche sull'ambiente, qualora fossero rilasciati in atmosfera.

Tabella 2.1 [6]

Componenti del syngas	Aria (%)	Ossigeno (%)	Vapore (%)
CO	12-15	30-37	32-41
H <sub>2</sub>	9-10	30-34	24-26
CH <sub>4</sub>	2-4	4-6	12,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,2-1	0,7	2,5
CO <sub>2</sub>	14-17	25-29	17-19
N <sub>2</sub>	56-59	2-5	2,5
P.C.I. (MJ/Nm <sup>3</sup> )	4-5	10	12-13
Resa gas (Nm <sup>3</sup> /kg di legno secco)	2-3	1,3-1,5	-

*P.C.I. del gas naturale circa 35 MJ/Nm<sup>3</sup>*

#### 2.1.1.5. Sviluppi futuri del processo di gassificazione

La gassificazione da biomassa è nota ormai da alcuni decenni, ma esistono ancora una serie di possibilità di recente introduzione che permettono ampi margini di miglioramento, come la gassificazione multistadio [35].

La gassificazione, come già descritto nei paragrafi precedenti, è un processo di ossidazione parziale che permette la generazione di syngas ovvero un gas di sintesi con alto contenuto di CO e H<sub>2</sub>, che

potrebbe essere ulteriormente convertito in composti chimici di interesse industriale o in energia. In tale contesto è stato pensato di applicare un nuovo schema di gassificazione, ovvero CLG: chemical looping gasification, che si basa su reazioni di ossidazione e riduzione di idonei materiali solidi (ossidi metallici a più stadi di ossidazione).

L'applicazione di tale processo permetterebbe di realizzare le reazioni di gassificazione per mezzo di portatori solidi di ossigeno, i cosiddetti oxygen carrier, che sono in grado di trasferire ossigeno atomico in camera di reazione senza il contemporaneo trasferimento di azoto.

L'oxygen carrier, infatti, attraverso cicli di ossidazione e riduzione è in grado di acquisire ossigeno dall'aria da cui è ossidato ad alta temperatura, e successivamente durante la fase di riduzione, è in grado di cedere ossigeno per essere utilizzato nelle reazioni di gassificazione, se viene alimentato combustibile all'interno del reattore. Inoltre, le emissioni di ossidi di azoto per via termica e con meccanismo prompt sono estremamente ridotte perché l'azoto, durante la fase in aria, non è esposto a fiamme dirette o a contatto con combustibile. Tale schema di funzionamento è preferibilmente condotto in continuo in impianti a letto fluidizzato.

## CAPITOLO 3 – FLUIDIZZAZIONE

La teoria della fluidizzazione studia i fenomeni e le interazioni in sistemi multifase gas/liquido/solido, quest'ultimo in genere sotto forma di particolato di piccole dimensioni. Nel seguito si fa riferimento ai sistemi multifase gas/solido, dove una portata di gas fluisce attraverso un letto di granuli/particelle di solido in un condotto verticale equipaggiato con una piastra permeabile al gas di supporto del solido.

È necessario distinguere tra sistema multifase statico e dinamico. Nel primo caso, definito anche letto fisso, le interazioni tra gas e particelle non determinano spostamento, agitazione o modifica al letto di solido. Le particelle occupano un volume minimo caratteristico del materiale, in particolare della distribuzione granulometrica e sfericità. Quando, invece, si convoglia all'interno del condotto una portata di gas con un'opportuna velocità superiore a un tipico valore di soglia, il letto solido granulare acquista delle proprietà tipiche dei fluidi. Un letto granulare sottoposto a queste condizioni prende il nome di letto fluidizzato.

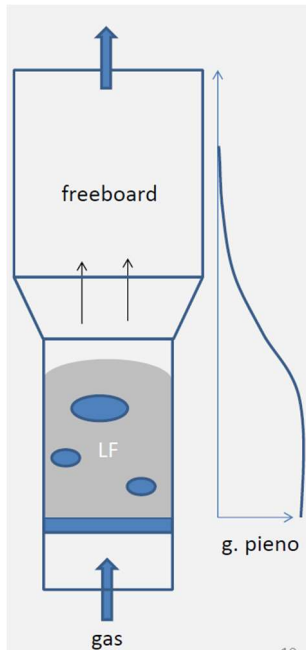
In generale nell'attraversamento di un letto di particelle un fluido deve vincere le forze di attrito nei canali e interstizi tra di esse. Per velocità di flusso basse, non si ha movimento del letto solido in quanto la forza che il fluido esercita su ciascuna particella è minore della forza peso di ciascuna di esse; a velocità del fluido più elevate localmente le forze di attrito possono essere di elevata entità e complessivamente si può raggiungere una condizione in cui la risultante delle forze di attraversamento del letto granulare eguaglia il peso dello stesso, quindi, il solido granulare inizia ad espandersi grazie all'agitazione e al movimento indotti. In sostanza il letto, visto come un unico corpo, è sospeso. Tale condizione è detta di minima fluidizzazione e rappresenta uno stato dinamico in cui le singole particelle sono movimentate su piccola scala dimensionale. Il letto di solido è fluidizzato, ovvero presenta un comportamento tipico di un fluido (liquido) [7].

Per portate maggiori a quella di minima fluidizzazione, si formano delle bolle che attraversano il letto fluidizzato che viene pertanto energeticamente rimescolato e si espande verso l'alto. Il letto di particelle è tuttavia ancora stabilmente mantenuto nel condotto di fluidizzazione (regime captivo). Aumentando ulteriormente la velocità di fluidizzazione, si raggiunge un valore tale da trascinare via

---

le particelle solide e realizzare una tale condizione di letto trascinato, per la quale il condotto progressivamente si svuota dal solido contenuto.

La fluidizzazione realizza un efficace contatto tra la fase solida dispersa, il fluido disperdente e le superfici interne, in assenza di organi meccanici di movimento, consentendo un efficace trasferimento di calore e una distribuzione di temperatura uniforme nel letto. Questo sistema, quindi, rappresenta un ambiente molto efficace per operare con processi che richiedono elevati valori di flussi di materia e/o calore, in particolare le reazioni chimiche eterogenee.



In genere, gli impianti a letto fluido (LF) sono costituiti da una camera a sviluppo verticale a sezione circolare o quadrata, contenente il letto granulare (Figura 3.1). Il fluido è immesso attraverso un distributore permeabile, che sostiene il peso del letto granulare, ed attraversa il letto fino alla superficie. La camera di fluidizzazione è inoltre costituita da una zona terminale di prolungamento più ampia detta freeboard, per evitare il trascinarsi delle particelle proiettate verso l'alto. Il freeboard può avere una sezione maggiore per favorire la ricaduta dei solidi trascinati grazie alla minore velocità del gas. All'uscita dal freeboard sono anche previsti dispositivi di abbattimento di eventuali polveri trascinate, come cicloni e filtri.

Figura 3.1 Schema di letto fluido bollente

La concentrazione delle particelle solide è definita su base volumetrica come grado di pieno, complemento a uno del grado di vuoto. Il grado di pieno è pressoché costante nella zona del letto, con valori tipici attorno a 0.4-0.45, ed è progressivamente decrescente fino ad annullarsi con la quota del freeboard (Figura 3.1).

### 3.1. I regimi di fluidizzazione

Esistono differenti condizioni di fluidizzazione dal letto fisso a trascinato, con un aumento progressivo del grado di vuoto. La velocità del gas è definita a sezione vuota del condotto (velocità superficiale).

I regimi sono (Figura 3.2):

1. letto fisso (a);
2. letto fluido di minima fluidizzazione (b), (c);
3. letto fluido bollente (d);
4. letto slugging (e), (f);
5. letto turbolento (g);
6. letto trascinato (h).

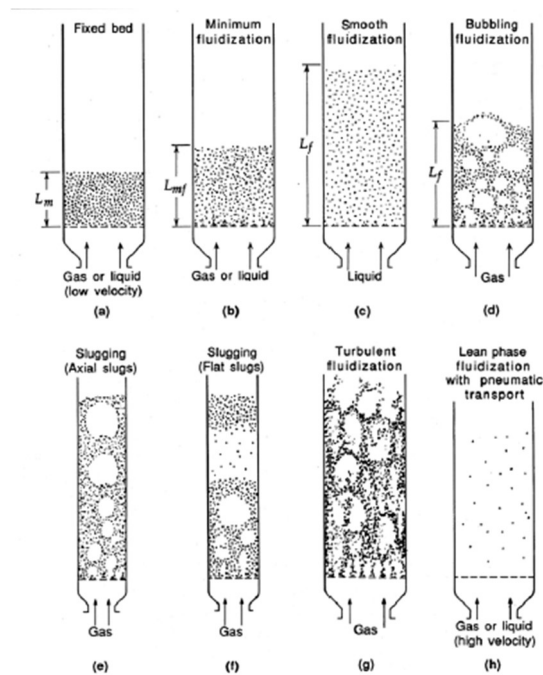


Figura 3.2 Regimi di fluidizzazione [7]

Con il progressivo transito da un regime a quello successivo si ha l'espansione del volume del letto fino al completo riempimento della colonna con progressivo svuotamento.

Si definiscono regimi captivi quelli in cui il letto è mantenuto nella colonna (immagini a, b, c, d, e, f nella Figura 3.2) e regimi trascinati quelli che danno luogo a svuotamento del letto (immagini g, h nella Figura 3.2).

Partendo dalla condizione di minima fluidizzazione, per velocità del gas di poco superiori, si ha una lieve fluidizzazione e all'aumentare della velocità del gas si ha una semplice dilatazione del volume di letto, fino al raggiungimento della velocità minima di fluidizzazione bollente o di bubbling ( $u_{mb}$ ). A partire da questa velocità si riscontra la formazione di bolle di gas all'interno del letto che portano a un rimescolamento dei solidi ed una conseguente migliore efficienza di contatto con valori di grado di vuoto  $\varepsilon$  compresi tra 0.4 e 0.7.

All'aumentare della velocità superficiale del gas, le bolle tendono ad aumentare di volume, anche associato a fenomeni di coalescenza delle stesse.

In particolari condizioni può verificarsi che il diametro delle bolle diventi comparabile con il diametro della colonna ( $d_{bolla}/d_{colonna} = 0.7 - 0.8$ ) ed in tal caso il regime fluidodinamico del letto viene definito di slugging. Quest'ultimo regime non è in generale ottenibile in condotti a sezione molto grande, che permangono di conseguenza in condizioni di letto bollente.

Quando le particelle sono fluidizzate con una velocità del gas ancora superiore si osserva un moto turbolento di agglomerati solidi e vuoti di gas di varie dimensioni e forme. La condizione di letto turbolento presenta una discreta omogeneità della distribuzione del solido nella corrente gassosa, non presenta una netta distinzione tra le fasi, il grado di vuoto è molto elevato e la superficie libera non è ben definita. In tali condizioni molte particelle vengono trasportate fuori dal condotto. In questo caso per fare in modo che il letto non si svuoti, è necessario un ricircolo di solidi; questi tipi di letti sono chiamati letti fluidi circolanti o CFB (Circulating Fluidized Bed) dove l'alta velocità del gas nella colonna di trasporto consente un efficace contatto solido/gas.

La velocità terminale  $u_t$ , ovvero la massima velocità che una particella può raggiungere in caduta libera all'interno del fluido stagnante, rappresenta un importante parametro per discriminare il regime di trasporto. L'inizio della fluidizzazione turbolenta  $u_k$  si verifica a velocità del gas ben oltre  $u_t$  ( $> 5$  volte), mentre per velocità maggiori a  $20 u_t$  si ha la Fast Fluidization o Fluidizzazione Veloce fino al trasporto pneumatico dei solidi.

Le principali variabili operative che determinano i diversi regimi di fluidizzazione sono le proprietà delle particelle solide (densità, granulometria, sfericità), del gas (densità e viscosità) e la velocità superficiale del gas e nei casi di trasporto delle particelle, il flusso massico di solido.

La velocità superficiale a colonna vuota è definita come:

$$u = \frac{\dot{Q}_{gas}}{A} \quad \left[ \frac{m}{s} \right] \quad \text{EQ.5}$$

$\dot{Q}_{gas}$  = portata volumetrica del gas  $\left[ \frac{m^3}{s} \right]$ ;

---

A = sezione della colonna [m<sup>2</sup>].

Il flusso massico di solido G<sub>s</sub> è così definito come:

$$G_s = \frac{\dot{m}}{A_{\text{raiser}}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s m}^2} \right] \quad \text{EQ.6}$$

$\dot{m}$  = portata del solido  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$ ;

A<sub>raiser</sub> = sezione della colonna di trasporto o riser [m<sup>2</sup>].

### 3.2. Classificazione dei solidi granulari secondo Geldart

Al fine di individuare il comportamento dei sistemi solidi granulari rispetto alla fluidizzazione, è stata proposta da Geldart una classificazione empirica sulla base della quale è possibile raggruppare le polveri in quattro classi. Il diagramma riportato in Figura 3.3, valido utilizzando come mezzo fluidizzante aria a temperatura e pressione ambiente e per  $u_o$  inferiore a circa  $10 u_{mf}$ , consente di prevedere per qualsiasi solido di densità nota e dimensione media delle particelle, la qualità della fluidizzazione attesa.

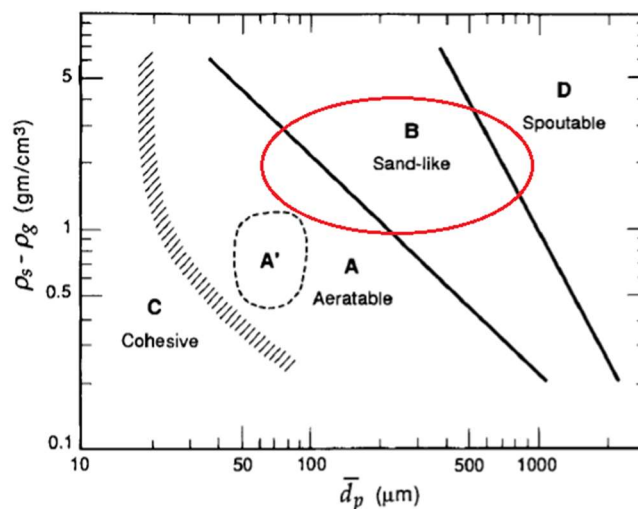


Figura 3.3 Classificazione secondo Geldart dei solidi per condizione ambiente. La regione A' è un intervallo di proprietà per un catalizzatore FCC [7]

Con riferimento alla Figura 3.3, le polveri sono caratterizzate, dalle più piccole alle più grandi, come segue:

**GRUPPO A - aerabile** → Le polveri appartenenti a questo gruppo hanno una granulometria medio-piccola e/o bassa densità ( $< 1.4 \text{ g/cm}^3$ ), e quindi sono facilmente fluidizzabili in modo omogeneo. Per  $U$  superiore si instaura un regime bollente. Esempio: sabbia finissima;

**GRUPPO B – simile alla sabbia** → Polveri con dimensione compresa tra  $40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$  e densità  $1.4 < \rho_s < 4 \text{ g/cm}^3$ . I materiali di questo gruppo sono caratterizzati da assenza di espansione omogenea del letto: raggiunta la velocità minima di fluidizzazione si osserva l'istantanea formazione di bolle in seno al letto; in questo caso, la velocità minima di fluidizzazione e di minimo bubbling coincidono ( $u_{mb} = u_{mf}$ ). Esempio: sabbia fine;

**GRUPPO C – coesivo** → Le polveri del gruppo C sono estremamente fini e leggere, con diametro minore di  $30 \mu\text{m}$  e presentano un comportamento coesivo. La normale fluidizzazione di queste



---

polveri è estremamente difficile perché sono soggette a fenomeni di aggregazione per la presenza di altre forze (umidità, elettrostatiche), rendendo praticamente impossibile al mezzo fluidizzante di permeare gli spazi interparticellari. Esempi: talco, farina, polveri di polimeri, ceneri, cipria, amido;

**GRUPPO D – a getto** → Questo gruppo è costituito da particelle grossolane ( $d_p > 1 \text{ mm}$ ) e/o molto dense e sono caratterizzate, come i materiali di tipo B, da assenza di fluidizzazione omogenea e dalla comparsa di bolle o di getti localizzati di gas dall'inizio della fluidizzazione ( $u_{mb} = u_{mf}$ ). La fluidizzazione richiede  $U$  elevate. Esempi: sabbia grossolana, graniglia, cereali.

Nella Figura 3.3 l'area cerchiata in rosso è comprensiva dei materiali tipicamente utilizzati per processi in letto fluido, principalmente appartenenti al gruppo A e B. Il comportamento delle particelle nei confronti della fluidizzazione o in altre parole il gruppo Geldart a cui appartengono, in realtà è comunque influenzato anche da pressione, temperatura e velocità del gas.

### 3.3. Velocità minima di fluidizzazione

La velocità minima di fluidizzazione  $u_{mf}$  è caratteristica di uno specifico sistema solido-gas. Questo valore, uno delle variabili fondamentali nei letti fluidi, è riferito ad una portata di gas che garantisce una spinta sufficiente a bilanciare il peso delle particelle e portarle in sospensione; in altri termini le condizioni di fluidizzazione si ottengono quando la “drag force” esercitata dal fluido sulle particelle eguaglia il peso delle stesse, o, equivalentemente quando vale l’uguaglianza tra il peso del letto e le perdite di carico  $\Delta P$  attraverso il letto stesso (EQ.7).

$$\rho_s g (1 - \varepsilon_{mf}) H S = \Delta P S \quad \text{EQ.7}$$

La perdita di carico attraverso un letto fisso, per unità di sezione e di altezza, è determinata dall’equazione di Ergun:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150 (1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \frac{\mu_g u_{mf}}{d_p^2} + \frac{1.75 (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \frac{\rho_g u_{mf}^2}{d_p} \quad \text{EQ.8}$$

Effettuando vari passaggi algebrici si perviene un’equazione di secondo grado in  $u_{mf}$ :

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150 (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad \text{EQ.9}$$

Dove:

$\rho_g$  = densità del gas  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$ ;

$\rho_s$  = densità della particella  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$ ;

$g$  = accelerazione di gravità  $\left[ \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]$ ;

$\varepsilon_{mf}$  = grado di vuoto del letto;

$\mu_g$  = viscosità dinamica del gas  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \right]$ ;

$d_p$  = dimensione caratteristica della particella<sup>4</sup> [m];

$\phi_s$ <sup>5</sup> = sfericità della particella solida ( $\phi_s = 1$  per particelle sferiche,  $0 < \phi_s < 1$  per tutte le altre forme di particelle).

<sup>4</sup> Nel caso di particelle sferiche,  $d_s$  è pari al diametro, mentre per particelle di altre geometrie è pari al diametro della sfera avente lo stesso volume della particella. Se, come norma, si fa riferimento ad un letto di particelle, va considerata un’opportuna media delle dimensioni delle varie particelle.

<sup>5</sup> Il coefficiente di sfericità  $\phi$  rappresenta il rapporto tra la superficie di una sfera avente lo stesso volume della particella e la superficie della particella stessa.

Il valore di  $\varepsilon_{mf}$  si stima sperimentalmente. Il grado di vuoto è definito come:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m}{\rho_s V_t} \quad \text{EQ.10}$$

Dove  $m$  è la massa del solido e  $V_t$  è il volume totale occupato dal letto.

Il complemento a 1 del grado di vuoto è il grado di pieno:

$$\sigma_{mf} = 1 - \varepsilon_{mf} \quad \text{EQ.11}$$

Per condizioni con  $Re_{mf} < 1000$  si può utilizzare la correlazione proposta da Wen & Yu (1966) per particelle fini, per la determinazione di  $u_{mf}$  che è l'unica incognita in questa equazione:

$$\frac{d_s u_{mf} \rho_g}{\mu_g} = \left[ 33.7^2 + 0.0408 \frac{d_s^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right]^{0.5} - 33.7 \quad \text{EQ.12}$$

$$\frac{d_s u_{mf} \rho_g}{\mu_g} = [33.7^2 + 0.0408 Ga]^{0.5} - 33.7 \quad \text{EQ.13}$$

Da cui si ricava l'equazione semplificata:

$$u_{mf} = \frac{\left\{ \left[ 33.7^2 + 0.0408 \frac{d_s^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right] - 33.7 \right\} \mu_g}{\rho_g d_s} \quad \text{EQ.14}$$

Ad esempio, per la sabbia silicea di granulometria 0.20-0.40 mm, sfericità 0.8, densità  $2600 \text{ kg/m}^3$ , grado di vuoto 0.45 e sottoposta ad un flusso di  $\text{CO}_2$  si determina la velocità minima di fluidizzazione a due diverse temperature:

Tabella 3.1 Esempio velocità minima di fluidizzazione

T	25°C	900°C
$\rho_g$	$1.8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$0.46 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\mu_g$	$1.49 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s m}}$	$5.87 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s m}}$

Da cui, considerando un diametro medio delle particelle di 0.30 mm, si ottiene da EQ.14:

$$T = 25^\circ\text{C}: u_{mf} = 0.0889 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 8.89 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$T = 900^\circ\text{C}: u_{mf} = 0.0236 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 2.36 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Si noti che  $u_{mf}$  diminuisce con la temperatura principalmente per gli effetti contrastanti su densità e viscosità del gas.

È possibile determinare  $u_{mf}$  sperimentalmente, ottenendo la curva di fluidizzazione, ovvero l'andamento delle perdite di carico misurate alla base del letto in [Pa], in funzione della velocità superficiale del gas in  $\left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right]$ . Tale diagramma è riportato in Figura 3.4: al crescere della velocità, è possibile notare un primo tratto a pendenza positiva, indicativo della diretta proporzionalità rispetto alle perdite di carico nel regime di letto fisso (moto viscoso) e un secondo tratto in corrispondenza della transizione letto fisso-letto fluido in cui si osserva una repentina variazione di pendenza (ginocchio); dopo il punto di fluidizzazione la pressione rimane costante. Questo andamento è dovuto al fatto che il letto in questa condizione può essere paragonato ad un liquido e quindi se viene introdotto dal fondo un gas, si riscontra che la pressione richiesta all'iniezione è all'incirca la pressione statica del liquido ed è indipendente dalla portata di gas.

È da notare come, diminuendo la portata di fluido a partire dalla condizione di fluidizzazione, si registri la corretta transizione alle condizioni di letto fisso: la presenza di isteresi della curva di fluidizzazione in salita è infatti dovuta a fenomeni di aggregazione delle particelle del letto fisso.

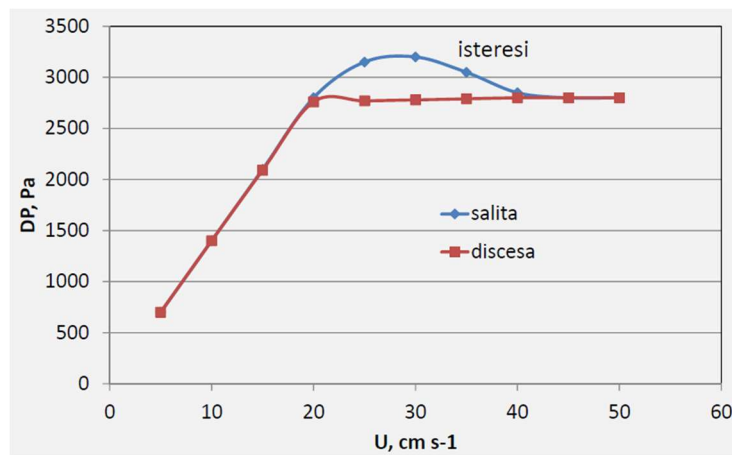


Figura 3.4 Curva di fluidizzazione

Nel capitolo 5 verrà utilizzata tale procedura per la caratterizzazione dei materiali studiati nel presente lavoro di Tesi.

### 3.4. Velocità terminale o di trascinamento

Un'altra proprietà di fondamentale importanza nella progettazione e gestione di un letto fluido è la velocità terminale  $u_t$  della singola particella, ovvero la velocità di caduta libera attraverso un fluido stagnante.

La velocità terminale si determina imponendo il bilancio di forze a regime sulla singola particella tra la forza peso diminuita del termine di galleggiamento (a sinistra) e la forza di attrito al moto (a destra) come riportato in EQ.15:

$$V_p (\rho_s - \rho_g) g = \frac{1}{2} C_d S \rho_g u_t^2 \quad \text{EQ.15}$$

$C_d$  è il coefficiente di attrito.

L'equazione non è lineare nell'incognita  $u_t$ .

La risoluzione generalizzata dell'EQ.15 può essere facilmente condotta con il grafico di Figura 3.5, che riporta le grandezze adimensionali della dimensione delle particelle  $d_p^*$  e della velocità terminale  $u_t^*$  e diverse curve dipendenti dalla sfericità e forma della particella.

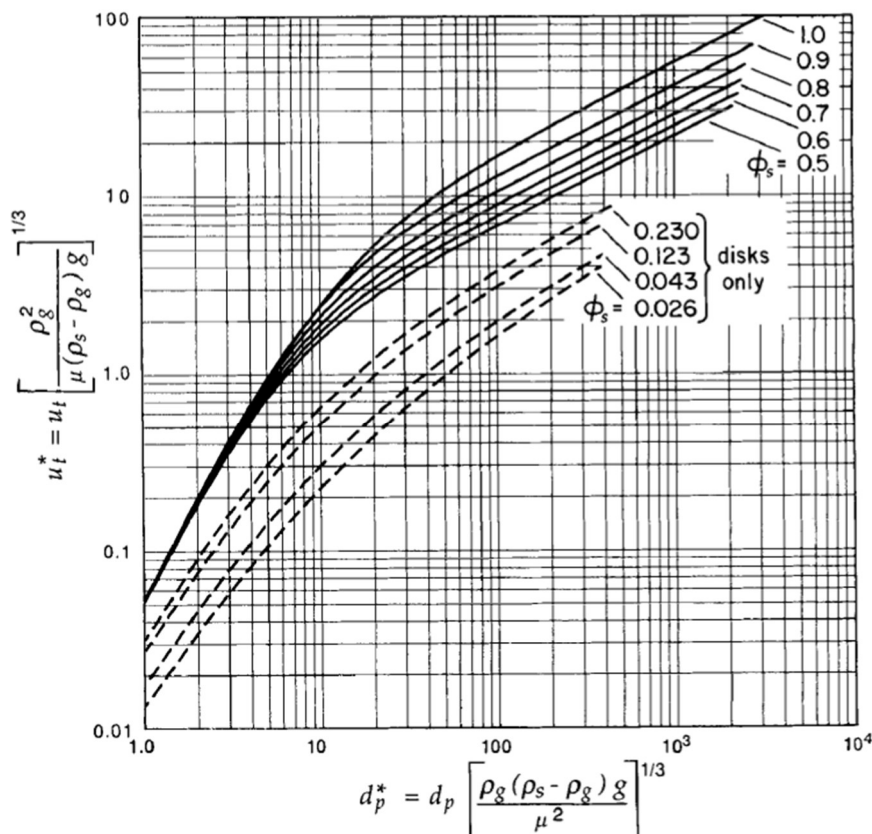


Figura 3.5 Grafico per il calcolo di  $u_t$  [7]

$$d_p^* = d_p \sqrt[3]{\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2}} \quad \text{dimensione della particella adimensionale} \quad \text{EQ.16}$$

$$u_t^* = u_t \sqrt[3]{\frac{\rho_g}{\mu_g (\rho_s - \rho_g) g}} \quad \text{velocità terminale adimensionale} \quad \text{EQ.17}$$

Nota la sfericità della particella  $\phi$  (determinata sperimentalmente) e il termine  $d_p^*$  (EQ.16), è possibile entrare nel grafico e determinare  $u_t^*$  da cui, con la formula inversa, si ricava la velocità terminale  $u_t$ :

$$u_t = \frac{u_t^*}{\sqrt[3]{\frac{\rho_g^2}{\mu_g (\rho_s - \rho_g) g}}} \quad \text{EQ.18}$$

Ad esempio, per la sabbia silicea si determina la velocità di trascinamento per due diverse temperature. Considerando un diametro medio delle particelle di 0.30 mm e sfericità 0.8, si ottiene da EQ.16 e 17:

*Tabella 3.2 Esempio velocità di trascinamento*

T	25°C	900°C
$d_p^*$	17.73	4.50
$u_t^*$	3.5	1

E da EQ.18:

$$T = 25^\circ\text{C}: \quad u_t = 5.0261 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 502.61 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$T = 900^\circ\text{C}: \quad u_t = 7.1540 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 715.40 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

## CAPITOLO 4 – PROCESSO DI GASSIFICAZIONE ATTRAVERSO CHEMICAL LOOPING (CLG – Chemical Looping Gasification)

### 4.1. Impianto da laboratorio CLG (a letto fluido)

Il lavoro di questa Tesi è incentrato sullo studio realizzativo di un impianto sperimentale che si basa sul processo di gassificazione *chemical looping*. Nel presente capitolo sono descritti nel dettaglio i materiali utilizzati, la strumentazione, le sostanze gassose con cui alimentare il reattore e le condizioni operative del processo. Nel capitolo successivo saranno poi riportati e discussi i risultati sperimentali.

Per questi test CLG è stato utilizzato un reattore a letto fluido, costituito da oxygen carrier ovvero un composto a base di ossido di rame disperso in un polimero inorganico, per verificare il suo comportamento se sottoposto in alternanza ad atmosfera inerte e ossidante. In particolare, si farà riferimento a un'atmosfera inerte di  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  o di solo  $\text{N}_2$  e un'atmosfera ossidante di aria ( $\text{O}_2$  21% +  $\text{N}_2$  79%).

Tutti i test che vengono descritti nel seguito sono stati condotti a una temperatura costante di 900 o 945°C.

La prima fase dell'attività condotta è stata incentrata sulla messa a punto dell'impianto già esistente e sulla preparazione dei materiali utilizzati durante i test.

L'impianto, rappresentato in Figura 4.1, è composto da:

- Reattore;
- Forno elettrico termostato;
- Flussimetri;
- Analizzatore del gas.

I materiali per la sperimentazione includono:

- Materiale del letto fluido in forma granulare;
- Combustibile.

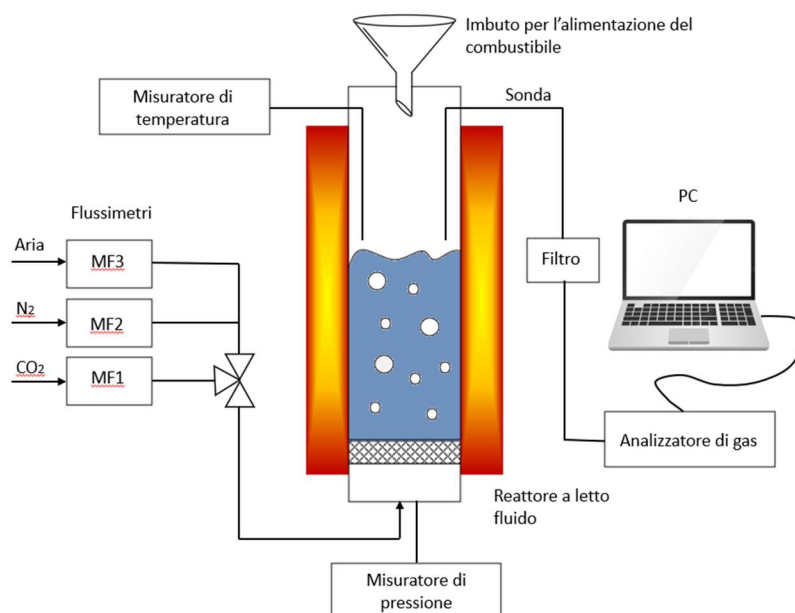


Figura 4.1 Setup sperimentale per test CLG

Nell'impianto è presente un misuratore di temperatura collegato, attraverso una termocoppia di tipo K, alla parte superiore della colonna del reattore dove si prevede anche l'alimentazione del combustibile e il prelievo del gas inviato all'analizzatore, come mostrato in Figura 4.1. Nella parte inferiore del reattore è presente un misuratore di pressione per la valutazione delle perdite di carico nel letto fluido.

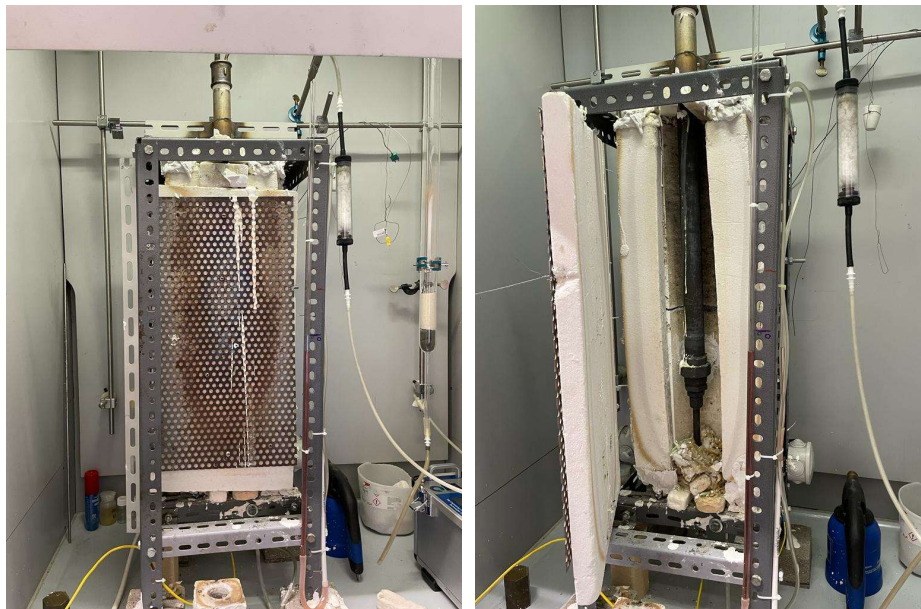
Nel seguito sono descritti con maggiore dettaglio i vari componenti [36].

#### 4.1.1. Reattore

Il reattore in acciaio inox (AISI316) è costituito da un tubo con diametro interno di 28 mm e altezza di 500 mm nei primi test o in alternativa da un tubo con diametro interno da 21 mm e altezza 500 mm. Alla base del reattore è fissata un pacco di reti in acciaio inox da 100  $\mu\text{m}$  di maglia che ha la funzione di sostenere la sabbia e distribuire la miscela gassosa di fluidizzazione.



Il reattore è riscaldato da un forno elettrico a guscio da 2.0 kW (Watlow) alimentato a 230 V tramite un controllo elettronico PID di temperatura (RSPRO). Il reattore inserito nella fornace è mostrato in Figura 4.2 sia chiuso come da normale funzionamento che aperto.



*Figura 4.2 Reattore chiuso e aperto*

#### 4.1.2. Flussimetri

I flussi di CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e aria sono garantiti rispettivamente da flussimetri elettronici, anche detti mass flow (marca Brooks), MF1, MF2 e MF3 (vedi Figura 4.3), collegati attraverso dei raccordi alle bombole esterne dei gas, con uscita inviata a valvole a sfera che permettono un cambiamento rapido dei flussi. La portata dei gas viene impostata dall'operatore tramite centralina elettronica di controllo.

Le bombole di alimentazione dei gas contengono CO<sub>2</sub> liquefatta a 40 bar e azoto compresso a 200 bar; l'aria invece è prelevata dal compressore di linea e viene alimentata a 7 bar.

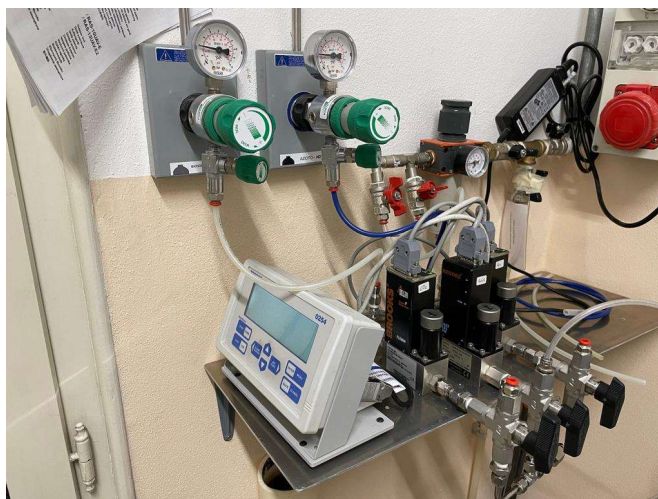


Figura 4.3 Flussimetri MF1, MF2, MF3

Dato che mass flow 1 è un misuratore di portata calibrato per anidride carbonica, mass flow 2 è calibrato per aria e mass flow 3 è calibrato per argon e nei test si utilizzano gas diversi rispetto a questi, è stato necessario ricalibrare gli strumenti di misura con i diversi gas utilizzati.

#### 4.1.2.1. Calibrazione MF1

La prima calibrazione è per MF1 alimentato con  $\text{CO}_2$  con uscita in condizioni atmosferiche. Il fondo scala dello strumento è 600 L/h.

Per la definizione della portata reale è necessario quindi conoscere la portata di set-point in L/h impostata dall'operatore, il volume in  $\text{cm}^3$  e il tempo nel quale il gas riempie questo volume.

Per la misura del volume si utilizza una siringa in vetro, direttamente collegata al mass flow, sulla quale sono presenti delle tacche che rappresentano rispettivamente 100, 200 e 300  $\text{cm}^3$ ; si prende il tempo con un cronometro e man mano che il flusso riempie la siringa si riportano i valori in corrispondenza delle varie tacche. Si ripetono le misure per varie portate di set-point.

Per trovare la portata effettivamente erogata si moltiplica il volume in  $\text{cm}^3$  per 3.6 ottenendo i litri e infine si divide per il tempo.

Con i valori ottenuti è stato generato un grafico in Excel della portata reale in funzione della portata di set-point con la rispettiva equazione lineare di interpolazione (Figura 4.4).

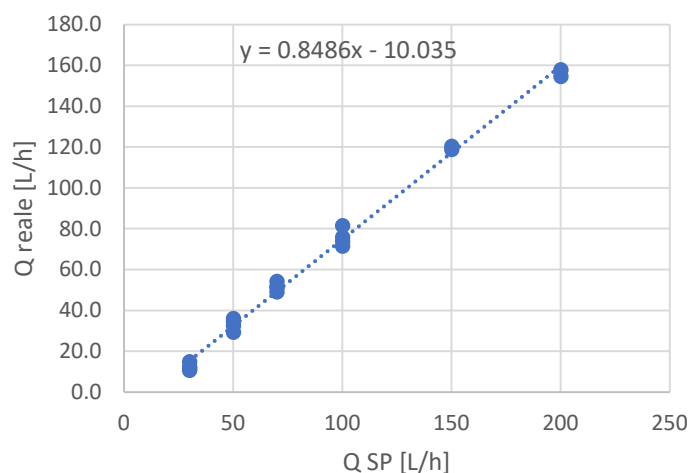


Figura 4.4 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF1 alimentato con CO<sub>2</sub>

Si procede allo stesso modo con la calibrazione di MF1 alimentato questa volta con aria, in condizioni atmosferiche. Si crea anche qui un grafico della portata reale in funzione della portata di set-point con la rispettiva equazione lineare (Figura 4.5).

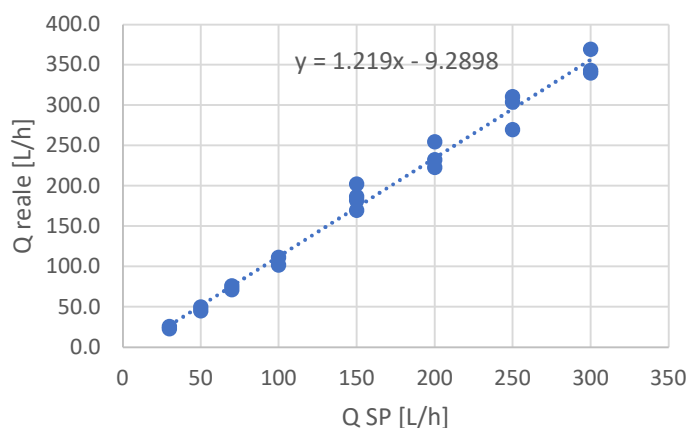


Figura 4.5 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF1 alimentato con aria

#### 4.1.2.2. Calibrazione MF2

Analogamente si è proceduto con la calibrazione di MF2 alimentato con aria in condizioni atmosferiche. Il fondo scala dello strumento è 1000 L/h. Il grafico della portata reale in funzione della portata di set-point per MF2 alimentato da aria con la rispettiva equazione lineare è riportato in Figura 4.6.

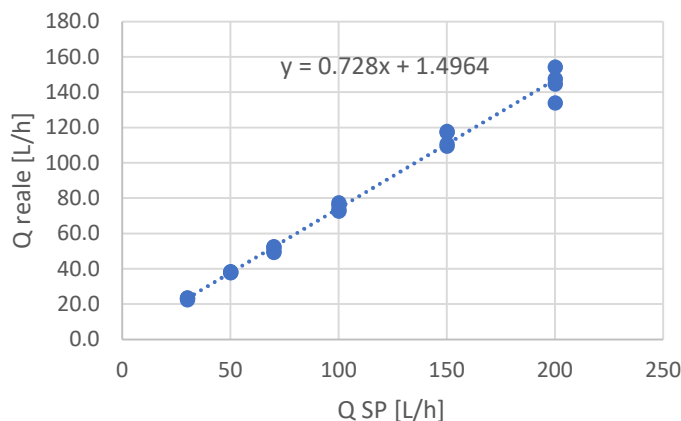


Figura 4.6 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF2 alimentato con aria

#### 4.1.2.3. Calibrazione MF3

Anche per MF3 alimentato con aria in condizioni atmosferiche, si procede allo stesso modo. Il fondo scala dello strumento è 600 L/h ottenendo i dati riportati in Figura 4.7.

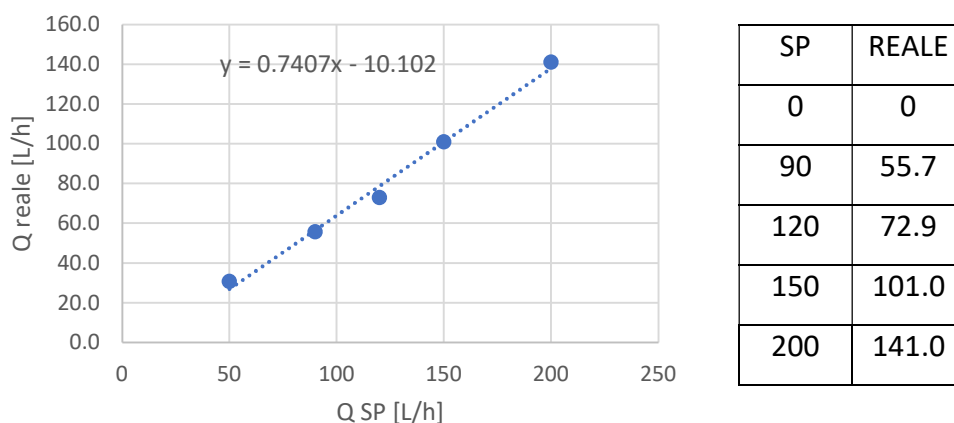


Figura 4.7 Portata reale in funzione di quella di set-point per MF3 alimentato con aria

#### 4.1.3. Analizzatore di gas

È previsto un analizzatore di marca GEIT dotato di pompa di aspirazione per la misurazione continua delle concentrazioni di O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e idrocarburi più pesanti del metano, collegato a metà colonna del reattore tramite una sonda piegata a L in acciaio inox con diametro interno di 4 mm. Tra la sonda e l'analizzatore è presente un filtro in cellulosa per la rimozione delle polveri che eventualmente possono essere aspirate.

È possibile visualizzare i valori delle concentrazioni sia sullo schermo integrato nello strumento, sia sul PC previo collegamento USB (vedi Figura 4.8) e in contemporanea è possibile visualizzare e salvare direttamente sul computer i dati e l'andamento delle concentrazioni.

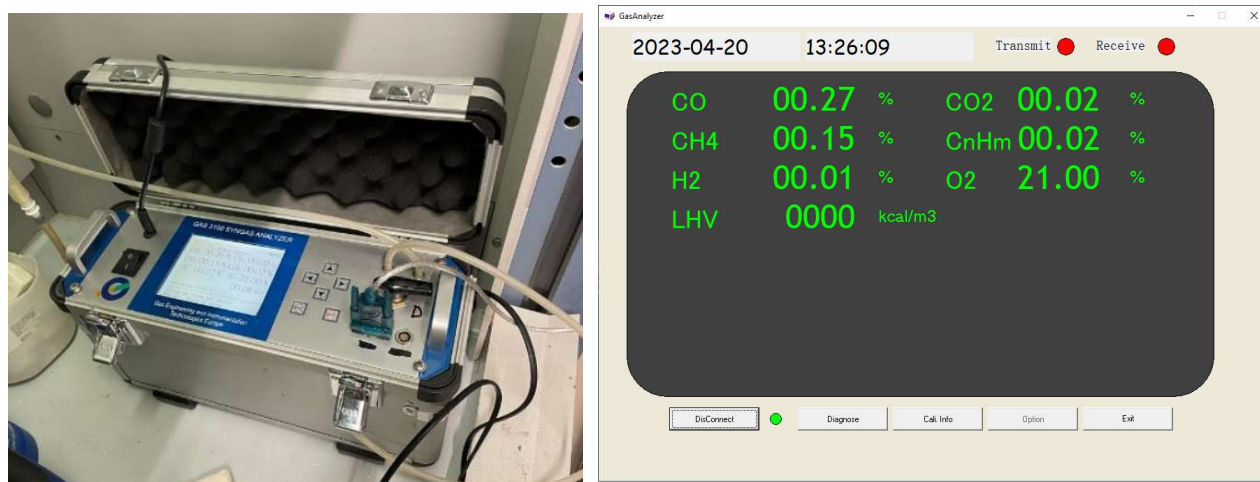


Figura 4.8 Analizzatore di gas GEIT con schermo integrato e schermata su PC

#### 4.1.4. Materiale del letto fluido

Gli ossidi metallici presenti in natura che hanno più stati di ossidazione, come gli ossidi di Ni, Fe, Mn e Cu, sono degli ottimi candidati per assumere il ruolo di oxygen carrier. Tra questi ossidi metallici, nichel e rame mostrano una migliore efficienza di trasporto e di rilascio di ossigeno nel reattore ad elevate temperature, cosa che li rende adatti all'uso nell'impianto CLG, oggetto di questo elaborato. Questi materiali, infatti, oltre al fondamentale requisito di avere più stati di ossidazione e alta attività di rilascio/cattura di ossigeno, esibiscono stabilità a lungo termine in caso di ripetuti cicli, mantenimento della capacità di trasporto dell'ossigeno, un'adeguata resistenza meccanica e resistenza all'agglomerazione, che può essere ottenuta quest'ultima accoppiando gli ossidi metallici con una matrice di supporto inerte e resistente.

Il materiale di supporto deve avere la caratteristica principale di non reagire con gli ossidi metallici in modo da evitare la produzione di fasi miscelate con temperature di fusione inferiori o minore capacità di trasporto che potrebbero intaccare le prestazioni complessive dell'OC.

Tenendo conto di questi aspetti, i geopolimeri possono essere una soluzione ottimale per essere utilizzati come supporto, essendo porosi, nonché termicamente e meccanicamente resistenti fino a 1000°C. I geopolimeri sono costituiti da polimeri sintetici inorganici (polisialato-siloso) ottenuti per reazioni di sospensioni acquose di alluminosilicato amorfo con soluzione acquosa di silicati alcalini [37] che consentono di generare dopo consolidamento a bassa temperatura una matrice

solida e resistente nella quale è possibile incorporare la polvere di ossido metallico. Inoltre la microstruttura su scala nanometrica e la rete di pori nella matrice geopolimerica incrementano la diffusione e la disponibilità dell'ossigeno.

La capacità complessiva di trasporto dell'ossigeno dipende dal rapporto tra l'ossido metallico e il materiale inerte, nonché dalla superficie attiva, dal volume dei pori e dalla dimensione delle particelle [38].

L'oxygen carrier che è stato preparato e poi utilizzato nei test, è un'oxygen carrier sintetico OC ottenuto tramite la miscelazione di polvere di ossido di rame (CuO), avente un'area superficiale specifica di  $8.8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  (analisi BET), con un geopolimero sintetizzato (GP13) la cui matrice è stata generata attraverso una consolidazione chimica di alcali-alluminosilicati, con il seguente protocollo di preparazione:

- 35 g di metacaolino M1200S (produttore IMERYS);
- 31.7 g di ossido di rame;
- 53.3 g di silicato di potassio.

Per la preparazione del geopolimero a base di ossido di rame si uniscono insieme in un contenitore il metacaolino e l'ossido di rame e dopo una veloce miscelazione manuale si aggiunge il silicato di potassio.

Per ottenere un composto ben amalgamato, il contenitore opportunamente sigillato viene inserito in un miscelatore planetario con movimento su 3 assi alla velocità di 1000 rpm per un tempo di 10 minuti, ottenendo una pasta molto densa.

Il preparato così ottenuto è stato colato all'interno di stampini in silicone, i quali sono stati posti in un contenitore di plastica in moto tale che, quando si inserisce nel forno a 80°C per un 2 ore, la temperatura e umidità rimangono controllate all'interno del materiale e non ci sia l'evaporazione veloce dell'acqua che potrebbe creare delle crepe. Questa fase permette una consolidazione chimica degli alcali-alluminosilicati e la formazione della matrice del geopolimero, seguita da 24 h di polimerizzazione a temperatura ambiente (Figura 4.9).

Lo stesso procedimento si applica per la preparazione del geopolimero schiumato, che prevede l'aggiunta di acqua ossigenata (6 mL) nella soluzione densa, la quale impartisce macroporosità durante il consolidamento della pasta.



Figura 4.9 A sinistra il composto denso, al centro gli stampi dentro il forno e a destra il geopolimero ottenuto

Dopo consolidamento e sfornatura, i manufatti di geopolimero (Figura 4.9) sono macinati con un martello su piastra rigida (Figura 4.10), per evitare eccessiva polverizzazione. I granuli ottenuti vengono poi setacciati nella granulometria desiderata utilizzando 4 setacci impilati di 0.5, 0.32, 0.2 e 0.1 mm.

Con il quantitativo utilizzato, si sono realizzate tre frazioni granulometriche: 36 g da 0.32-0.5 mm, 11 g da 0.2-0.32 mm e 25 g da 0.1-0.2 mm che verranno utilizzati per i test descritti nel seguito (Figura 4.10).

L'OC è stato etichettato con il prefisso Gp per la matrice geopolimerica, seguito dal tipo di ossidi metallici aggiunti, in questo caso viene definito GpCuO.

Tabella 4.1 Proprietà di GpCuO

Area specifica superficiale	8.8 m <sup>2</sup> /g
Densità versata	1.48 g/cm <sup>3</sup>
Densità della particella	3.30 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura di fusione	>1100°C

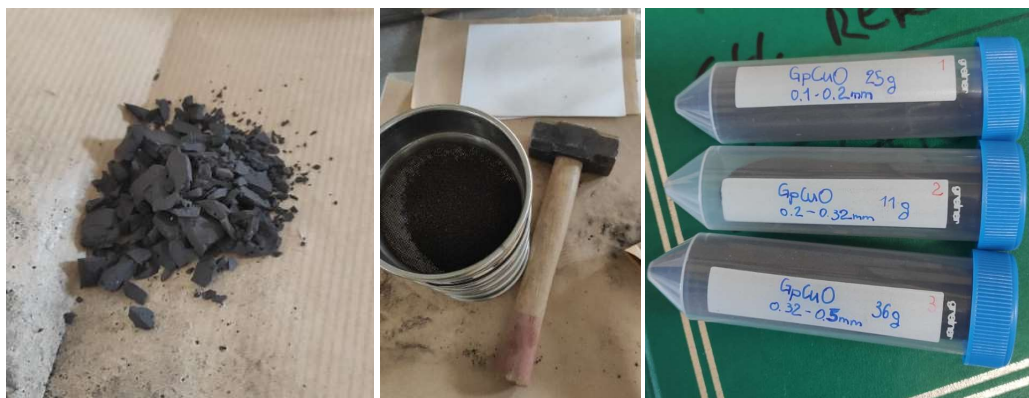


Figura 4.10 Macinazione e setacciatura di GpCuO

#### 4.1.5. Combustibile (char)

La biomassa combustibile, tal quale o carbonizzata, è un composto chimico in grado di cedere il carbonio, il quale si legherà a sua volta all'ossigeno ceduto dall'oxygen carrier per poi formare il monossido di carbonio (CO), che è il principale prodotto del processo studiato in questo lavoro di Tesi. Tuttavia potranno formarsi anche altri composti ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ) che costituiranno la miscela gassosa (syngas) in uscita dal reattore.

In tutte le prove che verranno analizzate e discusse in questo elaborato, si è scelto di utilizzare come biomassa il cippato di faggio (BW) che è una biomassa ligno-cellulosica (Figura 4.13) di origine forestale le cui analisi immediata ed elementare sono riportate in Tabella 4.2. come già detto ampiamente nel capitolo precedente, lo studio di questo processo si può estendere ad altre tipologie di biomassa con caratteristiche simili.

Nello specifico di questo lavoro di Tesi, il cippato di faggio è stato sottoposto a devolatilizzazione o carbonizzazione al fine di rimuovere qualsiasi effetto derivante dal veloce rilascio di volatili e incrementare il contenuto di carbonio del combustibile. Per la produzione del char è stato caricato un quantitativo di circa 20 g per volta di cippato di faggio in taglia grossolana in un reattore in acciaio inossidabile a temperatura di  $800^\circ C$  e alimentato nella parte inferiore da una portata di azoto inerte ( $N_2 = 200 \text{ L/h}$ ).

Dopo 30 minuti, si estrae il carboncino (char) ottenuto, notando che il quantitativo risultante è molto minore rispetto a quello di partenza (circa 20%) poiché, come si desiderava, le sostanze volatili e l'umidità presente all'interno della biomassa sono state rilasciate. Per la realizzazione di un ulteriore quantitativo di char si procede allo stesso modo.

Successivamente, si passa alla macinazione grossolana in un mortaio di porcellana e alla setacciatura del char per ottenere due diverse frazioni granulometriche: una 0.10-0.20 mm (100-200) e una  $< 0.10 \text{ mm}$  (Figura 4.11).



Tabella 4.2 Analisi immediata ed elementare della biomassa

Analisi immediata (proximate), % in peso:			
Umidità	Carbonio fisso	Sostanze volatili	Ceneri
12.5	13.5	73.2	0.8
Analisi elementare della biomassa, % in peso su base secca e priva di ceneri:			
C	H	N	O
49.1	5.2	0.5	45.2



Figura 4.11 Macinazione e setacciatura del char

I test riportati in questo elaborato fanno riferimento all'alimentazione di combustibile effettuata nella parte superiore del reattore attraverso un imbuto di vetro in lotti da 0.5 o 1 grammo. Nelle prove si è utilizzato prevalentemente char devolatilizzato di granulometria 0.1-1 mm perché il processo di gassificazione CLG si vuole applicare solamente al carbonio e non ai volatili che sono contenuti nella biomassa e facilmente rilasciabili, per cui sono scarsamente a contatto con il letto fluido. Il char risulta essere più difficile da gassificare rispetto al cippato di faggio; pertanto, la presenza dell'oxygen carrier consente di favorire la conversione a syngas e di evitare l'eccessiva diluizione in azoto, rispetto alla tradizionale gassificazione in aria.

In conclusione le tipologie di combustibile impiegato sono catalogate come segue e mostrate in Figura 4.12,13 e 14:

Tabella 4.3 Tipologie di combustibile

Char 0.1-1 mm	CH1
Char grossolano (coarse)	CH2
Cippato di faggio (chips)	BW



Figura 4.12 Char grossolano

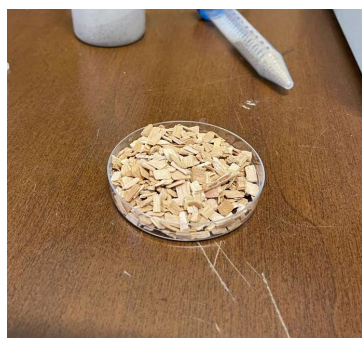


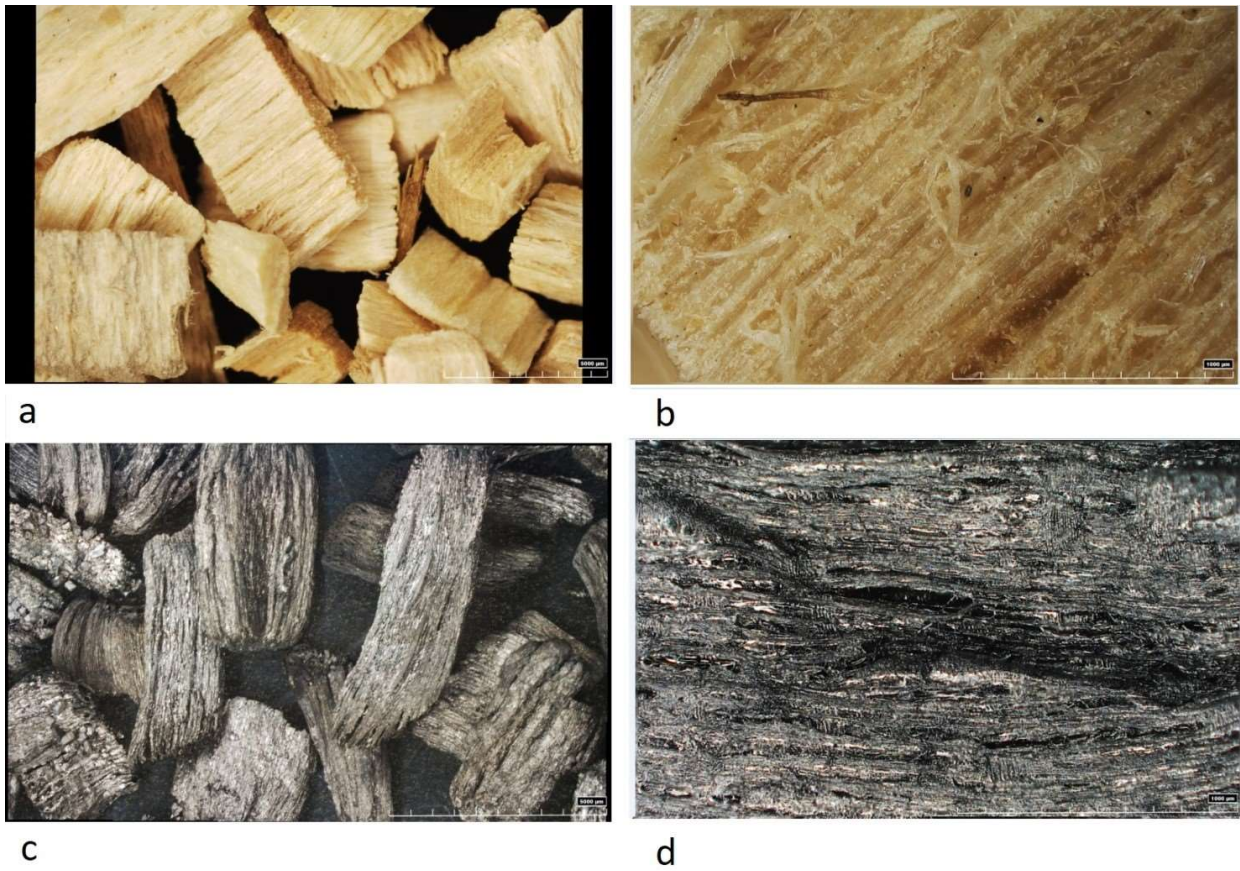
Figura 4.13 Cippato di faggio (chips)



Figura 4.14 Char 0.1-1 mm

Da un'analisi termogravimetrica in condizioni ossidative è stato determinato che CH1 possiede un contenuto residuo di ceneri pari al 3% e quindi si assume che il restante 97% sia carbonio.

La Figura 4.15 mostra le immagini acquisite con un microscopio ottico ad alta definizione HIROX RH-2000 e due diversi ingrandimenti sia per la biomassa tal quale che per il char. Si può notare come la tipica struttura fibrosa della biomassa originaria viene conservata nel materiale carbonizzato, sebbene le fibre siano state trasformate in filamenti di carbonio, con la differenza sostanziale che i legami tra le fibre della biomassa, dovuti a presenza di cere e composti organici, sono molto indeboliti nel char, rendendo pertanto tale materiale molto più friabile.



*Figura 4.15 immagini del cippato di faggio (a e b) e char (c e d) ottenute con microscopia ottica ad alta definizione a diversi ingrandimenti*

## CAPITOLO 5 - PROCESSO DI GASSIFICAZIONE ATTRAVERSO CHEMICAL LOOPING (CLG): risultati sperimentali

### 5.1. Curva di fluidizzazione

Come già anticipato nel capitolo 1, la velocità minima di fluidizzazione per uno specifico sistema solido-gas può essere stimata sperimentalmente da misure di pressione al variare della portata di gas.

Per questa prova si è utilizzato un impianto costituito da un tubo in acciaio inox di diametro interno 20 mm, lunghezza 800 mm, con all'interno 40 g di GpCuO 0.32-0.5 mm che funge da letto fluido. La prova è stata realizzata sia freddo ovvero alla temperatura ambiente (25°C), che a caldo (900°C). Per ricavare la curva di fluidizzazione è necessario riportare i valori della portata di gas immesso e misurare il salto di pressione alla base del reattore con un manometro differenziale. Sono state eseguite queste misure prima diminuendo e poi aumentando la portata di gas immessa nel reattore. Tali misure sono riportate in Tabella 5.1 e diagrammate in Figura 5.1.

*Tabella 5.1 Valori di portata, velocità superficiale e salto di pressione per la determinazione della curva di fluidizzazione a freddo*

Q [ $\frac{L}{h}$ ]	U [cm/s]	$\Delta P$ [mmH <sub>2</sub> O]
286	25.3	120
249	22.0	108
212	18.8	97
197	17.4	93
182	16.1	86
168	14.8	82
153	13.5	76
138	12.2	70
123	10.9	62
101	8.9	51
64	5.7	34

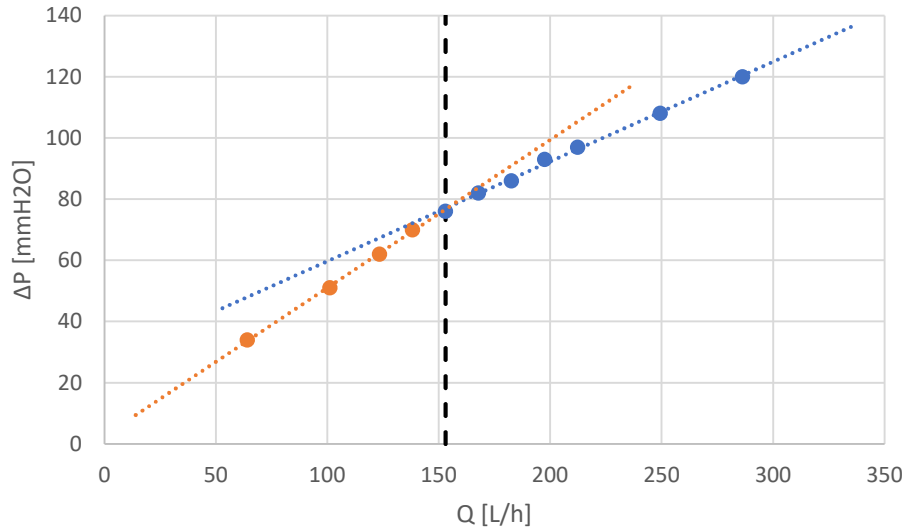


Figura 5.1 Curva di fluidizzazione a freddo

Come si può notare dalla Figura 5.1, in corrispondenza della portata di  $153 \frac{L}{h}$  e velocità superficiale di  $13.5 \frac{cm}{s}$  si riscontra un cambio di pendenza del grafico che sta a significare il raggiungimento della condizione di fluidizzazione.

Per la curva di fluidizzazione a caldo, le misure sono riportate in Tabella 5.2 e diagrammate in Figura 5.2.

Tabella 5.2 Valori di portata, velocità superficiale e salto di pressione per la determinazione della curva di fluidizzazione a caldo

Q [ $\frac{L}{h}$ ]	U [cm/s]	$\Delta P$ [mmH <sub>2</sub> O]
101	8.9	334
64	5.7	236
27	2.4	131
12	1.1	81
5	0.4	55
20	1.7	102
86	7.6	304
108	9.6	355
116	10.2	372
138	12.2	420
153	13.5	449
71	6.3	256
57	5.0	217
49	4.3	199
42	3.7	175

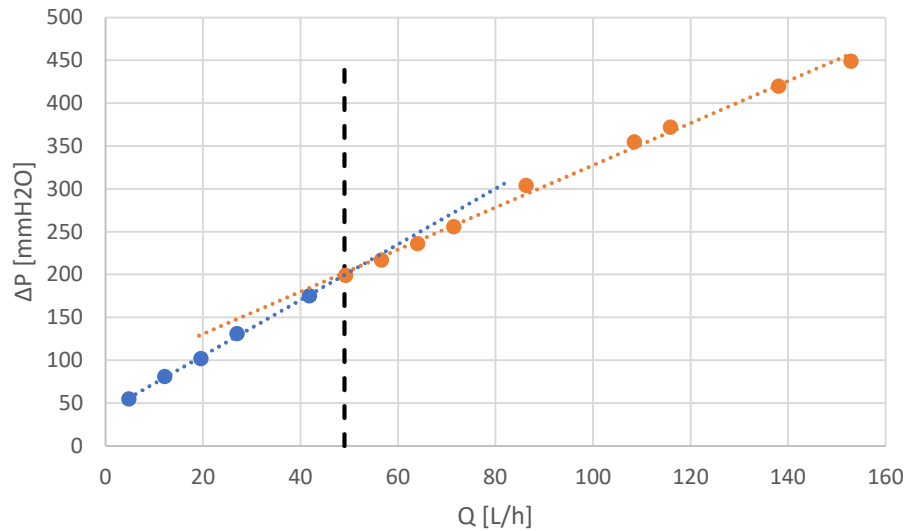


Figura 5.2 Curva di fluidizzazione a caldo

In questo caso a caldo, in corrispondenza della portata di  $49 \frac{\text{L}}{\text{h}}$  e velocità superficiale di  $4.3 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  si riscontra un cambio di pendenza (Figura 5.2). la diminuzione della velocità di fluidizzazione operando ad alta temperatura, è dovuta agli effetti contrastanti sulla densità (diminuisce) e viscosità (aumenta) del gas fluidizzante, mantenendo praticamente costante la densità del solido fluidizzato. La conoscenza della velocità di minima fluidizzazione consentirà successivamente il dimensionamento dell'impianto e la conduzione degli esperimenti in condizioni di eccesso di fluidizzazione.

## 5.2. Capacità di trasporto dell'oxygen carrier

La reazione di riduzione/ossidazione dell'OC è la seguente:



Il calore di reazione di R.16 è stato calcolato con il software HSC 6.1 e riferito alle condizioni standard ( $T=0^\circ\text{C}$ ).

Per il sistema formato dai tre composti della reazione R.16, è stato calcolato con il software HSC 6.1 l'equilibrio, assumendo inizialmente 1 kmol di CuO e 1 kmol di  $\text{N}_2$  (inerte diluente) per una temperatura compresa tra i 700 e 1000°C. I risultati sono riportati nel diagramma di Figura 5.3.

Dalla Figura 5.3 si può osservare come il CuO man mano che la temperatura cresce riesce a convertirsi maggiormente e quindi rilasciare più ossigeno ma la conversione non è totale nemmeno alla temperatura di 1000°C.

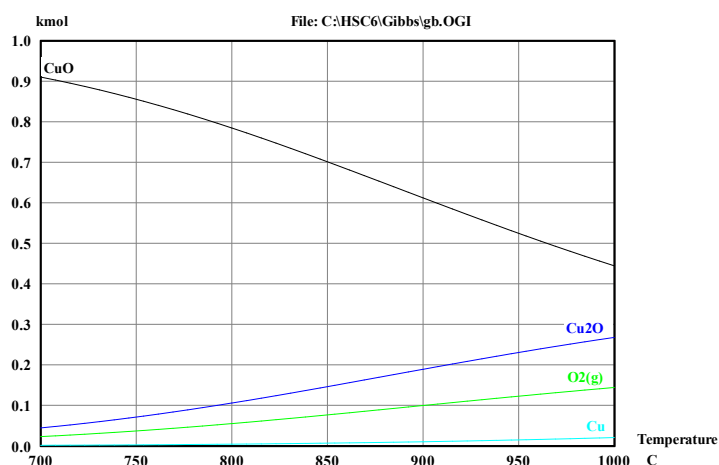


Figura 5.3 Stima termodinamica della reazione di riduzione/ossidazione dell'OC a base di CuO

Come test preliminare si è voluto verificare quale fosse il comportamento dell'oxygen carrier GPCuO, se sottoposto alternativamente ad atmosfera riducente e ossidante.

Si sono svolte due prove ripetute che hanno permesso di osservare come, flussando il reattore con una miscela  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  (portata  $64 \frac{\text{L}}{\text{h}}$  di  $\text{CO}_2$ :  $29 \frac{\text{L}}{\text{h}} + \text{N}_2$ :  $35 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ ) alla temperatura di  $945^\circ\text{C}$ , GPCuO riesca a cedere  $\text{O}_2$  alla fase gassosa. La Figura 5.4, elaborata con i dati provenienti dall'analizzatore GEIT, mostra come passando ad un'atmosfera inerte (in assenza di ossigeno), l'ossigeno non va subito a 0% (profilo rosso e arancione). Questo a dimostrazione che l'oxygen carrier sta cedendo ossigeno; infatti, si può osservare un andamento a gradino molto simile per i due intervalli.

A seguito del primo e poi del secondo intervallo in atmosfera inerte, è necessario rigenerare l'oxygen carrier ovvero sottoporlo a un'atmosfera ossidante (aria) in modo che l'ossigeno possa essere catturato dal letto e disponibile per un nuovo ciclo in atmosfera riducente. Anche in questo caso, una volta che si passa all'alimentazione in aria con portata di 67 L/h, come ci si aspettava l'ossigeno non va subito al valore atteso per l'aria (21% vol.) ma prima per alcune decine di secondi, una certa quantità viene sottratta dal carrier (profilo verde e giallo) cosicché l'aria in uscita dal reattore risulta impoverita di ossigeno.

Il valore teorico di ossigeno rilasciato dall'ossido CuO si calcola come:

$$\text{peso atomico CuO} = \text{peso atomico Cu} + \text{peso atomico O} = 63.5 + 16 = 79.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{EQ.19}$$

L'ossigeno rilasciato secondo R.16 è:  $\frac{16}{2} = 8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , da cui:  $\frac{8}{79.5} 100 = 10.06\%$  in peso.

Per il materiale composito GPCuO esso si riduce a 3.75%, in considerazione di un contenuto di CuO pari a 37.3%. Pertanto, la capacità teorica di rilascio di ossigeno molecolare risulta essere:

$$O_{2,\text{teorico}} = \frac{3.75}{100} \frac{1}{32} = 0.00117 \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 1.17 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \quad \text{EQ.20}$$

Considerando che il contenuto di letto nel reattore è pari a 44 g, si ottiene che la capacità teorica di rilascio è di:

$$O_{2,\text{teorico letto}} = 0.00117 \frac{\text{mol}}{\text{g}} 44 \text{ g} = 0.05150 \text{ mol} = 51.50 \text{ mmol} \quad \text{EQ.21}$$

Questo valore può essere confrontato con l'ossigeno realmente rilasciato dal letto durante la fase riducente, calcolato con il seguente integrale:

$$n_{O_2} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{P Q_0 O_2 \% \text{vol} f.c.}{R T 100} dt = \frac{P Q_0}{R T} \int_{t_1}^{t_2} \frac{O_2 \% \text{vol} f.c.}{100} dt \quad \text{EQ.22}$$

Dove P e Q sono rispettivamente la pressione e la portata volumetrica di gas; P, Q<sub>0</sub>, R e T costanti durante il processo. Come intervallo temporale di integrazione si considera tutta la fase riducente del test:  $t_2 - t_1 = 21$  minuti; T = 293 K = temperatura ambiente; P = 0.0821 atm = pressione atmosferica; Q<sub>0</sub> = 64  $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ .

Il termine f.c. nell'EQ.22 indica il fattore correttivo della portata alimentata Q<sub>0</sub> di CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, lo si introduce perché durante la fase riducente e ossidante l'ossigeno viene catturato o rilasciato rispettivamente dall'OC, quindi, la portata presente all'interno del reattore varia istante per istante e ne bisogna tenere in conto all'interno dell'integrale:



$$f. C. \text{riducente} = \frac{100}{100 - O_2 \% \text{vol}}; \quad \text{EQ.23}$$

$$f. C. \text{ossidante} = \frac{79}{100 - O_2 \% \text{vol}}. \quad \text{EQ.24}$$

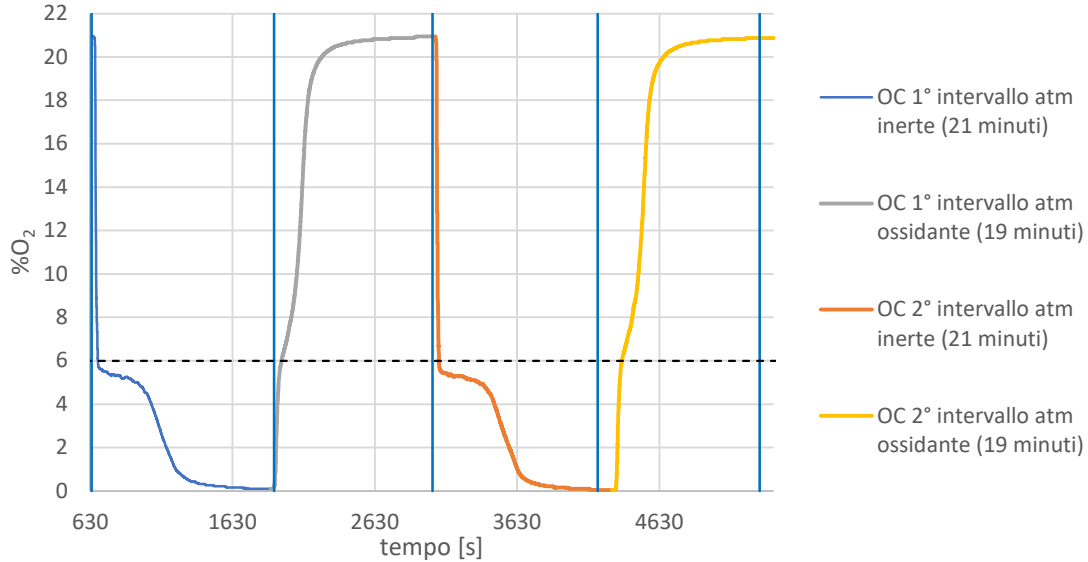


Figura 5.4 Andamento dell'ossigeno per la valutazione del comportamento dell'OC durante le fasi di atmosfera inerte:  $CO_2 + N_2$  64 L/h e ossidante: aria 64 L/h a  $T = 945^\circ C$

Nella Figura 5.4 sono anche presenti delle linee azzurre verticali che rappresentano gli istanti di passaggio da atmosfera riducente e ossidante. La linea tratteggiata a 6% rappresenta il valore di soglia superiore di  $Y_{O_2}$  durante la fase riducente.

È possibile valutare anche l'ossigeno che viene catturato dall'OC durante la fase ossidante. Considerando l'EQ.22 si trova l'integrale di tutto l'ossigeno misurato durante questa fase, quindi, per trovare quello realmente catturato dal letto bisogna sottrarre all'integrale il contenuto di ossigeno nella portata di aria alimentata (pari al 21% vol.) durante la fase di atmosfera ossidante (intervallo temporale 19 minuti).

L'ossigeno contenuto nella portata di aria alimentata è pari a:

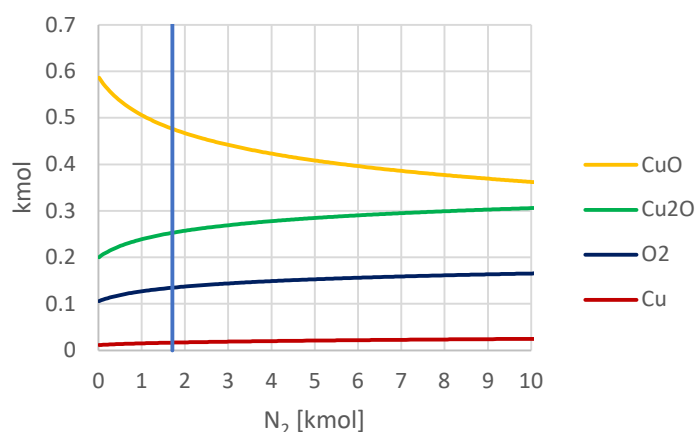
$$Q_{O_2} = \frac{67}{3600} \frac{L}{s} \cdot 0.21 \cdot 1140 \text{ s} = 4.46 \text{ L} \quad \text{EQ.25}$$

$$Q_{O_2} = \frac{4.46 \text{ L}}{293} \frac{L \text{ atm}}{0.0821 \text{ K} \frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}}} = 0.1854 \text{ mol} = 185.40 \text{ mmol} \quad \text{EQ.26}$$

Tabella 5.3 Valori di ossigeno rilasciato, misurato e catturato durante le fasi di atmosfera riducente e ossidante

Intervallo	Atm riducente, CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Atm ossidante, aria	Atm ossidante, aria
	O <sub>2</sub> rilasciato [mmol]	O <sub>2</sub> misurato [mmol]	O <sub>2</sub> catturato [mmol]
1	26.11	153.50	31.9
2	26.43	146.2	39.2

Come si può notare dalla Tabella 5.3, il valore dell'ossigeno rilasciato risulta essere più basso rispetto a quello catturato ed entrambi sono minori del valore teorico di rilascio/cattura del letto pari a 51.50 mmol. Il motivo di questa differenza può essere spiegato con un'analisi termodinamica ricavata dal software HSC Chemistry 6.1 della reazione R.16 che coinvolge il GpCuO alla temperatura di 945°C, considerando una fissata alimentazione di CO<sub>2</sub> (0.45 kmol) e una quantità crescente di N<sub>2</sub> (da 0 a 10 kmol). I risultati sono riportati in Figura 5.5.


 Figura 5.5 Analisi termodinamica a  $T = 945^{\circ}\text{C}$  per portata di azoto crescente

Dai profili delle specie in fase gas si determina la condizione rappresentata dalla linea verticale a N<sub>2</sub> pari a 1.71 kmol che corrisponde a 0.135 kmol di ossigeno ovvero alla frazione percentuale di 6% (vedi Figura 5.4) e una conversione di CuO pari al 52.3%, come riportato nei calcoli a seguire.

$$n\text{CO}_2 = 0.450 \text{ kmol}, n\text{N}_2 = 1.710 \text{ kmol}, n\text{O}_2 = 0.135 \text{ kmol} \quad \text{EQ.27}$$

$$\% \text{O}_2 = \frac{n\text{O}_2}{n\text{O}_2 + n\text{N}_2 + n\text{CO}_2} \cong 6\% \quad \text{EQ.28}$$

$$n\text{CuO} = 0.477 \text{ kmol} \rightarrow 52.3\% \text{ di CuO convertito}$$

In conclusione CuO non si decompone completamente in atmosfera inerte alla temperatura di 945°C, giustificando la differenza riscontrata tra il valore sperimentale e quello stechiometrico.

### 5.3. Test con CH1 atmosfera CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> a 945°C

Sono stati svolti test con alimentazione in lotti di combustibile (char o cippato) all'interno del reattore sotto un'atmosfera alternata riducente e ossidante, per valutare come questo processo potesse essere efficace per la produzione di syngas.

La maggior parte delle prove riportate in questo elaborato sono state condotte in un'atmosfera riducente composta da una miscela di CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> e solamente due prove, che verranno mostrate nel seguito, sono state completate in un'atmosfera inerte di solo azoto a due diverse temperature.

L'atmosfera ossidante composta da aria è sempre la stessa per tutte le prove.

La Figura 5.6 mostra il profilo di CO e CO<sub>2</sub> ottenuti durante un test a temperatura di 945°C, tramite un'alimentazione multipla di 0.5 grammi di char con granulometria 0.1-1 mm, alternando la rigenerazione con aria. In questa prova, una volta che si passa ad atmosfera inerte (CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = 64 L/h), si procede all'alimentazione del char: appare subito un picco di CO (R.10), seguito da un profilo in lenta diminuzione. Da notare, che i tre picchi sono molti simili tra loro, indicando un'effettiva rigenerazione dell'OC durante la fase in aria (Figura 5.6).

I test con GPCuO danno luogo anche alla generazione di CO<sub>2</sub> grazie alla grande disponibilità di ossigeno da parte dell'OC, abbassando così la conversione di carbonio in CO.

Come si può notare dalla Figura 5.6, infatti, a seguito dell'alimentazione di char si ottiene un picco elevato di CO<sub>2</sub> che rappresenta la reazione di combustione del carbonio esotermica (R.9), molto più veloce della reazione di Boudouard (R.12). Solo quando R.12 diventa prevalente, il profilo di CO<sub>2</sub> decresce perché parte del char converte la CO<sub>2</sub> in CO; poi quando tutto il carbonio si è esaurito, l'anidride carbonica tende a ritornare al suo valore prefissato di alimentazione.

Le reazioni chimiche che entrano in gioco in questa fase, come già descritto nel capitolo 1, sono: R.9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.

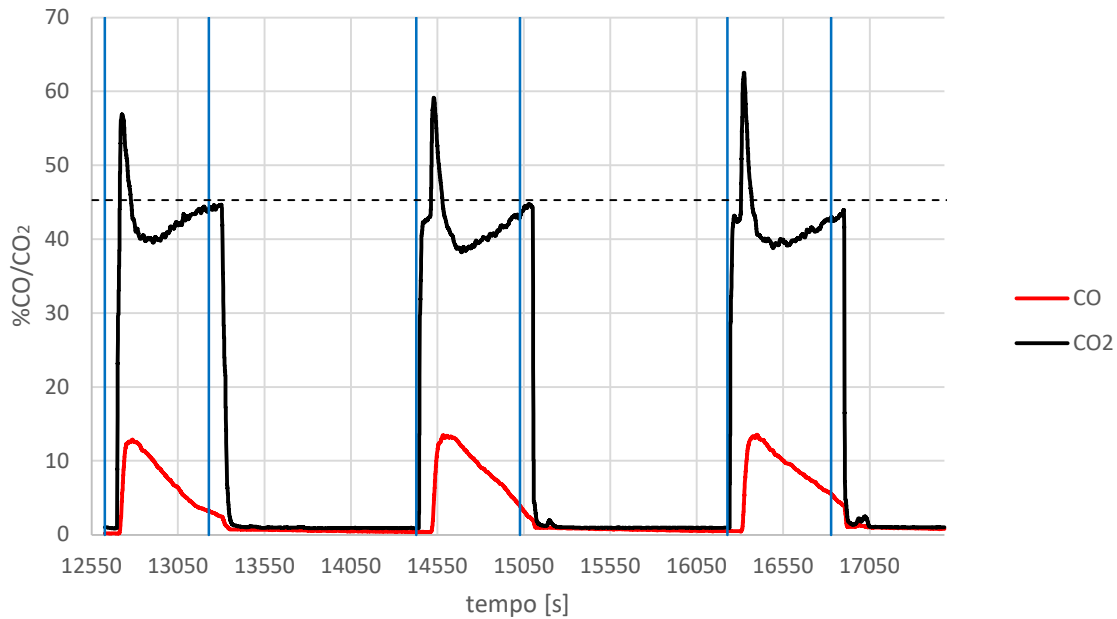


Figura 5.6 Andamento delle frazioni molari di CO e CO<sub>2</sub> da CHI sotto un'atmosfera inerte di CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 64 L/h a T = 945°C

Questo meccanismo è efficiente per produrre un gas con alto contenuto di CO e soprattutto la reazione R.12, che dal punto di vista di conversione chimica a CO, offre un valore più alto rispetto alle altre reazioni ma la cinetica è limitata e fortemente endotermica.

L'integrazione nel tempo dei profili di CO e CO<sub>2</sub> ha permesso il calcolo delle moli di entrambi i composti per ogni lotto di char, con la formula:

$$n_{\text{CO}} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{P Q \text{CO}_{\% \text{vol}}}{R T 100} dt = \frac{P Q}{R T} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\text{CO}_{\% \text{vol}}}{100} dt \quad \text{EQ.29}$$

Dove P e Q sono rispettivamente la pressione e la portata volumetrica di gas; P, Q, R e T costanti durante il processo. Come intervallo temporale di integrazione si considera  $t_2 - t_1 = 10$  minuti = 600 secondi; T = 293 K = temperatura ambiente; P = 0.0821 atm = pressione atmosferica; Q = 64  $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ .

Nella Figura 5.6 sono presenti delle linee azzurre verticali che rappresentano gli intervalli temporali su cui si sono calcolati gli integrali di CO e una linea tratteggiata nera che rappresenta la concentrazione di CO<sub>2</sub> nella miscela riducente.

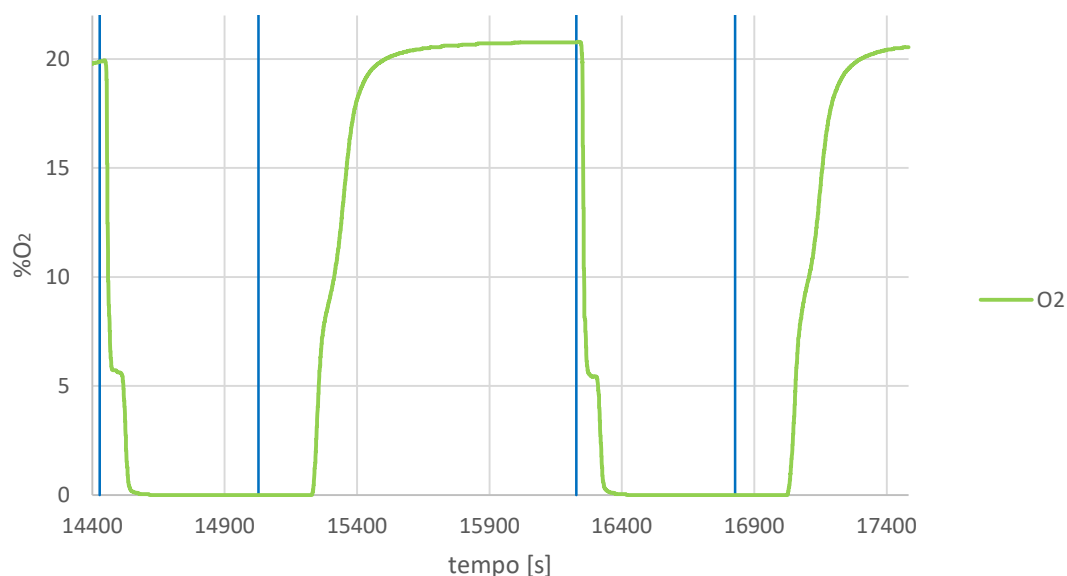
Da EQ.29 si calcolano le moli prodotte di CO per ogni intervallo ed inoltre è possibile ricavare la resa di CO in funzione del char alimentato come rapporto del valore medio delle moli prodotte di CO ( $\bar{n}_{\text{CO}}$ ) e il peso del combustibile alimentato (Tabella 5.4).

Tabella 5.4 Moli prodotte di CO, valore medio delle moli di CO prodotte e resa

Intervallo	$n_{CO}$ [mol]	$\bar{n}_{CO}$ [mol]	Resa CO $\left[\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right]$
1	0.0300	0.0330	0.0660
2	0.0343		
3	0.0346		

È stato riportato anche l'andamento dell'ossigeno di questo test (Figura 5.7) che è simile a quello del test preliminare effettuato per verificare la capacità dell'oxygen carrier. Questo dimostra che anche con la presenza del combustibile all'interno del reattore avviene l'atteso rilascio di  $O_2$  e la rigenerazione dell'OC. In tal caso l'ossigeno del carrier è sfruttato maggiormente perché l'ossigeno rilasciato viene progressivamente consumato dalle reazioni di gassificazione.

Le linee verticali azzurre identificano gli intervalli di alternanza in condizioni riducenti e ossidanti.


 Figura 5.7 Andamento delle frazioni molari di  $O_2$  da CHI sotto un'atmosfera inerte  $CO_2 + N_2$  64 L/h a  $T = 945^\circ C$

Solo a titolo illustrativo la fotografia di Figura 5.8 mostra la vista dall'alto del reattore a letto fluido durante un test di gassificazione. Si nota la presenza di particelle di char che sono sospese immediatamente sopra al letto fluido e si osserva il corretto funzionamento fluidodinamico del sistema ad alta temperatura, soprattutto l'assenza di fenomeni di segregazione [39].



*Figura 5.8 Vista dall'alto del reattore*

### 5.4. Test con CH1 atmosfera N<sub>2</sub> a 945°C

È stato effettuato anche un test sotto un'atmosfera inerte di solo azoto (200 L/h) utilizzando un lotto di char da 0.5 g di granulometria 0.1-1 mm alla temperatura di 945°C per verificare l'effetto in assenza di CO<sub>2</sub> che interagisce via reazione R.12.

In questa condizione l'OC rilascia prontamente l'ossigeno, ma non essendoci limitazioni termodinamiche esercitate dalla presenza di CO<sub>2</sub> all'alimentazione, molto del carbonio presente nel char si trasforma in CO<sub>2</sub> invece che in CO, abbassando così la sua resa (vedi Figura 5.9 e Tabella 5.5).

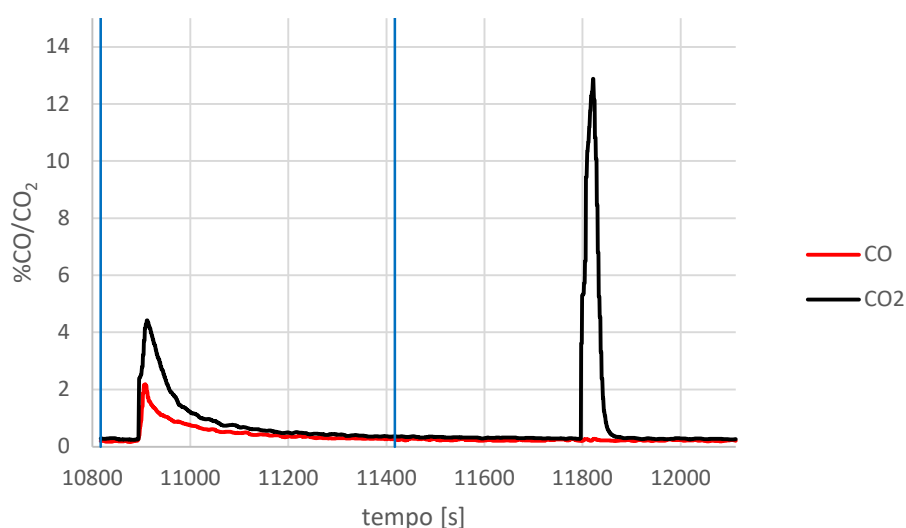


Figura 5.9 Andamento delle frazioni molari di CO e CO<sub>2</sub> da CH1 in N<sub>2</sub> a T = 945°C

Da EQ.29, considerando sempre un intervallo temporale di 10 minuti, si calcolano le moli prodotte di CO nell'intervallo riducente e si ricava la resa di CO riferita a 0.5 g di char:

Tabella 5.5 Moli prodotte di CO e resa

Intervallo	n <sub>CO</sub> [mol]	Resa CO $\left[\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right]$
1	0.0069	0.0138

Si può confrontare questo valore ottenuto con la resa della prima prova descritta, svolta alla stessa temperatura di 945°C, ma in condizioni di atmosfera inerte CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (200 L/h) alimentando lotti di 0.5 g di char di granulometria 0.1-1. Di fatto, la resa migliore è stata ottenuta con l'adozione della

prima atmosfera con l'ossigeno ceduto dall'OC di  $66.0 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ , dove le reazioni R.9, 10 sono esotermiche e forniscono calore per la reazione endotermica R.12, contro la resa di questa prova pari a  $13.80 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ .

Per quanto riguarda la produzione di  $\text{CO}_2$  si nota in Figura 5.9 come avviene la conversione di C in  $\text{CO}_2$  sia durante la fase di atmosfera riducente che di quella ossidante a differenza di CO che si produce solo nella prima fase. Questo perché il carbonio residuo, che non era riuscito a reagire durante la fase di gassificazione in atmosfera inerte e rimasto poi nel reattore, reagisce prontamente con l'ossigeno presente nella portata di aria alimentata, aumentando così ancora di più la conversione in  $\text{CO}_2$ .

Sempre tramite EQ.29 è possibile determinare il quantitativo di  $\text{CO}_2$  prodotta durante le due tipologie di atmosfere:

Tabella 5.6 Moli di  $\text{CO}_2$  prodotte

Intervallo	Atmosfera riducente, $\text{N}_2$	Atmosfera ossidante, aria
	$n_{\text{CO}_2}$ [mol]	$n_{\text{CO}_2}$ [mol]
1	0.0121 mol	0.0089 mol

Inoltre, dal calcolo dell'anidride carbonica prodotta in fase ossidante è possibile definire quanto carbonio non ha reagito durante il processo di gassificazione e considerando che il carbonio ha massa atomica  $12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , si ricava:

$$n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2} \text{ m. a. C} = 0.0089 \text{ mol} \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.11 \text{ g} \quad \text{EQ.30}$$

Tale valore rappresenta circa il 20% del carbonio presente nel combustibile alimentato. Pertanto sarà necessario in futuro modificare le condizioni sperimentali per limitare l'incompleta gassificazione del char durante la fase riducente.



## 5.5. Test con CH1 atmosfera N<sub>2</sub> a 900°C

L'effetto della temperatura di reazione è stato valutato nelle medesime condizioni del precedente test in N<sub>2</sub> a 900°C, alimentando tre lotti di char da 0.5 g di granulometria 0.1-1 mm (Figura 5.10).

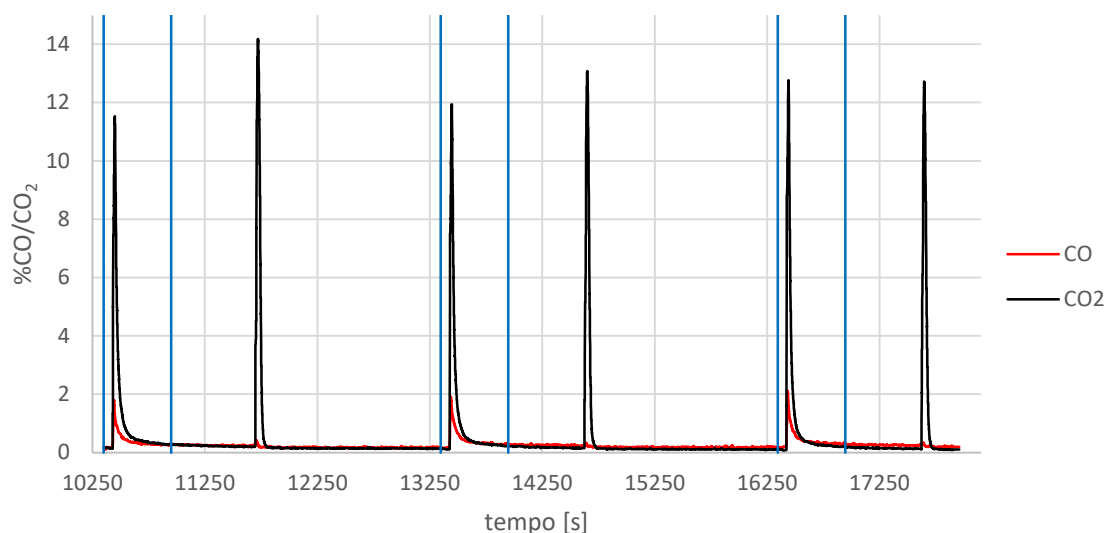


Figura 5.10 Andamento delle frazioni molariali di CO e CO<sub>2</sub> da CH1 in N<sub>2</sub> a T = 900°C

Come il caso precedente, da EQ.29 si calcolano le moli prodotte di CO nell'intervallo di tempo di 10 minuti in fase riducente e poi la resa di CO riferita a 0.5 g di char (Tabella 5.7).

Tabella 5.7 Moli prodotte di CO, valore medio delle moli di CO prodotte e resa

Intervallo	$n_{CO}$ [mol]	$\bar{n}_{CO}$ [mol]	Resa CO $\left[\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right]$
1	0.0054	0.0057	0.0115
2	0.0058		
3	0.0060		

Si può notare, sia dalla Figura 5.10 che dal calcolo della resa, che questa variazione di temperatura incide negativamente, seppur di poco, sulla resa di CO, infatti questo test a temperatura più bassa rispetto a quello a 945°C, porta un risultato peggiore (0.0115 contro  $0.0138 \frac{\text{mol}}{\text{g}}$ ) e conseguentemente tutto il carbonio inconvertito, si converte in CO<sub>2</sub> nella successiva fase ossidativa.

Anche in questo test si può calcolare la produzione di CO<sub>2</sub> sia in atmosfera riducente che ossidante perché si presenta lo stesso fenomeno di carbonio residuo che non ha reagito durante la prima fase (Tabella 5.8).

*Tabella 5.8 Moli di CO<sub>2</sub> prodotte*

intervallo	Atmosfera riducente, N <sub>2</sub>	Atmosfera ossidante, aria
1	0.0145	0.0125
2	0.0138	0.0110
3	0.0137	0.0104

Dal calcolo dell'anidride carbonica prodotta in fase ossidante è possibile definire quanto carbonio non ha reagito durante il processo di gassificazione e considerando che il carbonio ha massa atomica  $12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , si ricava:

*Tabella 5.9 Grammi di carbonio non reagito*

Intervallo	n <sub>C</sub> [g]
1	0.150
2	0.132
3	0.125

Ovviamente tali valori sono alquanto maggiori dei rispettivi ottenuti a 945°C (Tabella 5.6).

## 5.6. Test con BW atmosfera CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> a 945°C

Il test è stato svolto alla temperatura di 945°C con alimentazione in 3 lotti di 1 g di cippato di faggio sotto le condizioni di atmosfera di CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> pari a 64 L/h e un'atmosfera ossidante di aria pari a 56 L/h. I risultati sono riportati nelle Figure 5.11 (CO e CO<sub>2</sub>) e 5.12 (O<sub>2</sub>).

La prova ha prodotto picchi molto elevati di CO rispetto a CH<sub>4</sub> (fino a circa 18%), con conseguente minore conversione del carbonio in CO<sub>2</sub>. Le tre alimentazioni hanno dato luogo a risposte abbastanza ripetitive, come si vede in Figura 5.11.

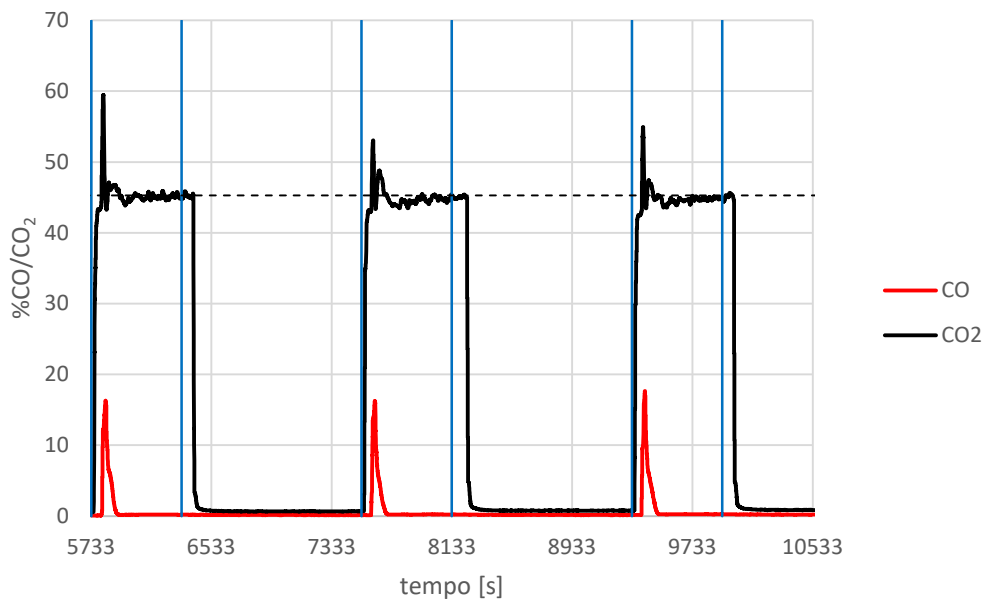


Figura 5.11 Andamento delle frazioni molari di CO e CO<sub>2</sub> da BW a T = 945°C

Applicando EQ.29, si ricava la resa di CO:

$$\text{Resa CO (atmosfera CO}_2 + \text{N}_2, 64 \text{ L/h, } 945^\circ\text{C)} = \frac{0.0072 \text{ mol}}{1 \text{ g}} = 0.0072 \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad \text{EQ.31}$$

Tuttavia tale resa è sottostimata perché riferita al peso del combustibile tal quale che possiede anche i volatili rilasciati durante i primi istanti dopo l'alimentazione, mentre il carbonio fisso residuo è significativamente minore, ovvero circa 0.14 g (Tabella 4.2).

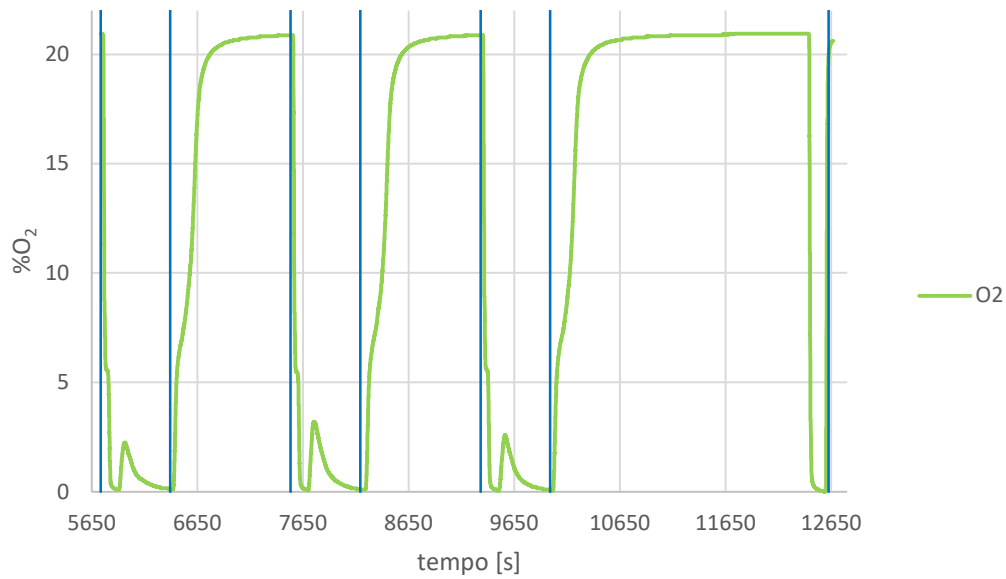


Figura 5.12 Andamento delle frazioni molari di O<sub>2</sub> da BW a T = 945°C

Il profilo delle frazioni molari di ossigeno nella fase di atmosfera riducente ha un andamento alterno in discesa e poi in risalita (Figura 5.12) perché inizialmente è presente la fase di rilascio dei volatili dal cippato di faggio che si legano all'ossigeno azzerandone la frazione molare. Successivamente, l'ossigeno reagisce solo con il carbonio fisso e pertanto torna ad essere in eccesso, per cui la frazione molare cresce raggiungendo un picco e poi declina per esaurimento del carrier. A dimostrazione di questo, si può vedere chiaramente in Figura 5.11 come il profilo di CO<sub>2</sub> ha un picco iniziale dovuto alla reazione con l'ossigeno (R.9) e poi si riporta al valore di concentrazione di alimentazione perché l'anidride carbonica non contribuisce alla produzione di CO dai volatili, come invece accadeva nella prova alle stesse condizioni ma con alimentazione di char, che è costituito al 97% da carbonio.

## 5.7. Riepilogo e commenti sui test condotti

La Tabella 5.10 riassume le prove condotte in questo lavoro di Tesi e i principali risultati ottenuti.

In particolare, il massimo valore di resa in CO pari a  $65.9 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  è stato ottenuto a temperatura di 945 °C e in presenza di CO<sub>2</sub> ( $Y_{\text{CO}_2} = 0.45$ ) che contribuisce anche per il meccanismo della reazione di Boudouard. In tali condizioni il picco di CO è stato pari a circa 13%, risultando perciò diluito in CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> della corrente di fluidizzazione.

Tabella 5.10 Riepilogo dei risultati dei test eseguiti

	T [°C]	Q <sub>tot</sub> [l/h]	F	W <sub>F</sub> [g]	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub> [-]	%CO picco	%CO <sub>2</sub> picco	n <sub>co</sub> [mmol]	Resa CO [ $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ ]
19-01	940	200	CH1	0.5	0	2.19	4.42	6.9	13.80
					0.25	3.61	27.1	23.8	44.20
						4.86	27.2	22.0	
						3.99	27.48	20.5	
25-01	900	200	CH1	0.5	0.15	1.51	21.26	15.8	29.53
						2.09	23.09	14.9	
						1.95	24.43	13.6	
	900	200	CH1	0.5	0	1.80	11.54	5.4	11.47
						1.91	11.94	5.8	
						2.11	12.77	6.0	
02-02	940	200	CH1	1.0	0.15	4.09	27.33	41.1	41.10
					0.2537	7.06	31.30	54.8	50.10
						6.43	33.39	45.5	
						6.31	35.1	50.0	
23-02	940	100	CH1	0.5	0.4059	6.83	54.5	25.1	49.07
						6.31	52.83	23.8	
						6.50	52.07	24.5	
23-02	940	100	CH1	0.5	1	10.43	96.39	31.3	59.53
						10.39	96.32	30.7	
						9.51	94.80	27.3	
28-02	945	64	CH1	0.5	0.4531	12.89	56.92	30	65.93
						13.30	59.16	34.3	
						13.04	62.55	34.6	
29-03	900	64	CH1	0.5	0.4531	6.90	61.54	19.0	34.60
						5.14	60.78	15.6	
27-02	945	64	CH2	0.5	0.4531	11.54	50.90	30.1	57.60
						11.91	51.99	27.5	
	945	64	BW	1.0	0.4531	16.00	48.40	3.6	6.35
						24.09	46.68	9.1	
28-02	945	64	BW	1.0	0.4531	20.40	59.47	7.4	7.2
						20.33	53.06	6.8	
						22.08	54.96	7.4	

T = temperatura operativa;

$Q_{tot}$  = portata totale della miscela riducente/ossidante in [L/h];

F = tipologia di combustibile. CH1 è il char di granulometria 0.1-1 mm, CH2 è il char grossolano (coarse) e

BW è il cippato di faggio (chips);

$W_F$  = quantità di biomassa inserita nel reattore in [g];

U = velocità operativa in  $\left[\frac{cm}{s}\right]$ ;

$Y_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{Q_{N_2} + Q_{CO_2}}$  = contenuto di anidride carbonica all'interno della miscela per la fase riducente;

$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{N_2}}$  = rappresenta il rapporto tra le portate in [L/h] di anidride carbonica e azoto della miscela per la fase

riducente;

%CO picco = valore della frazione molare di picco letta dall'analizzatore di gas GEIT;

$n_{CO}$  = moli di monossido di carbonio prodotto in 10 minuti di fase riducente in [mol] e [mmol] calcolate con EQ.29;

Resa CO = rapporto della media dei valori di  $n_{CO}$  e del quantitativo di combustibile alimentato  $W_F$ .

Analizzando i dati riportati nella Figura 5.13, che include anche i risultati ottenuti precedentemente a questo lavoro di Tesi, si può notare che esiste una tendenza asintotica crescente con l'aumento della frazione molare di  $CO_2$  in ingresso e la resa di 65.9% a  $Y_{CO_2} = 0.45$  non è molto diversa dal valore asintotico finale a  $Y_{CO_2} = 1.0$ , pari a circa 70%. Tale condizione sembrerebbe pertanto essere la migliore per operare la gassificazione del char assistita dal carrier, consentendo di ottenere una miscela CO- $CO_2$  dove non sarebbe presente azoto di diluizione. Come si può notare dalla Figura 5.13, le prove svolte in atmosfera riducente con solo azoto a 900°C e 945°C ( $Y_{CO_2} = 0.0$ ) danno come resa di CO valori molto simili, dimostrando che una contenuta variazione di temperatura, non porta dei sensibili cambiamenti al rilascio di ossigeno dal carrier e all'ossidazione parziale del char, cosa che invece ha maggior rilievo per la reazione di Boudouard.

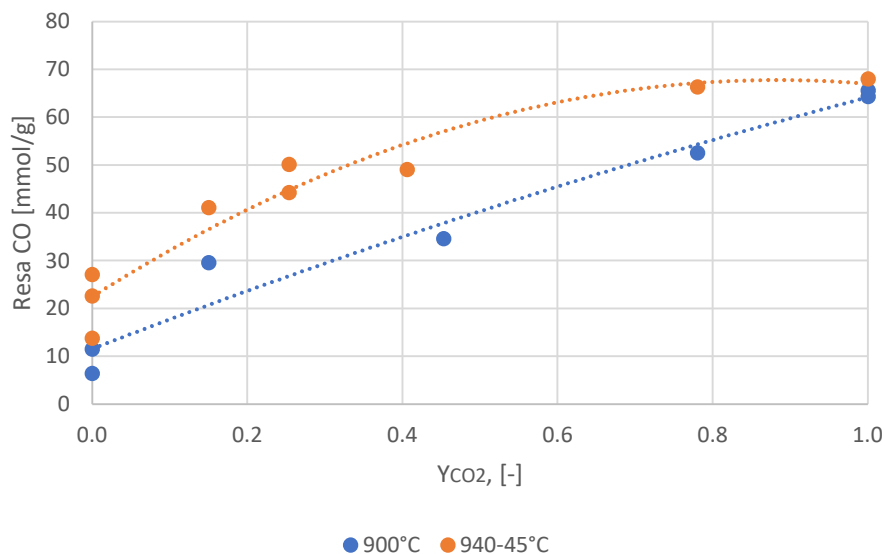


Figura 5.13 Resa di CO in funzione della %CO<sub>2</sub> contenuta nella corrente gassosa di atmosfera riducente

Nei test effettuati sono stati utilizzati 44 g di GpCuO che sviluppano 51.50 mmol teorici di O<sub>2</sub> (vedi paragrafo 5.2). Pertanto l'alimentazione di 0.50 g di char corrispondenti a 40.42 mmol di C, in considerazione del contenuto di ceneri nel char (riportato nel paragrafo 4.1.5.), risulterebbe minore rispetto al valore stechiometrico previsto dalla reazione di ossidazione parziale R.10.

La differenza di ossigeno teorica è pari a:

$$\Delta O_2 = \frac{[(51.50 * 2) - 40.42]}{2} = 31.29 \text{ mmol} \quad \text{EQ.32}$$

Si nota che le prove in atmosfera inerte sono state condotte in eccesso di ossigeno teorico. Tuttavia come già detto in precedenza esso non è reso del tutto disponibile per limiti termodinamici e di diffusione di materia all'interno dei singoli granuli. Inoltre una frazione di ossigeno potrebbe aver dato luogo a produzione di CO<sub>2</sub> per ossidazione totale (reazione R.9), come si vede dai tracciati di concentrazione della Figura 5.9 in condizioni inerti.

Si deve anche considerare che la rigenerazione del carrier potrebbe non essere stata completata durante la fase ossidante, dando luogo a una minore disponibilità di ossigeno rispetto al valore teorico nei cicli successivi delle prove ripetute. In definitiva si può affermare che nella maggioranza dei test effettuati si sia operato in condizioni molto prossime alle condizioni stechiometriche di ossidazione parziale per quanto riguarda il rapporto tra oxygen carrier e combustibile.

Per quanto riguarda il bilancio di energia si deve considerare che le due reazioni principali di ossidazione parziale R.10 e di Boudouard R.12 danno contributi opposti; la prima è esotermica ( $\Delta H = -110.7 \text{ KJ/mol}$ ) e la seconda è endotermica ( $\Delta H = 172.1 \text{ KJ/mol}$ ).

Considerando la condizione  $Y_{\text{CO}_2} = 0.0$  con alimentazione di 1 g di C, soltanto la reazione di ossidazione parziale dà contributo con una resa di CO pari a  $25 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  (vedi Figura 5.13) ovvero 25 mmol = 0.025 mol di CO prodotte ed essendo esotermica rilascia una quantità di calore  $Q_0$  pari a:

$$Q_0 = 0.025 \text{ mol} (-110.7) 1000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -2768 \text{ J} \quad \text{EQ.33}$$

Invece nel caso  $Y_{\text{CO}_2} = 1.0$  entra in gioco anche la reazione di Boudouard che produce un eccesso di CO, alzando la resa rispetto al caso precedente a  $68 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  (vedi Figura 5.13).

La differenza tra le rese è pari a  $43 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  che corrisponde alla produzione di 43 mmol di CO provenienti dalla conversione di 21.5 mmol = 0.0215 mol di C convertito. Anche in questo caso è possibile calcolare il calore richiesto dalla reazione endotermica:

$$Q_1 = 0.0215 \text{ mol} (172.1) 1000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 3700 \text{ J} \quad \text{EQ.34}$$

Si può notare che il sistema non risulta in equilibrio termico perché in queste condizioni la prima reazione di ossidazione parziale non riesce a sostenere la seconda di Boudouard che richiede più calore di quello generato.

Assumendo un valore intermedio di  $Y_{\text{CO}_2}$  pari a 0.21 che corrisponde a una resa di  $41 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  ottenuto con una procedura iterativa si ottiene la condizione di equilibrio termico in cui il contributo della reazione di ossidazione parziale eguaglia quello della reazione di Boudouard. Tale valore di  $Y_{\text{CO}_2}$  sarà preso in considerazione per la programmazione delle prove nell'impianto in funzionamento continuo (vedi capitolo 6).

In conclusione questo lavoro di Tesi è stato principalmente indirizzato allo studio della gassificazione del char ottenuto da cippato di faggio a seguito di devolatilizzazione. Ciò ha consentito di rimuovere qualsiasi effetto derivante dal veloce rilascio di volatili e incrementare il contenuto di carbonio fisso del combustibile, che rappresenta la frazione meno reattiva e che pertanto richiede maggiore disponibilità di ossigeno per la gassificazione.



## CAPITOLO 6 – PROGETTAZIONE DI IMPIANTO DA LABORATORIO IN CONTINUO

Nell'ambito del progetto di ricerca, in cui questo lavoro di tesi di laurea è stato condotto, si rende necessario sviluppare il processo di gassificazione *chemical looping* in condizioni stazionarie.

Pertanto, è stato deciso di utilizzare una configurazione di impianto a letto fluido doppio stadio, con circolazione del carrier tra il reattore di gassificazione, operato in modalità letto fluido bollente, e il reattore di rigenerazione, operato in modalità di trasporto pneumatico, interconnessi tra loro con un sifone e un ciclone separatore della miscela gas-solido. Lo scopo del ricircolo da un reattore all'altro è quello di sottoporre ciclicamente le particelle ad un'atmosfera riducente per la gassificazione e ossidante per la rigenerazione, consentendo di fatto di poter operare in modalità continua, anche relativamente all'alimentazione di combustibile, senza alternare la fase riducente e ossidante come in un impianto a singolo stadio.

L'impianto può essere idealmente schematizzato in quattro principali componenti come illustrato in Figura 6.1:

1. Reattore di gassificazione (letto fluido);
2. Reattore di ossidazione (letto trascinato);
3. Stadio di separazione del carrier dalla corrente di trasporto (ciclone);
4. Stadio di ricircolo tra il reattore di gassificazione e quello di ossidazione (sifone).

Il sistema complessivo viene definito letto fluido circolante o CFB (Circulating Fluidized Bed).

Il letto bollente opera con velocità superficiale poco superiore a quella di minima fluidizzazione. Il letto trascinato prevede velocità superficiali elevate oltre quella terminale in modo da rendere possibile il trascinamento di particelle, con notevole agitazione del sistema anche causata da possibili ricadute nel letto. Il ciclone e il sifone assicurano il funzionamento continuo del sistema, mantenendo mediamente costante il livello del letto fluido bollente e la massa di solido nel letto trascinato che altrimenti si svuoterebbe rapidamente.

L'impianto da laboratorio per motivi di sicurezza sarà installato sotto cappa aspirante dotata di idonei filtri e pertanto è vincolato a dimensioni prefissate, con un'altezza massima di 1200 mm e una pianta rettangolare massima di 300x400 mm.

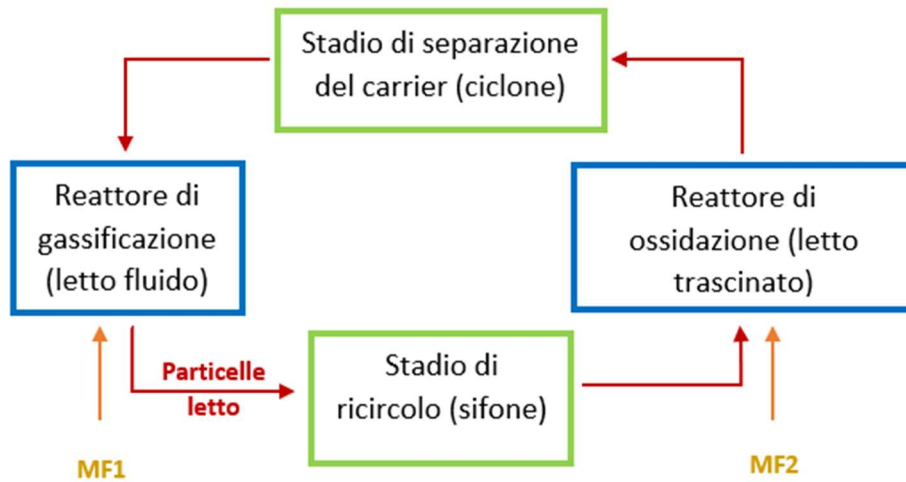


Figura 6.1 Schema a blocchi dell'impianto dual bed

In questo capitolo verrà inizialmente proposto uno studio preliminare di natura fluidodinamica in impianto stazionario a temperatura ambiente e una volta valutato il suo funzionamento si prosegue al calcolo dei parametri principali dell'impianto ad alta temperatura.

### 6.1. Studio preliminare in impianto stazionario a temperatura ambiente

Al fine di verificare il comportamento fluidodinamico e ottenere delle informazioni preliminari per la progettazione dell'impianto di gassificazione è stato utilizzato un impianto a circolazione doppio stadio già disponibile in laboratorio, operante in condizioni ordinarie di temperatura e pressione. Le sue caratteristiche sono riportate in Tabella 6.1:

*Tabella 6.1 Dimensioni dei componenti dell'impianto a freddo*

	Materiale	Diametro interno [mm]	Sezione interna [mm <sup>2</sup> ]	Altezza [mm]
Reattore di gassificazione (letto fluido)	Vetro	26	531	500
Reattore di ossidazione (letto trascinato)	Vetro	15.8	196	1000
Stadio di separazione del carrier (ciclone)	PVC; PE	26	531	104
Stadio di ricircolo (sifone)	PVC; PE	8	50.3	110-90

Sono stati utilizzati tubi in vetro per poter osservare cosa accadesse all'interno delle due colonne e studiarne la fluidodinamica. Ovviamente per un impianto ad alta temperatura sarebbe necessario utilizzare materiali idonei quali acciaio inossidabile o quarzo. Inoltre, dato che si tratta di un impianto funzionante a freddo, quindi in assenza di reazioni chimiche, si è scelto di inserire sabbia silicea e non l'oxygen carrier come materiale per il letto fluido e di alimentare entrambe le colonne con aria.

Tabella 6.2 Caratteristiche sabbia silicea

diametro medio delle particelle, $d_p$	150 $\mu\text{m}$
densità $\rho_s$	2600 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
grado di pieno $\sigma_{mf}$	0.60
grado di vuoto $\varepsilon_{mf}$	0.40
$u_{mf,sabbia}$	2.4 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$
$u_{t,sabbia}$	120 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$

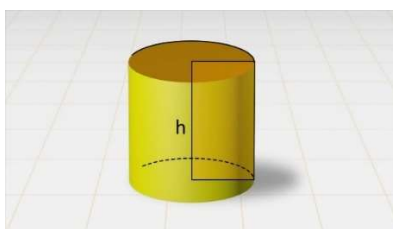
Nella colonna 1, dove è presente il letto fluido bollente, è necessario inserire idonea massa di sabbia, calcolata tenendo in considerazione di voler ottenere un'altezza del letto pari ad almeno due volte il diametro interno del tubo:

$$h = 2.5 d_{\text{int}1} = 2.5 \cdot 26 \text{ mm} = 65 \text{ mm} \quad \text{EQ.35}$$

$$A_1 = \pi \left( \frac{d_{\text{int}1}}{2} \right)^2 = \pi \left( \frac{26 \text{ mm}}{2} \right)^2 = 531 \text{ mm}^2 \quad \text{EQ.36}$$

Conoscendo l'altezza e l'area occupata dal letto si calcola il volumetto di sabbia che è contenuto nel reattore 1 (Figura 6.2):

$$V_{\text{sabbia}} = h A_1 = 65 \text{ mm} \cdot 531 \text{ mm}^2 = 34515 \text{ mm}^3 \quad \text{EQ.37}$$


 Figura 6.2 Volumetto di sabbia con altezza  $h$ 

e infine la massa di sabbia da equivalente è:

$$m_{\text{sabbia}} = V_{\text{sabbia}} \rho_{\text{sabbia}} (1 - \varepsilon_{mf}) = \frac{34515}{1000000} \text{ m}^3 \cdot 2600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} (1 - 0.4) = 53.84 \text{ g} \quad \text{EQ.38}$$

Si rimarca che la massa caricata in impianto rappresenta una variabile operativa di processo perché può essere modificata per semplice aggiunta o sottrazione di materiale consentendo di modificare il comportamento fluidodinamico del sistema.

La portata minima di alimentazione è:

$$Q_{mf} = A_1 u_{mf,sabbia} = 531 \text{ mm}^2 \cdot 24 \frac{\text{mm}}{\text{s}} = 12744 \frac{\text{mm}^3}{\text{s}} \approx 46.0 \frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{EQ.39}$$

Dato che questa portata è un valore di soglia, si incrementa di 1.5 volte questo valore:

$$Q_1 = 1.5 Q_{mf} = 1.5 \cdot 46.0 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 69.0 \frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{EQ.40}$$

Per la colonna 2 di trasporto, si calcola la portata di aria minima per il trascinamento in base a  $u_{t,sabbia}$ :

$$Q_t = A_2 u_{t,sabbia} = 196 \text{ mm}^2 \cdot 1200 \frac{\text{mm}}{\text{s}} = 235200 \frac{\text{mm}^3}{\text{s}} = 847 \frac{\text{L}}{\text{h}} \quad \text{EQ.41}$$

Tale valore viene leggermente incrementato a  $900 \frac{\text{L}}{\text{h}}$  per garantire un miglior trascinamento.

I due reattori sono collegati rispettivamente ai mass flow MF1 e MF2 che erogano le portate di aria definite precedentemente.

Tuttavia, l'avvio dell'impianto in queste condizioni operative ha determinato un insoddisfacente comportamento fluidodinamico, soprattutto di circolazione di solidi dalla colonna 1 alla colonna 2. Pertanto, è stato necessario aumentare la massa di sabbia caricata in impianto con aggiunta di 53.9 g e incrementare le portate d'aria nelle due colonne rispettivamente a  $250 \frac{\text{L}}{\text{h}}$  (letto fluido) e  $2000 \frac{\text{L}}{\text{h}}$  (letto trascinato).

In tali condizioni si è osservata un soddisfacente comportamento fluidodinamico del sistema con evidente flusso di solido dalla colonna 1 alla colonna 2 e separazione del solido trascinato nel ciclone posto in uscita alla colonna 2 con riflusso nella colonna 1 (vedi Figura 6.3). Il principale inconveniente verificatosi è stato l'instaurarsi di forze elettrostatiche tra le colonne di vetro e la sabbia silicea che dopo un certo periodo di funzionamento (circa 5 min) ha causato eccessiva adesione di particelle di sabbia alle pareti interne delle due colonne, rendendo impossibile l'ispezione visiva e anche l'operatività.



Figura 6.3 Immagini ottenute durante il funzionamento del letto fluido circolante a freddo

### 6.1.1. Misurazione delle perdite di carico e del flusso massico di solido

Sono state misurate le perdite di carico per mezzo del manometro digitale AMECal Mod. ST-8890 0-5 collegato con una sonda alla base della colonna 2 ed è stata determinata la portata di sabbia silicea trasportata fuori dalla colonna 2. Quest'ultima è stata ottenuta dividendo la massa di sabbia raccolta in uscita dal ciclone, scollegandone il tubo di scarico nella colonna 1 e facendo defluire in un becher, per un tempo prefissato. Il flusso massimo  $G_s$  è calcolato dividendo la portata di sabbia per la sezione della colonna 2. Dopo una singola misura la sabbia viene ricaricata nell'impianto.

La massa di sabbia caricata in impianto è pari a  $W_b = 120$  g.

L'aumento delle perdite di carico (Tabella 6.3), man mano che le portate di aria vengono incrementate, è dovuto alla maggiore presenza di sabbia che fluisce nella colonna 2. Le perdite di carico sono infatti definite in funzione della massa di sabbia che fluisce ( $M_{sabbia}$ ) e della sezione del reattore ( $A_2$ ), come:

$$\Delta P [\text{Pa}] = \frac{M_{sabbia}}{A_2} g \quad \text{EQ.42}$$

$g$  = accelerazione di gravità =  $9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$  ;

da cui è possibile definire il contenuto di sabbia nella colonna 2 con la formula inversa.

Tabella 6.3 Perdite di carico misurate in diverse condizioni di portata nelle colonne 1 e 2

	$Q_{MF1} \left[ \frac{L}{h} \right]$	$Q_{MF2} \left[ \frac{L}{h} \right]$	$\Delta P$ [cmH <sub>2</sub> O]	$\Delta P$ [Pa]	$M_{sabbia}$ [g]
1	235	511	6.0	588.4	11.74
2	235	584	5.6	549.2	10.97
3	235	657	6.5	637.4	12.7
4	356	657	8.0	784.5	15.7
5	478	511	6.2	608.0	12.1
6	478	584	8.1	794.3	15.9
7	478	620	9.3	912.0	18.2
8	478	657	7.2	706.1	14.1

Si nota che il massimo valore di  $\Delta P$  è comunque inferiore a 1000 Pa e pertanto le perdite di carico attese sono di modesta entità, soprattutto se confrontate alle perdite di carico dovute alla distribuzione dell'aria alla base delle due colonne, dell'ordine di 10 kPa.

$U_1$  e  $U_2$  = velocità superficiali calcolate nei due reattori:

$$U_1 \text{ (o } U_2) = \frac{Q_{REALE}}{A_{1,2} \cdot 3600} \left[ \frac{m}{s} \right] \quad \text{EQ.43}$$

Tabella 6.4 Misura del flusso di sabbia silicea in uscita dalla colonna 2

Int.	$Q_{MF1} \left[ \frac{L}{h} \right]$	$U_1 \left[ \frac{m}{s} \right]$	$Q_{MF2} \left[ \frac{L}{h} \right]$	$U_2 \left[ \frac{m}{s} \right]$	Tempo [s]	Massa [g]	$G_s \left[ \frac{g}{s \text{ cm}^2} \right]$	$\bar{G}_s \left[ \frac{g}{s \text{ cm}^2} \right]$
3	235	0.1229	657	0.9308	9.97	2.49	0.1274	0.1082
					10.04	2.17	0.1102	
					9.72	1.66	0.0871	
4	356	0.1863	657	0.9308	9.96	4.04	0.2069	0.2117
					10.12	4.29	0.2162	
					10.11	4.44	0.2240	
					9.86	3.86	0.1997	
5	478	0.2501	511	0.7240	19.88	0.48	0.0123	0.0084
					30.27	0.49	0.0083	
					30.40	0.28	0.0047	
6	478	0.2501	584	0.8274	30.43	2.41	0.0404	0.0304
					30.44	1.70	0.0285	
					30.40	1.33	0.0223	
7	478	0.2501	620	0.8784	10.37	1.27	0.0625	0.0493
					10.04	0.98	0.0498	
					10.31	0.72	0.0356	
8	478	0.2501	657	0.9308	10.24	5.84	0.2909	0.3027
					5.35	3.47	0.3308	
					5.36	3.01	0.2864	

I tempi di raccolta della sabbia sono stati dell'ordine di decine di secondi per non modificare eccessivamente la massa di sabbia presente in impianto.

Si riportano i grafici del flusso massico medio  $\overline{Gs}$  in funzione della velocità superficiale  $U_1$  e  $U_2$  considerando rispettivamente  $U_2$  e  $U_1$  costante (Figura 6.4 e 6.5):

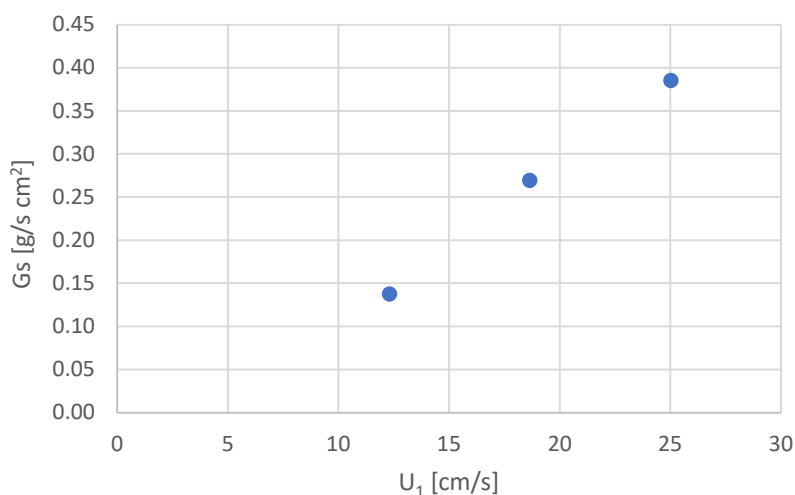


Figura 6.4 Variazione di  $G_s$  in funzione della velocità in colonna 1

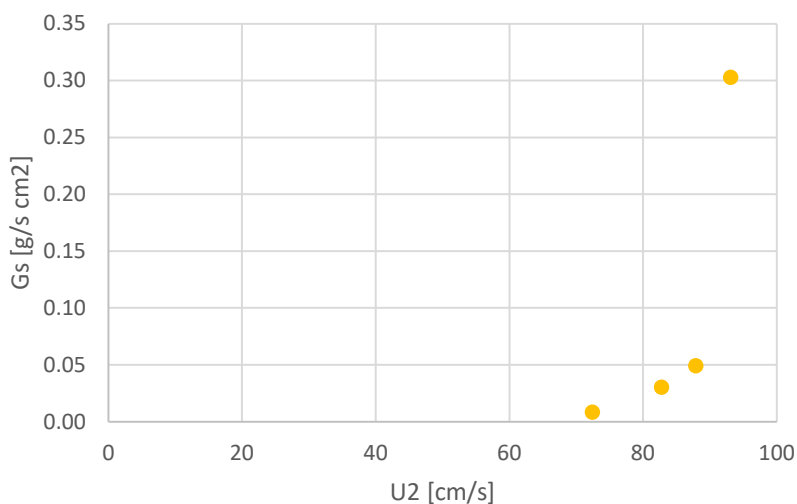


Figura 6.5 Variazione di  $G_s$  in funzione della velocità in colonna 2

L'andamento del flusso massico in funzione della velocità  $U_1$  è linearmente crescente (Figura 6.4), in conseguenza di una maggiore altezza del letto che si instaura in colonna 1 al crescere di  $U_1$ .

L'andamento in funzione di  $U_2$  è esponenziale crescente (Figura 6.5) con un rapido aumento in



prossimità della velocità di trascinamento  $u_t = 120 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ . Si deve tenere conto che la velocità  $U_2$  fa riferimento alla colonna vuota e pertanto la presenza di solido diminuisce la sezione disponibile e per continuità aumenta la velocità del gas. Inoltre, la velocità  $u_t$  si riferisce ad un diametro medio ( $150 \mu\text{m}$ ) e non tiene ben conto né delle particelle più piccole o più grandi, con conseguente inizio del fenomeno di trasporto prima dei  $120 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ , per la presenza di particelle di diametro inferiore.

I risultati ottenuti di  $G_s$  rappresentano la base per il calcolo e la progettazione dell'impianto di gassificazione operante ad alta temperatura.

## 6.2. Dimensionamento dell'impianto a caldo

Sulla scorta delle positive risultanze delle prove condotte nell'impianto a freddo che hanno dimostrato la possibilità di ottenere condizioni di circolazione del letto, si è passati al dimensionamento dell'impianto ad alta temperatura (900°C), idonea alla gassificazione della biomassa. Ovviamente, le proprietà del gas e le portate dovranno essere variate in considerazione della diversa temperatura di riferimento del processo.

Si descrivono nel seguito il dimensionamento dei quattro componenti: reattore di gassificazione, reattore di ossidazione, ciclone, sifone.

### 6.2.1. Dimensionamento del reattore di ossidazione

Per il dimensionamento del reattore di ossidazione (PT) si considerano le stesse dimensioni prese per l'impianto a freddo ovvero diametro interno di 15.8 mm e altezza di 500 mm.

Si calcola inizialmente la velocità di trascinamento considerando che il trasporto pneumatico avvenga con una certa portata di aria, il solido trascinato sia sabbia 100-200 µm (150 µm) e il grado di vuoto in ingresso sia pari a  $\varepsilon_{in} = 0.60$ , maggiore rispetto a quello di minima fluidizzazione in considerazione della maggiore diluizione nel reattore di ossidazione. Si assume una temperatura operativa di 900°C e pertanto le proprietà ricalcolate dell'aria sono:

Tabella 6.5 Proprietà fisiche dell'aria

Densità, $\rho_g$ (T = 25°C)	1.200 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Densità, $\rho_g$ (T = 900°C)	0.3049 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viscosità, $\mu_g$ (T = 25°C)	2.63 $10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s m}}$
Viscosità, $\mu_g$ (T = 900°C)	4.67 $10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s m}}$

Da EQ.16 e 17 le variabili adimensionali sono pari a:

$$d_p^* (T = 900^\circ\text{C}) = 2.29$$

$$u_t^* (T = 900^\circ\text{C}) = 0.30$$

E da EQ.18:

$$u_t (T = 900^\circ\text{C}) = 0.7019 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 70.19 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Si assume che la velocità in ingresso del gas sia almeno due volte questo valore calcolato, ovvero pari a:  $u_o = 2 \frac{m}{s}$ . Dato che l'alimentazione della portata di aria è a temperatura ambiente ovvero a 25°C, la portata di aria da alimentare è pari a:

$$Q_{aria}(T = 25^\circ C) = A_{PT} u_o \frac{25+27}{900+2} 3600 = 0.000196 \text{ m}^2 2 \frac{m}{s} \frac{25+273 \text{ K}}{900+273 \text{ K}} 3600 = 0.351 \frac{\text{m}^3}{h} = 351 \frac{L}{h} \quad \text{EQ.44}$$

Il valore di portata calcolato è sicuramente compatibile con la strumentazione di linea disponibile nel laboratorio CNR e pertanto si assume tale portata (351 L/h) per il prosieguo dei calcoli.

Si ipotizza che il solido esca alla massima velocità  $u_s = u_g - u_t$ . Pertanto è possibile calcolare la portata di solido in uscita dal reattore di ossidazione imponendo il bilancio della quantità di moto, trascurando il termine di gravità del solido contenuto nella colonna che si suppone abbia un grado di pieno molto basso. In ingresso si considera solo la quantità di moto del gas  $Q_{in}$  perché il solido è in quiete mentre in uscita si considerano i contributi della portata di gas e del solido  $Q_{out}$ :

$$Q_{in} = \frac{u_o^2}{\epsilon_{in}} A_{PT} \rho_g \quad \text{EQ.45}$$

$$Q_{out} = [\epsilon_{out} u_{g,out}^2 \rho_g + (1 - \epsilon_{out}) u_s^2 \rho_s] A_{PT} \quad \text{EQ.46}$$

Le equazioni presentano come incognite  $\epsilon_{out}$ ,  $u_{g,out}$  e  $u_s$ . È necessario aggiungere l'equazione di bilancio di massa del gas per la risoluzione matematica del sistema:

$$\rho_g u_o A_{PT} = \rho_g u_{g,out} A_{PT} \epsilon_{out} \quad \text{EQ.47}$$

Il sistema di equazioni non è lineare pertanto il calcolo è per tentativi sul grado di vuoto in uscita  $\epsilon_{out}$ , essendo direttamente calcolabile il termine  $Q_{in}$  da EQ.45:

$$Q_{in} = \frac{2^2 \text{ m}^2}{0.6 \text{ s}^2} 0.000196 \text{ m}^2 0.3049 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0.00040 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$$

Operando per tentativi, il grado di vuoto risulta  $\epsilon_{out} = 0.9998$  e la velocità di uscita del gas risulta essere uguale a:

$$u_{g,out} = \frac{u_o}{\epsilon_{out}} = \frac{2 \text{ m}}{0.99959 \text{ s}} = 2.00 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{EQ.48}$$

E la velocità di uscita del solido:

$$u_s = u_{g,out} - u_t = 2.00 \frac{\text{m}}{\text{s}} - 0.70 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 1.30 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{EQ.49}$$

Pertanto la quantità di moto in uscita eguaglia quella in ingresso, da EQ.46:

$$Q_{\text{out}} = \left[ 0.9998 \cdot 2.00^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot 0.3049 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} + (1 - 0.9998) \cdot 1.30^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot 2600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0.000196 \text{ m}^2 = 0.00041 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$$

Infine, la portata massica in uscita dal reattore è:

$$G_{\text{PT}} = (1 - \varepsilon_{\text{out}}) u_s \rho_s = (1 - 0.9998) \cdot 1.30 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 2600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0.6752 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} = 675.20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

EQ.50

$$F_{\text{PT}} = G_{\text{PT}} A_{\text{PT}} = 675.20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}} \cdot 0.000196 \text{ m}^2 = 0.1324 \frac{\text{g}}{\text{s}} = 7.94 \frac{\text{g}}{\text{min}} \quad \text{EQ.51}$$

Il valore calcolato di  $F_{\text{PT}}$  fornisce la portata di solido che circola nell'impianto e che deve essere separata dal ciclone, reimpressa nel reattore di gassificazione e ricircolata tramite il sifone.

### 6.2.2. Dimensionamento del reattore di gassificazione

Anche per il dimensionamento del reattore di gassificazione (FB) si considerano le stesse dimensioni dell'impianto a freddo, ovvero diametro interno di 26 mm e altezza di 500 mm. Il letto fluido presente all'interno è costituito dalle stesse particelle di solido che circolano in quello di ossidazione ovvero la sabbia 100-200  $\mu\text{m}$  sottoposta ad una portata di aria e operante anch'esso alla temperatura di 900°C.

Si calcola la velocità minima di fluidizzazione. Da EQ.13:

$$\text{Re} = \frac{d_s u_{\text{mf}} \rho_g}{\mu_g} (T = 900^\circ\text{C}) = 0.0073$$

E da EQ.14 si ricava:

$$u_{\text{mf}} (T = 900^\circ\text{C}) = 0.012 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 1.2 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Si assume che la velocità in ingresso del gas sia almeno dieci volte la minima fluidizzazione per assicurare un buon comportamento fluidodinamico del sistema. Si assume pertanto  $u = 0.2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , alla temperatura operativa del gassificatore.

La portata d'aria da alimentare a temperatura ambiente ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) è da EQ.44:

$$Q_{\text{aria}} (T = 25^\circ\text{C}) = A_{\text{FB}} u \frac{25+273}{900+273} 3600 = 0.000531 \text{ m}^2 \cdot 0.2 \frac{\text{m}}{\text{s}} \frac{25+273}{900+273} 3600 = 0.095 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 0.095 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 1000 = 95 \frac{\text{l}}{\text{h}}$$

Si assegna l'altezza di letto nel reattore di 100 mm pari a 3.85 volte il diametro della colonna, per cui la massa di letto è pari a:

$$W_{\text{bed}} = H_{\text{bed}} A_{\text{FB}} \rho_s \varepsilon_o = \frac{100}{1000} \text{ m } 0.000531 \text{ m}^2 2600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} 0.5 = 0.069 \text{ kg} = 69 \text{ g} \quad \text{EQ.52}$$

Considerando che la portata di solido circolante calcolata precedentemente è pari a  $F_{\text{PT}} = 7.94 \frac{\text{g}}{\text{min}}$  il tempo di residenza medio della sabbia nel reattore di gassificazione risulta:

$$t_{\text{res}} = \frac{W_{\text{bed}}}{F_{\text{PT}}} = \frac{69 \text{ g}}{7.94 \frac{\text{g}}{\text{min}}} 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \approx 521 \text{ s} \quad \text{EQ.53}$$

### 6.2.3. Dimensionamento del sifone

La circolazione delle particelle del letto tra i due reattori dipende da tre variabili fondamentali: la velocità superficiale del gas nel reattore di gassificazione, l'altezza del letto fluido e la sezione dell'orifizio del sifone. Nel paragrafo precedente si sono ricavate le prime due variabili, caratteristiche del reattore di gassificazione, in questo paragrafo invece si determina la dimensione dell'orifizio per ottenere un'adeguata portata di circolazione di solido tra i due reattori.

Il flusso in massa del solido  $G_{\text{FB}}$  dal letto fluidizzato attraverso un orifizio verso un reattore di trasporto pneumatico è descritto dall'equazione riportata nell'articolo [40]:

$$G_{\text{FB}} = C_d (\varepsilon_u)^{2.35} \frac{A_{\text{ori}}}{A_{\text{FB}}} [2 \rho_s (1 - \varepsilon_{\text{mf}}) \Delta P_{\text{ori}}]^{0.5} \quad \text{EQ.54}$$

Dove  $\varepsilon_{\text{mf}} = 0.60$  è il grado di vuoto alla minima fluidizzazione,  $\varepsilon_u$  è il grado di vuoto all'estremità opposta dell'orifizio ed è considerato uguale al valore assunto alla base del reattore di ossidazione (0.60).  $C_d$  è il coefficiente di scarico che viene considerato pari a 0.2.

In condizioni stazionarie di flusso, la portata massica  $F_s$  è costante nel reattore a letto fluido (FB) e attraverso l'orifizio (ori):

$$G_{\text{FB}} A_{\text{FB}} = G_{\text{ori}} A_{\text{ori}} = F_s \quad \text{EQ.55}$$

Nell'EQ.54 compare  $\Delta P_{\text{ori}}$  che rappresenta il salto di pressione nell'orifizio:

$$\Delta P_{\text{ori}} \approx H_{\text{FB}} g (1 - \varepsilon_{\text{mf}}) \rho_s \quad \text{EQ.56}$$

Si impone quindi un certo diametro interno dell'orifizio pari 2 mm:

$$A_{\text{ori}} = 0.000028 \text{ m}^2 = 31 \text{ mm}^2$$

$$A_{\text{FB}} = 0.0000531 \text{ m}^2 = 531 \text{ mm}^2$$

Da EQ.56 e 54:

$$\Delta P_{\text{ori}} \approx 0.1 \text{ m} \cdot 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} (1 - 0.60) 2600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1020 \text{ Pa}$$

$$G_{\text{FB}} = C_d (\varepsilon_u)^{2.35} \frac{A_{\text{ori}}}{A_{\text{FB}}} [2 \rho_s (1 - \varepsilon_{\text{mf}}) \Delta P_{\text{ori}}]^{0.5} = 0.5189 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} = 518.9 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

Da EQ.55:

$$G_{\text{ori}} = \frac{G_{\text{FB}} A_{\text{FB}}}{A_{\text{ori}}} = \frac{518.9 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}} \cdot 0.000531 \text{ m}^2}{0.000028 \text{ m}^2} = 9840.57 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

Da cui:

$$F_{\text{ori}} = G_{\text{ori}} A_{\text{ori}} = 9840.57 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}} \cdot 0.000028 \text{ m}^2 = 0.2755 \frac{\text{g}}{\text{s}} = 16.53 \frac{\text{g}}{\text{min}} \quad \text{EQ.57}$$

Il valore calcolato di  $F_{\text{ori}}$  risulta maggiore del valore  $F_{\text{FB}} = 0.104 \text{ g/s}$  calcolato in uscita dal reattore di gassificazione. Tuttavia bisogna considerare che il calcolo di  $F_{\text{FB}}$  può essere sottostimato perché non tiene conto di effetti dinamici che si instaurano nel letto trascinato e che  $\Delta P_{\text{ori}}$  potrebbe risultare maggiore a causa di perdite di carico distribuite lungo il sifone, che non sono contemplate nell'EQ.56.

In definitiva la scelta del diametro di sifone assicura una circolazione maggiore rispetto a quella calcolata nel reattore di ossidazione e pertanto dovrebbe consentire il funzionamento dell'impianto. Al fine di avere una maggiore flessibilità di funzionamento si prevede di inserire un elemento di modifica della sezione dell'orifizio  $A_{\text{ori}}$  (valvola a ghigliottina) che consenta di regolare la portata  $F_{\text{ori}}$ .

#### 6.2.4. Dimensionamento del ciclone separatore

Come già anticipato, per separare le particelle di OC rigenerate nel reattore di ossidazione e reimmetterle nel letto fluido, è necessario utilizzare un ciclone separatore di interconnessione tra le due colonne.

Il ciclone separatore (Figura 6.6) è un dispositivo statico centrifugo in cui la miscela gas-solido entra attraverso un'apertura laterale con moto rettilineo che viene trasformato in elicoidale all'interno di una camera cilindrica o conica. Le particelle solide, in virtù della loro inerzia (forza centrifuga), tendono ad allontanarsi dalla traiettoria del fluido in cui sono immerse e si spostano tangenzialmente verso le pareti. La forza centrifuga che agisce sulla particella solida ne determina la separazione dal gas, quindi, tanto più è elevata la velocità tangenziale, tanto maggiore

è la forza che agisce sulla particella separandola dalla corrente di gas. Per effetto dell'urto con le pareti, le particelle cedono energia cinetica e si fermano, cadendo verso il basso per effetto della gravità e depositandosi nella tramoggia di raccolta sottostante [41].

Nella più comune configurazione, l'ingresso della corrente gassosa avviene attraverso condotti rettangolari opportunamente sagomati per favorire la deviazione del flusso senza impartire eccessiva perdita di carico e realizzare un moto elicoidale discendente. A circa metà della zona tronco cilindrica il moto si inverte per la presenza della luce di scarico. Si forma quindi un vortice ascendente di minore raggio di curvatura che convoglia la corrente gassosa depurata nel tubo di scarico, in asse con il ciclone (vedi Figura 6.6).

Il ciclone può essere utilizzato sia a caldo che a freddo, ovviamente impiegando materiali idonei (es. acciaio inossidabile). Solitamente operano a pressione atmosferica o in leggera sovrappressione.

L'efficacia della separazione del dispositivo dipende da:

- Dimensione media delle particelle (distribuzione granulometrica);
- Densità delle particelle;
- Velocità del flusso gassoso;
- Geometria costruttiva del ciclone.

In generale i cicloni separatori consentono di ottenere elevata efficienza di separazione con diametri di particelle compresi tra 3 e 50  $\mu\text{m}$  ma per ottenere una prestazione ottimale occorre dimensionarlo nel modo corretto. A tal fine è stata eseguita la procedura di progettazione riportata nel capitolo 17 di Perry's Chemical Engineering Handbook, che prevede di scalare tutte le dimensioni caratteristiche del ciclone fissando il solo diametro della camera cilindrica esterna (Tabella 6.6, 6.7 e Figura 6.7).

I dati di progetto sono i seguenti, verosimilmente ottenuti dalle condizioni sperimentali ipotizzate per l'impianto operante ad alta temperatura:

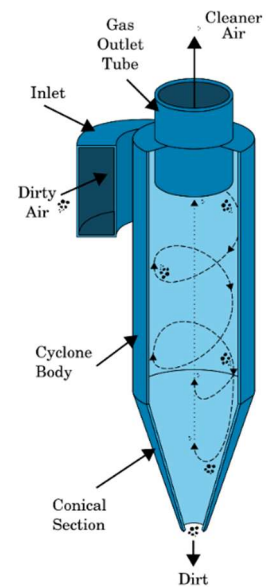


Figura 6.6 Ciclone separatore

Tabella 6.6 Dati di progetto ciclone separatore

Temperatura	900°C
Diametro ciclone, $D_c$	0.026 m = 26 mm
Portata dell'aria in ingresso, $Q_m$	$0.43 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$
Velocità a monte, $u$	$2.0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Densità del gas, $\rho_g$	$0.3049 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viscosità del gas, $\mu_g$	$4.668 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$
Densità delle particelle, $\rho_s$	$2600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Carico di particelle, $L$	$2.0 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Tabella 6.7 Dimensionamento del ciclone separatore

$B_c$	6.5 mm
$D_e$	13 mm
$H_c$	13 mm
$L_c$	52 mm
$S_c$	3.25 mm
$Z_c$	52 mm
$J_c$	6.5 mm
Flow rate, $Q = \frac{Q_m}{\rho_g}$	$1.41 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
Area di ingresso del ciclone, $A_{in} = B_c H_c$	$84.50 \text{ mm}^2$
Area di uscita del gas, $A_{out} = \frac{\pi D_e^2}{4}$	$132.73 \text{ mm}^2$
Velocità in ingresso, $v_{in} = \frac{Q \cdot 1\,000\,000}{A_{in} \cdot 3600}$	$4.64 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Velocità in uscita, $v_{out} = \frac{Q \cdot 1\,000\,000}{A_{out} \cdot 3600}$	$2.95 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
N° Reynolds in ingresso, $Re_{in} = \frac{\rho_g v_{in} H_c}{\mu_g}$	262

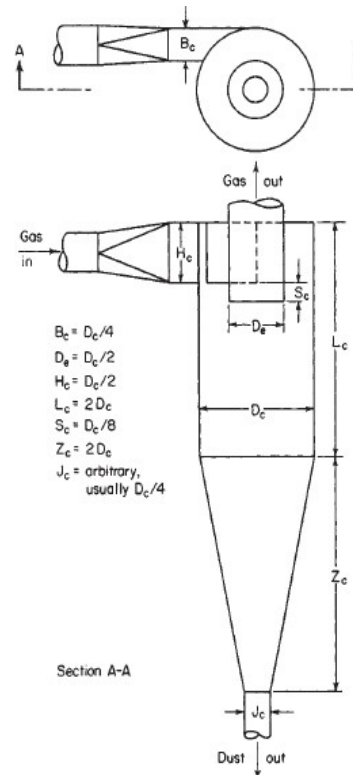


Figura 6.7 Dimensioni del ciclone separatore



Il diametro teorico minimo di separazione delle particelle nel ciclone è definito come:

$$D_{pth} = \sqrt{\frac{9 \mu_g B_c}{\pi N_s v_{in} (\rho_s - \rho_g)}} \quad \text{EQ.58}$$

Se il diametro della particella presente nella portata gassosa in ingresso al ciclone è inferiore a questo valore teorico, allora la particella non verrà separata dalla corrente e si otterranno dei rendimenti di abbattimento del ciclone molto bassi.

L'EQ.58 fornisce la variazione del diametro  $D_{pth}$  in funzione del diametro del ciclone  $B_c$ , della velocità del gas in ingresso  $v_{in}$ , della viscosità  $\mu_g$  e densità del gas  $\rho_g$ , della densità della particella  $\rho_s$  e del percorso delle particelle solide che si può equiparare al numero di spirali  $N_s$  che il gas compie all'interno nel ciclone.

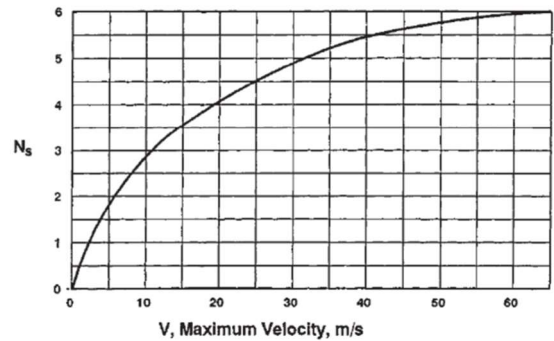


Figura 6.8 Effettivo numero di spirali  $N_s$  che il gas compie nel ciclone

La Figura 6.8 fornisce una stima del parametro  $N_s$  in funzione della velocità massima del gas nel ciclone. La

velocità massima può essere quella in ingresso o quella in uscita a seconda della tipologia di ciclone. Dall'interpolazione di questa curva è possibile ottenere un'equazione in funzione della sola velocità massima:

$$N_s = 0.00005 (v_{max})^3 - 0.0066 (v_{max})^2 + 0.3243 v_{max} \quad \text{EQ.59}$$

In questo caso  $v_{max} = v_{in}$ , da cui:

$$N_s = 1.37$$

Da EQ.58 si ricava il diametro di separazione:

$$D_{pth} = 15 \mu m$$

All'interno del ciclone è necessario calcolare anche le perdite di carico compressive, definite come la somma di cinque componenti: contrazione in ingresso (DP1), accelerazione delle particelle (DP2), attrito nel ciclone (DP3), inversione del flusso di gas (DP4) e contrazione in uscita (DP5).

$$DP1 = \frac{\rho_g}{2} (v_{in}^2 - u^2 + K v_{in}^2) \quad \text{contrazione in ingresso} \quad \text{EQ.60}$$

Il coefficiente  $K$  è preso pari a 0.41.

$$DP2 = L v_{in} (v_{in} - U) \quad \text{accelerazione delle particelle} \quad \text{EQ.61}$$

$$DP3 = \frac{2 \rho_g f \pi v_{in}^2 D_c N_s}{d_{in}} \quad \text{attrito nel ciclone} \quad EQ.62$$

$d_{in}$  = diametro interno del ciclone =  $D_c$

$f$  = fattore di attrito, può essere determinato dal numero di Reynolds. I grafici sottostanti 6.9 in scala logaritmica mostrano il suo andamento in funzione del numero di Reynolds e grazie alla formula di interpolazione ricavata da Excel è possibile trovare il logaritmo di  $f$  (nell'EQ.63  $x$  è il  $\log(Re)$  e  $y$  è il  $\log(f)$  e quindi  $f$ ).

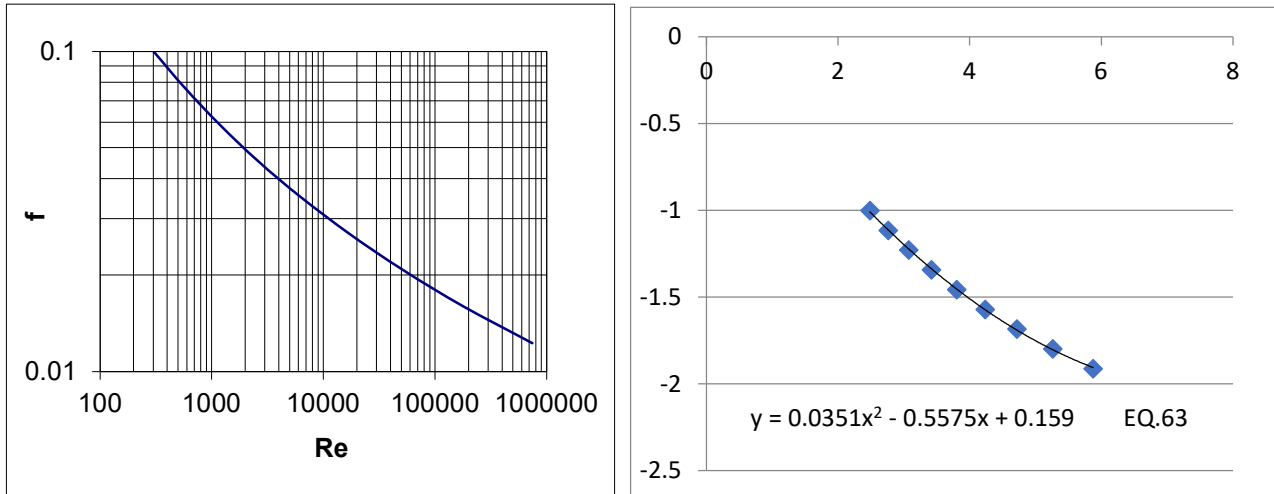


Figura 6.9 Friction factor in funzione del numero di Reynolds (in scala logaritmica)

$$DP4 = \frac{\rho_g v_{in}^2}{2} \quad \text{inversione del flusso di gas} \quad EQ.64$$

$$DP5 = \frac{\rho_g}{2} (v_{out}^2 - U^2 + K v_{out}^2) \quad \text{contrazione in uscita} \quad EQ.65$$

$\log(Re) = 2.42$  e da EQ.63:

$$f = 0.1037$$

Da EQ.60, 61, 62, 64 e 65 si ricava la perdita di carico complessiva del ciclone:

$$DP_{tot} = DP1 + DP2 + DP3 + DP4 + DP5 = 4 + 25 + 6 + 3 + 1 = 39 \text{ Pa} \quad EQ.66$$

È importante rimarcate che la separazione spinta delle particelle, ovvero un basso diametro di taglio, richiede un ciclone di piccolo diametro. Di contro esso dà luogo a più elevate perdite di carico, sulla base delle equazioni 60, 61, 62, 64, 65. Pertanto la scelta ottimale del diametro del ciclone richiede un compromesso tra efficienza di separazione e perdite di carico limitate [42].

Nel caso specifico preso in esame, la scelta di un diametro di ciclone di 26 mm assicura la separazione di particelle con diametro superiore a 15  $\mu\text{m}$  e la perdita di carico complessiva di circa

39 Pa. Tale valore risulta inferiore a 0.1% della pressione operativa dell'impianto (101325 Pa), maggiorata della perdita di carico al distributore (circa 1000 Pa) e quindi è un valore del tutto accettabile per il funzionamento dell'impianto.

### 6.2.5. Disegni di progettazione dell'impianto a caldo

A seguito del dimensionamento teorico dell'impianto, che è riassunto nella Tabella 6.8, sono state realizzate le tavole in sezione dei quattro componenti (Figure 6.10-6.12) e il disegno tridimensionale dell'assemblato (Figura 6.13). È stato scelto di utilizzare connessioni flangiate tra i vari componenti per favorire interventi di manutenzione o sostituzione, essendo tale tipo di connessione più facilmente smontabile, anche dopo esposizione ad alta temperatura. Si può notare che nel reattore di gassificazione sono anche presenti sonde realizzate con tubi da 6 mm per campionamento di temperatura e prelievo gassoso (vedi Figura 6.10).

*Tabella 6.8 Dimensioni dei componenti dell'impianto a caldo*

	Materiale	Diametro interno [mm]	Sezione interna [mm <sup>2</sup> ]	Altezza [mm]
Reattore di gassificazione (letto fluido)	Acciaio inox	26	531	500
Reattore di ossidazione (letto trascinato)	Acciaio inox	15.8	196	1000
Stadio di separazione del carrier (ciclone)	Acciaio inox	26	531	104
Stadio di ricircolo (sifone)	Acciaio inox	14-8	154-50.3	110-90

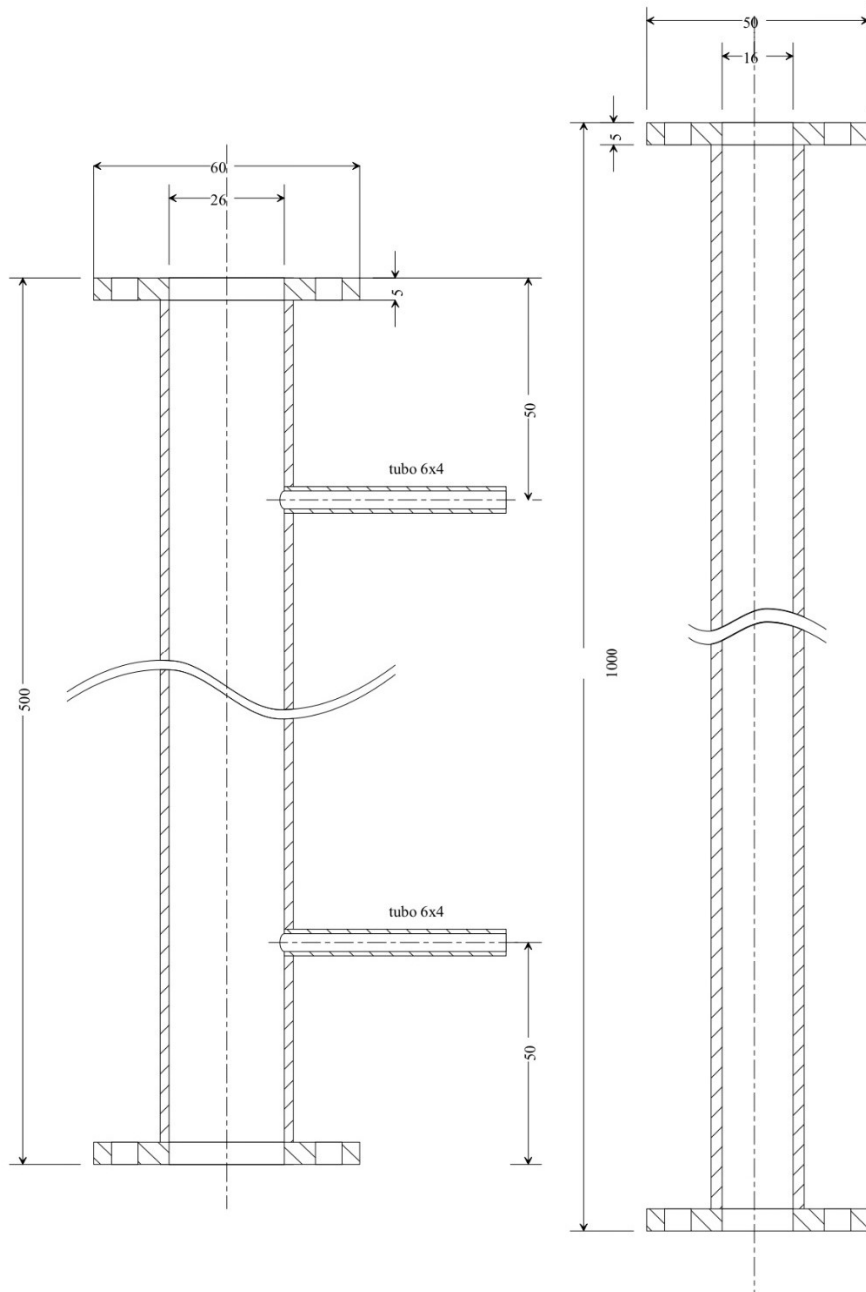


Figura 6.10 Tavole in sezione del reattore di gassificazione e ossidazione

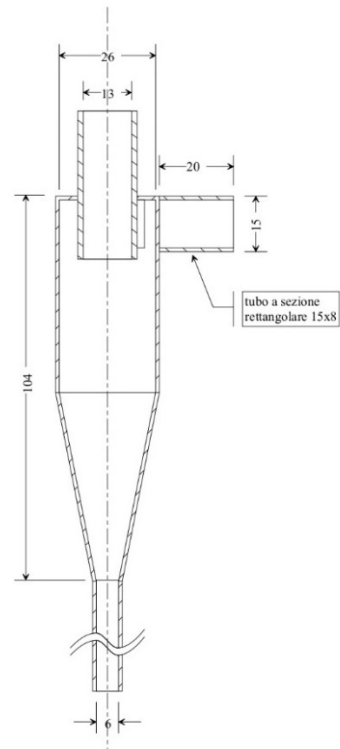


Figura 6.11 Tavola in sezione del ciclone separatore

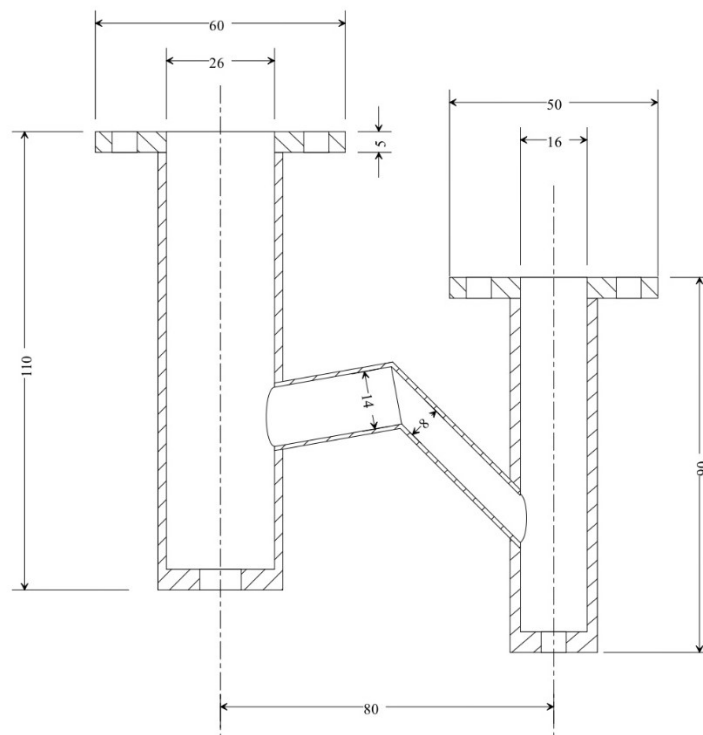
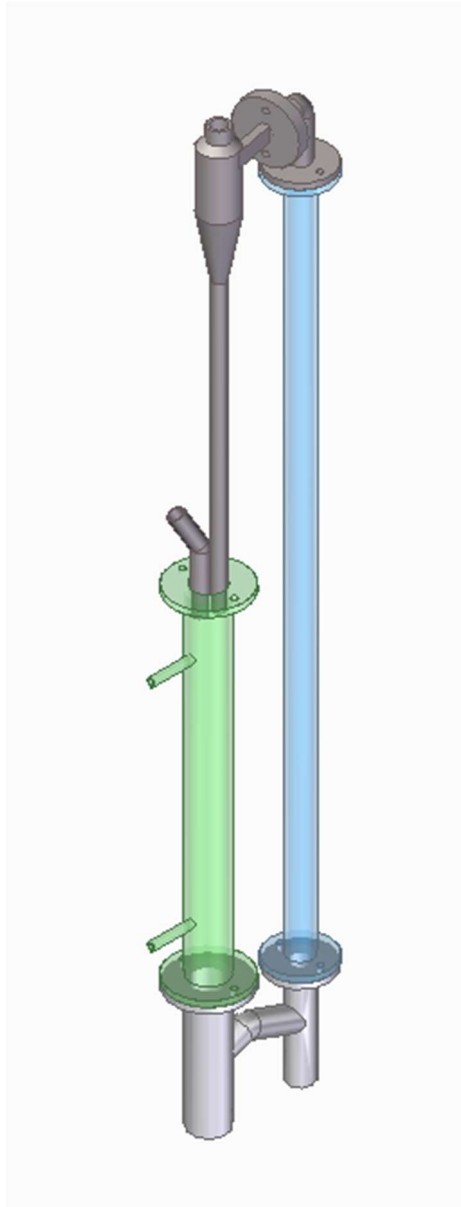


Figura 6.12 Tavola in sezione del sifone collegato ai supporti dei reattori



*Figura 6.13 Disegno tridimensionale dell'impianto assemblato*

## CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi è stato studiato sperimentalmente su scala di laboratorio il processo di gassificazione chemical looping in letto fluido di una biomassa ligno-cellulosica, ovvero cippato di faggio, per la generazione di syngas a fini energetici.

I primi risultati riportati hanno dimostrato che la presenza di un letto fluido costituito da un oxygen carrier a base di ossido di rame, oltre a uniformare la temperatura del sistema, consente il trasporto dell'ossigeno che migliora l'efficienza del processo. È stato evidenziato che il carrier è in grado di rilasciare per decomposizione  $O_2$  e di rigenerarsi in presenza di aria; tuttavia, le moli di ossigeno rilasciato dal letto risultano essere più basse rispetto a quelle catturate, anche per qualche limite sperimentale, ed entrambi sono minori del valore teorico di rilascio/cattura pari a 51.50 mmol per un letto di 44 g. Il motivo di questa differenza è stato giustificato dall'analisi termodinamica dell'equilibrio di dissociazione dell'ossido.

Sono state determinate anche le prestazioni dell'impianto a letto fluido in termini di produzione di monossido di carbonio e di resa rispetto al combustibile alimentato, valutando gli effetti dovuti alla variazione di temperatura e di composizione della miscela  $CO_2/N_2$  alimentata. In particolare si è incrementata la frazione molare di  $CO_2$  in ingresso, ottenendo una tendenza crescente e asintotica di resa in CO tra  $Y_{CO_2} = 0.0$  e  $Y_{CO_2} = 1.0$ . Si evidenzia che l'utilizzo di  $CO_2$  come reagente gassoso consente il riuso dell'anidride carbonica ottenuta dai processi di decarbonizzazione, in linea con le attuali strategie di sostenibilità ambientale. L'analisi dei risultati ha anche dimostrato che la condizione di equilibrio termico per il sistema, in cui la reazione esotermica di ossidazione parziale fornisce il calore per la reazione endotermica di Boudouard, è assicurata alimentando  $CO_2$  con frazione molare  $Y_{CO_2} = 0.21$ .

Nelle migliori condizioni di prova il valore massimo di resa in CO è pari a  $65.9 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ , ottenuto a temperatura di  $945^\circ\text{C}$  con alimentazione di 0.5 g di char di granulometria 0.1-1 mm e in presenza di  $CO_2$  ( $Y_{CO_2} = 0.45$ ) che contribuisce anche come reagente nella reazione di Boudouard. In tali condizioni il picco di CO è pari a circa 13% vol., risultando perciò abbastanza diluito nella corrente di fluidizzazione. Viceversa, l'utilizzo della biomassa tal quale (BW) ha dato luogo a un picco di CO pari a 22% vol., a causa del rapido rilascio dei volatili ancora presenti nella biomassa ma con una resa minore di  $7.2 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ .

Infine il lavoro di tesi ha affrontato la progettazione di un impianto da laboratorio a doppio stadio operante ad alta temperatura. L'attività ha tratto beneficio da prove fluidodinamiche eseguite in un impianto già disponibile a temperatura ambiente, con misure di pressione e di flusso di solido granulare. Sulla base di tali risultati sono stati svolti i calcoli di bilancio di materia e di quantità di moto per il dimensionamento dei componenti principali dell'impianto e la successiva elaborazione delle tavole in sezione e del modello 3D per la lavorazione meccanica degli stessi.



---

## Bibliografia

- [1] International Energy Agency IEA , «World Energy Outlook 2022,» 2022.
- [2] [Online]. Available: <https://laboratorioref.it/scenari-elettrici-al-2050-potenzialita-e-criticita-del-caso-italiano/>.
- [3] [Online]. Available: <https://www.sogeam.it/biomasse-e-rifiuti-come-fonti-di-energia/>.
- [4] [Online]. Available: <https://aiab.it/energia-da-biomasse-non-e-rinnovabile-e-non-puo-godere-di-incentivi-pubblici/>.
- [5] [Online]. Available: [www.unica.it](http://www.unica.it).
- [6] [Online]. Available: [www.enea.it](http://www.enea.it).
- [7] D. Kunii e O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, II a cura di, Butterworth-Heinemann, 1991.
- [8] [Online]. Available: [https://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2012/rds-2013-206.pdf](https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2012/rds-2013-206.pdf).
- [9] F. Molinari e M. Doanti, «Valutazione del potenziale energetico ed economico dei residui colturali in Italia,» Università degli Studi di Parma, Dip. di Bioscienze, 2015.
- [10] J. Morgan e E. Northrop, «Will the Paris Agreement accelerate the pace of change?,» Wiley Interdisciplinary Reviews, 2017.
- [11] [Online]. Available: <https://luce-gas.it/guida/rinnovabili/net-zero>.
- [12] F. Raganati, F. Miccio e P. Ammendola, «Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture,» *Energy and Fuels*, n. 35 (16), pp. 12845-12868, 2021.
- [13] SWD, «REPowerEU plan,» 2022.
- [14] Ministero della transizione ecologica (Mite), «La situazione energetica nazionale del 2021,» 2022.
- [15] [Online]. Available: <https://laboratorioref.it/scenari-elettrici-al-2050-potenzialita-e-criticita-del-caso-italiano/>.
- [16] [Online]. Available: <https://www.maxiflame.it/it/blog/biomasse-nel-mondo-e-in-italia-un-consumo-sempre-crescente-275>.
- [17] Dossier RSE 09/2019, «Energia dalle biomasse legnose,» 2019.
- [18] CONFINDUSTRIA, *Libro bianco per uno sviluppo efficiente delle fonti rinnovabili al 2030*, 2018.
- [19] P. Brachi, F. Miccio, M. Miccio e G. Ruoppolo, «Pseudo-component thermal decomposition kinetics of tomato peels via isoconversional methods,» *Fuel Processing Technology*, n. 154, pp. 243-250, 2016.

- 
- [20] R. Gelletti, R. Jodice, G. Mauro, D. Migliardi, D. Picco, M. Pin, E. Tomasinsig, L. Tommasoni, D. Chinese, B. Monaco, G. Nardin e P. Simeoni, *Energia dalle biomasse: Le tecnologie, i vantaggi per i processi produttivi, i valori economici e ambientali*, Prima a cura di, 2006.
- [21] [Online]. Available: <https://www.biomassapp.it/blog/comprare-le-biomasse-energetiche-giuste-nel-giusto-periodo-ci-puo-far-risparmiare>.
- [22] F. Miccio, «Energia da rifiuti: metodi per la determinazione delle proprietà dei combustibili da rifiuti (SRF),» *La Termotecnica*, pp. 76-81, May 2006.
- [23] [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Analisi\\_elementare](https://it.wikipedia.org/wiki/Analisi_elementare).
- [24] [Online]. Available: [http://www.costanteinvernizzi.it/Site\\_1/Teaching\\_Material\\_MyCourse\\_1\\_6\\_files/Le%20stufe%20a%20Opellet%202017%20-%20Prima%20parte.pdf](http://www.costanteinvernizzi.it/Site_1/Teaching_Material_MyCourse_1_6_files/Le%20stufe%20a%20Opellet%202017%20-%20Prima%20parte.pdf).
- [25] G. Candolo, «Biomasse vegetali: i possibili processi di conversione energetica,» in *Agronomica*, 4 a cura di, 2005, pp. 31-38.
- [26] [Online]. Available: <https://www.tecnoenergiaspeziasrl.com/biomassa/processi-di-produzione-da-biomassa-alternativi-e-cogenerazione/>.
- [27] A. Akhtar, V. Krepl e T. Ivanova, «A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomassa,» *Energy & Fuels* 32, n. 7294-7318, 2018.
- [28] [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Gassificazione>.
- [29] J. Bailey e D. Ollis, «Biochemical engineering fundamentals,» 1986.
- [30] E. Podesser, *Electricity production in rural villages with a biomass Strling engine*, vol. 16, 1999.
- [31] A. Bridewater, *The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation*, 1995, p. 74.
- [32] U. Arena, «Process and technological aspects of municipal solid waste gasification,» *Waste Management*, 2012.
- [33] A. E. R. e. al., «Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 6911-6919, 2004.
- [34] E. Gyftopoulos e G. Beretta, *Thermodynamics: Foundations and Applications*, New York: Macmillan Publishing Co., 1991.
- [35] J. Karl e T. Proll, «Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers,» *A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews* 98, pp. 64-78, 2018.
- [36] F. Miccio, E. Papa, A. Natali Murri, V. Medri e A. Vaccari, «Fluidized Bed Gasification of Biomass Char by Chemical Looping,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 86, 2021.
- [37] V. Medri, *Geopolimeri Polimeri Inorganici Chimicamente Attivati*, 2014, pp. 149-168.
-

- [38] A. Natali Murri, F. Miccio, V. Medri e E. Landi, «Geopolymer-composites with thermomechanical stability as oxygen carriers for fluidized bed chemical looping combustion with uncoupling,» *Chemical Engineering Journal*, n. 124756, p. 393, 2020.
- [39] A. Di Renzo, G. Rito e F. Di Maio, «Systematic Experimental Investigation of Segregation Direction and Layer Inversion in Binary Liquid-Fluidized Bed,» *Processes*, n. 177, p. 8, 2020.
- [40] K. Svoboda, S. Kalisz, F. Miccio, K. Wiecek e M. Pohorrel, «Simplified modeling of circulating flow of solids between a fluidized bed and vertical pneumatic transport tube reactor connected by orifices,» *Powder Technology*, n. 192, pp. 65-73, 2009.
- [41] [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Ciclone\\_\(ingegneria\)](https://it.wikipedia.org/wiki/Ciclone_(ingegneria)).
- [42] R. Perry, D. Green e J. Maloney, «Perry's Chemical Engineers' Handbook,» VII a cura di, McGraw-Hill, 1997.
- [43] A. Cai, A. Carlucci, G. Colangelo, M. D. L. A. De Giorgi, D. Laforgia, G. Minosi, A. Nuzzo, A. Scarpello e G. Starace, «Analisi e studi relativi all'ottimizzazione di un impianto di gassificazione e cogenerazione a biomasse ligno-cellulosiche».
- [44] [Online]. Available: <https://www.biomassapp.it/blog/comprare-le-biomasse-energetiche-giuste-nel-giusto-periodo-ci-puo-far-risparmiare>.
- [45] [Online]. Available: <https://www.biomassapp.it/blog/comprare-le-biomasse-energetiche-giuste-nel-giusto-periodo-ci-puo-far-risparmiare>.