



Ricerca di Sistema elettrico

## Valutazioni energetiche di processi di trattamento idrotermale ad alta pressione di differenti biomasse

*Massimo Migliori, Girolamo Giordano*

VALUTAZIONI ENERGETICHE DI PROCESSI DI TRATTAMENTO IDROTERMALI AD ALTA PRESSIONE DI  
DIFFERENTI BIOMASSE

Massimo Migliori & Girolamo Giordano (Università della Calabria)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Supporto Sperimentale al processo di gassificazione di biomasse e rifiuti con catalisi eterogenea in condizioni supercritiche SCWG"

Responsabile scientifico ENEA: Antonio Molino

Responsabile scientifico Università della Calabria: Massimo Migliori

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	7
2.1 MODELLO TERMODINAMICO DEL BILANCIO DI ENERGIA.....	7
2.2 CALCOLO DELL'ENERGIA DI COMPRESSIONE.....	10
2.3 CALCOLO DELL'ENERGIA DI ESPANSIONE RECUPERABILE .....	11
2.4 APPLICAZIONE DEL MODELLO SU BIOMASSE ENEA .....	12
3 CONFRONTO DELLE COMPOSIZIONI DI EQUILIBRIO .....	15
3.1 EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DI ALIMENTAZIONE (TIPOLOGIA E DILUIZIONE) .....	15
3.2 CONFRONTO DELLE PRESTAZIONI DELLE DIFFERENTI BIOMASSE: EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE .....	17
3.3 CONFRONTO DELLE PRESTAZIONI DELLE DIFFERENTI BIOMASSE: EFFETTO DELLA TEMPERATURA.....	18
3.4 EFFETTO DELL'UMIDITÀ DEL SUBSTRATO.....	19
4 ANALISI DEI BILANCI DI ENERGIA .....	21
4.1 EFFETTO DELLA DILUIZIONE E DELLA TEMPERATURA DI PROCESSO .....	21
4.2 EFFETTO DELLA TIPOLOGIA DI BIOMASSA .....	22
4.3 VALUTAZIONE DEL LAVORO DI ESPANSIONE .....	24
5 CONCLUSIONI.....	26
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	27

## Sommario

La presente relazione riporta i risultati della applicazione del modello termodinamico del processo di gassificazione di biomasse con acqua in condizioni supercritiche a differenti biomasse di interesse per ENEA: i gusci di mandorle, i reflui e le alghe. Sulla base dei risultati del modello termodinamico di equilibrio è stato sviluppato il modello di bilancio di energia che è capace di valutare il fabbisogno energetico dell'intera trasformazione, includendo anche gli effetti relativi alla non idealità delle miscele che si generano quando l'acqua viene portata in condizioni supercritiche. Questo ha richiesto l'applicazione delle conoscenze relative alle proprietà delle miscele ad alta pressione, unitamente all'equazione di stato di Peng-Robinson. Il risultato è stata l'individuazione di un percorso termodinamico che consente di ottenere la variazione di entalpia del processo, con un ridotto apporto di dati sperimentali. In effetti, uno dei problemi principali delle analisi energetiche consiste nella scarsità di dati sperimentali relativi alle biomasse ed il presente lavoro ha consentito di superare parzialmente il problema circoscrivendo al solo valore del potere calorifico inferiore (LHV) il dato necessario per ogni tipologia di biomassa al fine di effettuare l'analisi energetica. Inoltre il lavoro è stato completato con un confronto (basato sull'insieme di bilanci di massa ed energia) di alcune biomasse (gusci di mandorle, digestati di fanghi e microalghe) di interesse per eventuali sviluppi applicativi. L'analisi dei risultati ha fornito interessanti evidenze del vantaggio nell'utilizzo delle alghe, del buon tenore di idrogeno, prodotto, sostanzialmente indipendente dalla diluizione e con una buona resa rispetto alla massa umida alimentata. Inoltre sono stati mostrati gli effetti delle differenti composizioni di alimentazione sulle caratteristiche energetiche del processo, confermando la modesta incidenza della compressione della fase liquida e la variabilità della potenza energetica in gioco in funzione della tipologia di alimentazione.

## 2 Introduzione

In termini generali, l'utilizzo di biomasse come fonte di energia è orientata alla realizzazione di uno schema neutrale rispetto al ciclo del carbonio, garantendo, tramite una velocità di consumo paragonabile a quella di ricrescita, la sostenibilità ambientale. Tra gli aspetti penalizzanti dell'utilizzo delle biomasse è il modesto rapporto energia / volume, a testimonianza di una necessità di spazio per provvedere alla crescita della biomassa. A questo si associano spese accresciute di raccolta e trasporto e, per garantire una significativa potenza fornita è necessario prevedere impianti di trattamento di grossi volumi, rendendo impegnativa la gestione dei processi al fine di un margine economico. Per questo motivo è possibile prevedere l'approvvigionamento con differenti tipologie di biomasse, economiche, in grado di rendere più vantaggioso il processo. Ad esempio l'insieme di rifiuti organici, i quali rappresentano un costo per via dello smaltimento, oppure altre materie prime provenienti da lavorazioni ed etichettate come sottoprodotti [1].

La gassificazione (insieme a tecniche di pirolisi, idrolisi e digestione anaerobica) stanno occupando quote crescenti del mercato, affermando la vantaggiosità di produrre gas di sintesi, un vettore energetico più versatile del calore prodotto dai tradizionali processi di combustione.

Il gas prodotto può, infatti, alimentare motori a combustione interna o turbine a gas, arricchito di idrogeno può alimentare celle a combustibile ma anche essere avviato alla produzione di liquidi (intermedi di chimica verde o combustibili). Sono, ovviamente le caratteristiche dei substrati di partenza a determinare le tecnologie più idonee da adottare ed i prodotti che si possono ottenere [2].

Tuttavia la notevole quantità di rifiuti e parte dei sottoprodotti di origine vegetale, grande potenziale per l'energia e il recupero dei materiali, presentano un elevato contenuto di acqua (tipicamente superiore al 95 %) ed è necessario prevedere fasi di riduzione dell'umidità (economicamente ed energeticamente penalizzanti) prima che tali materiali possano essere trattati. In questi casi l'adozione di processi di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche (SCWG) rappresentano una promettente alternativa, in quanto le biomasse umide possono essere gassificate senza essiccamento o trattamenti preventivi. Il processo converte completamente il materiale organico in un gas di sintesi costituito essenzialmente da idrogeno, anidride carbonica, metano e monossido di carbonio, con alte rese di gas di idrogeno e senza necessità di ulteriori misure di reforming. Inoltre c'è un vantaggio anche delle condizioni di separazione in quanto il materiale inorganico, eventualmente presente nella biomassa e praticamente inerte in queste condizioni di reazione, viene separato dall'acqua.

Integrando industrialmente i processi di SCWG, sia l'efficienza energetica sia le caratteristiche dei prodotti possono essere migliorati in modo significativo. Come detto la gassificazione è effettuata direttamente alimentando la biomassa tal quale e solo una piccola parte dell'acqua partecipa alle reazioni mentre quella in eccesso (che agisce da "solvente" per le condizioni supercritiche) viene riscaldata nel processo. Dal momento che rendimenti di gassificazione migliori sono ottenuti a concentrazioni più elevate di acqua [3], il recupero di energia dalle correnti in uscita dalle apparecchiature è una componente essenziale per garantire la sostenibilità del processo. A titolo di esempio si consideri che, in assenza di apporti energetici, in un processo operante a 700 °C e 25 MPa, il computo dell'energia netta ottenibile diventa positivo quando l'alimentazione contiene più del 25 % in peso di sostanza secca organica. Se, tuttavia, si prevedono scambi termici, correnti con concentrazione di acqua superiori diventano sostenibili da un punto di vista processistico. Molti processi industriali operano in continuo e, allo stesso modo, non è difficile immaginare una disponibilità continua di biomasse (rifiuti o sottoprodotti), permettendo un recupero ed una integrazione energetica del processo. La caratteristica peculiare del processo è l'alta pressione a cui le reazioni vengono condotte, tuttavia questo non rappresenta un problema significativo per la costruzione di reattori tubolari continui, se si prevedono soluzioni con un diametro relativamente contenuto. Processi ad alta pressione sono, infatti, molto comuni anche nell'industria di trasformazione chimica, per esempio, nella produzione di ammoniaca e l'alta pressione è una condizione di vantaggio per la resa in gas prodotto. Dal momento che la gassificazione avviene in pressione, il gas prodotto è già pressurizzato in uscita dal sistema e questo può essere un vantaggio per l'utilizzo in turbine ma anche per alimentare processi successivi (la produzione etanolo ad esempio) che richiedono pressioni operative maggiori di quella atmosferica. Questo un grande vantaggio è ulteriormente ampliato dal fatto che il fabbisogno energetico per la pressurizzazione di liquidi è molto piccolo rispetto alla potenziale disponibilità di energia di pressione del gas al termine del processo.

Questo report è incentrato sulle attività condotte, fino al 30 Settembre 2013, nell'ambito della ricerca all'ottenimento di informazioni circa allo sviluppo di un modello termodinamico di equilibrio per lo studio delle reazioni di gassificazione di biomasse con acqua in condizioni supercritiche o vicine a tale condizione. In particolare le attività sono state dedicate a due temi principali: l'introduzione del bilancio di energia all'interno della modellazione del processo di SCGW ed il confronto tra le prestazioni (in termini di composizione del gas risultante e di impatto energetico del processo) di differenti tipologie di biomasse. Inoltre, i progressi nella comprensione modellistica del fenomeno consentono di procedere in valutazioni più complesse dell'integrazione energetica dei processi, questione ampiamente dibattuta ed analizzata per processi di gassificazione tradizionale ma che è meno conosciuta quando si tratta di sistemi che operano in condizioni supercritiche.

### 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

#### 3.1 Modello Termodinamico del bilancio di energia

Lo scopo della modellazione è, come detto, la stima dei contributi energetici delle differenti fasi del processo, al fine di poter valutare in maniera comparativa le prestazioni delle differenti biomasse in termini di fabbisogno energetico teorico, oltre a valutare le caratteristiche del gas ottenuto in termini di potere calorifico superiore. Da un punto di vista generale la modellazione del bilancio di energia deve tenere in conto di alcuni elementi particolari, conseguenti sia alle caratteristiche delle biomasse, che sono spesso note sono in termini di composizione minima e per le quali pochi dati termodinamici sono disponibili, sia alle alte pressioni in gioco che rendono non ideali i comportamenti delle miscele.

La base di partenza è costituita dal modello di equilibrio termodinamico calcolato attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, sviluppato nel corso del precedente periodo, per la parte relativa al bilancio di materia. In particolare il raggiungimento della condizione di equilibrio chimico passa per la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs del sistema (G), calcolata come somma del potenziale chimico di ciascun componente presente all'equilibrio ( $\mu_i$ ) moltiplicato per il numero di moli dello stesso componente ( $n_i$ ):

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \mu_i$$

Introducendo la funzionalità del potenziale chimico da temperatura e pressione secondo la relazione:

$$\mu_i(T, P) = \mu_{0,i}(T) + RT \ln \frac{f_i}{f_{0i}}$$

in cui la fugacità dell'i-esimo componente, che è una variabile di stato definita come:

$$f_i = P \varphi_i x_i$$

è calcolata attraverso il coefficiente di fugacità ( $\varphi_i$ ) utilizzando l'equazione di stato di Peng-Robinson, una delle più accreditate per la valutazione del comportamento di specie in condizioni supercritiche [5,7], consentendo di calcolare, anche per fluidi in miscela il valore di ( $\varphi_i$ ) in funzione del coefficiente di compressibilità Z:

$$\ln(\varphi_i) = \frac{b_i^*}{b_M} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2.828B} \left( \frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_M} - \frac{b_i^*}{b_M} \right) \ln \left( \frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right)$$

calcolando quest'ultimo da una equazione polinomiale che, attraverso i parametri materiali tiene conto delle caratteristiche multicomponenti della miscela.

$$Z^3 - \left(1 - \frac{bP}{RT}\right) Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2 T^2} - 2 \frac{bP}{RT} - 3 \frac{b^2 P^2}{R^2 T^2}\right) Z + \left(\frac{abP^2}{R^3 T^3} - \frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} - \frac{b^3 P^3}{R^3 T^3}\right) = 0$$

Il modello consente anche di valutare l'insorgenza di una fase solida come indicatore della potenziale formazione di char, rappresentata modellisticamente da carbonio grafite il cui potenziale chimico è calcolato assumendo la costanza del volume molare assuma:

$$\mu_i(T, P) = \mu_{0,i}(T) + \tilde{V}_c (P - P_0)$$

La soluzione di questo set di equazioni consente di definire con precisione il bilancio di materia, identificando sia le specie presenti all'equilibrio, assunto come condizione finale del processo, sia le relative quantità. Con queste premesse è possibile procedere al calcolo del bilancio di energia che, da un punto di vista generale,

nell'ipotesi che non vi sia trasferimento di lavoro meccanico, eguaglia la quantità di energia da scambiare  $Q$  con la variazione di entalpia totale del sistema:

$$\Delta H = Q$$

Pertanto, la stima del carico energetico in gioco nel processo è possibile solo il calcolo della variazione di entalpia tra la condizione finale e quella iniziale del processo. Questo approccio deve genericamente applicarsi alla situazione di fig.1 in cui all'istante iniziale ( $t=0$ ) sono presenti  $n$  reagenti alla temperatura  $T_{ini}$  ed alla pressione  $P_{ini}$ , mentre all'istante  $t$  la miscela contiene  $m$  specie di prodotti in condizioni di equilibrio alla temperatura  $T_{fin}$  ed alla pressione  $P_{fin}$  [4]. Questa situazione ingloba in un'unica *black box* tutto l'insieme di operazioni unitarie (riscaldamento, compressione, reazioni chimiche) e, sebbene non sia adatta per una analisi puntuale del sistema, può essere di grande interesse per un primo confronto tra diverse condizioni operative e biomasse trattate.

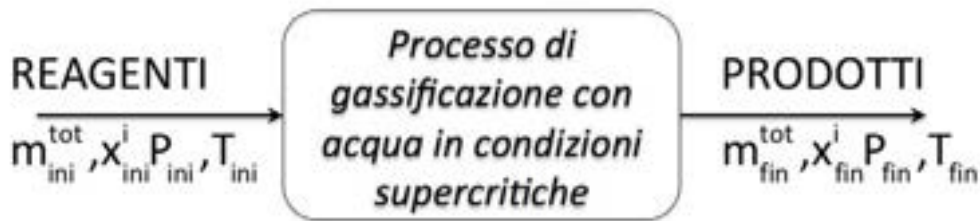


Figura 1. Schema semplificato del processo di SCWG per applicazione del bilancio di energia

In questo caso la variazione di entalpia assume al forma:

$$\Delta H = H_{fin}(m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin}) - H_{ini}(m_{ini}^{tot}, x_{ini}^j, T_{ini}, P_{ini}) = 0$$

dove la differenza tra le composizioni iniziali e finali è segnalata attraverso i differenti apici delle relative frazioni molari e dalla differenza del numero di moli totali  $m^{tot}$ . Tuttavia per il calcolo dei due contributi sarebbe necessario conoscere le entalpie di formazione di ogni componente, cosa non possibile quando, generalmente tra i reagenti, compaiono componenti di difficile caratterizzazione, come le biomasse, per via delle loro composizione variabile. Per questo motivo è necessario utilizzare un altro metodo per la quantificazione della variazione di entalpia tra lo stato iniziale e finale. In particolare, ricordando che l'entalpia è una funzione di stato, la cui variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale, è possibile riconsiderare le condizioni iniziali e finali come i due punti termodinamici tra i quali è compresa la trasformazione ed utilizzare un qualsiasi percorso che li unisca e del quale siamo in grado di valutare i contributi. Il procedimento è esemplificato nella fig.2 dove il percorso termodinamico tra i reagenti nelle condizioni iniziali ed i prodotti nelle condizioni finali, è articolato in due tratti la cui somma equivale alla variazione di energia da calcolare:

$$\Delta H = \Delta H_R^0 + \Delta H_{Mix}$$

Dove il primo contributo è relativo alla variazione di entalpia associata alla reazione chimica a  $T_{ini}$ , mentre il secondo termine (a composizione costante) porta in conto l'effetto sull'entalpia della temperatura dei reagenti e della pressione operativa ( $T_{fin}$  e  $P_{fin}$ ). Nel caso specifico si assume che tutti i reagenti siano alimentati alla temperatura di 298K ed alla pressione iniziale  $P_{ini}=1$  atm.

Tale assunzione, pur non facendo perdere di generalità alla trattazione (per rimuoverla basterebbe includere un altro termine di variazione di entalpia che da qualsiasi stato di temperatura e pressione porta il sistema nelle condizioni  $T_{ini}$  e  $P_{ini}$ ), consente di trattare il primo step ipotizzando le condizioni di stato standard [Sandler] per cui la variazione di entalpia associata alla trasformazione di reagenti in prodotti può essere calcolata come differenza tra il potere calorifico inferiore LHV dei reagenti e quello dei prodotti (la cui quantità e composizione è nota dall'equilibrio termodinamico risolto in precedenza):

$$\Delta H_R^0 = \sum_{i=1}^n LHV_i - \sum_{j=1}^m LHV_j$$

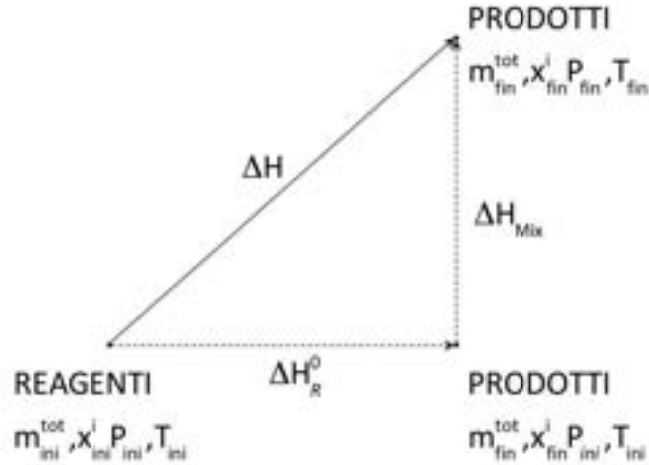


Figura 1. Percorso termodinamico per la determinazione della variazione di entalpia in un processo di SCWG

Si noti come questo rappresenta l'unico dato facilmente reperibile per quanto riguarda le biomasse, in quanto stimabile con semplici esperimenti calorimetrici. In questa maniera, ipotizzando che non siano presenti residui di biomassa nelle condizioni finali (ipotesi ampiamente accettabile per via dell'alta efficienza del processo in condizioni supercritiche), è possibile portare in conto le trasformazioni che prevedono l'utilizzo di substrati reali.

Come accennato, il secondo membro della relazione porta in conto l'effetto della variazione delle variabili intensive pressione e temperatura sulla miscela gassosa. Assumendo che nelle condizioni iniziali la miscela possa essere modellata attraverso l'equazione di stato dei gas ideali (IGM), per via delle caratteristiche dei prodotti che tipicamente si incontrano in questi processi e della pressione atmosferica inizialmente presente, il termine può essere riscritto come:

$$\Delta H_{Mix} = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{ini}, P_{ini} \right)$$

Questo termine può essere ulteriormente scomposto, in modo da giungere ad una formulazione che sia manipolabile e risolvibile con i dati a disposizione. Il primo passaggio prevede la variazione della temperatura, sommando e sottraendo il termine di entalpia della miscela in condizioni di gas ideale calcolata alla temperatura  $T_{fin}$  ed alla pressione  $P_{ini}$ :

$$\Delta H_{Mix} = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - \underline{H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{ini}, P_{ini} \right)} + H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{ini} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{ini} \right) = 0$$

Nella formulazione così ottenuta, il termine sottolineato rappresenta la variazione di entalpia della miscela di gas ideali (perché ancora alla pressione atmosferica iniziale) per effetto della variazione di temperatura.

$$\Delta H_{Mix,T}^{IGM} = H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{ini} \right) - \underline{H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{ini}, P_{ini} \right)}$$

Tale contributo può essere semplicemente calcolato in quanto sono noti i valori del calore specifico a bassa pressione delle specie, in funzione della temperatura.

$$\Delta H_{Mix,T}^{IGM} = \sum_{i=1}^n m_{fin}^i \cdot \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} \tilde{c}_{p_i}(T) dT$$

Il secondo passaggio prevede di sommare e sottrarre all'equazione il contributo entalpico della miscela, ancora assunta come IGM ma calcolato nelle condizioni termodinamiche finali ( $P_{fin}$  e  $T_{fin}$ ), ottenendo:

$$\Delta H_{Mix} = \Delta H_{Mix,T}^{IGM} + H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - \underline{H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{ini} \right)} + H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) = 0$$

Analizzando i termini che compaiono nell'equazione, la differenza sottolineata si riferisce alla variazione di entalpia per effetto dell'aumento della pressione in una miscela che segue il comportamento da gas ideale.

Questo contributo, per effetto delle ipotesi che sottendono il modello del gas ideale è nullo, in quanto il comportamento da IGM è indipendente dalle variazioni di pressione, per cui:

$$-H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{ini} \right) + H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) = 0$$

L'equazione risolvente assume, quindi la forma:

$$\Delta H_{Mix} = \Delta H_{Mix,T}^{IGM} + H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right)$$

Dove il termine sottolineato rappresenta lo scostamento dell'entalpia della miscela di gas nelle condizioni finali rispetto alla miscela IGM nelle stesse condizioni termodinamiche. Tale contributo è, ovviamente, quello più importante in quanto porta in conto, per effetto delle alte pressioni anche il comportamento della fase supercritica.

$$\Delta H_{Mix}^* = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right)$$

Per cui si ottiene la forma finale del secondo contributo al bilancio energetico:

$$\Delta H_{Mix} = \Delta H_{Mix,T}^{IGM} + \Delta H_{Mix}^*$$

In base alla teoria, utilizzando lo stesso approccio seguito nella trattazione di equilibrio il secondo termine è calcolabile in forma specifica come [5]:

$$\Delta H_{Mix}^* = H_{Mix} \left( n_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( n_{fin}^{tot}, x_{fin}^i, T_{fin}, P_{fin} \right) = m_{fin}^{tot} \left\{ RT \left( Z_{Mix} - 1 \right) + \frac{T \left( \frac{da_{Mix}}{dT} \right) - a_{Mix}}{2\sqrt{2}b_{Mix}} \ln \left[ \frac{Z_{Mix} + (1 + \sqrt{2})B_{Mix}}{Z_{Mix} - (1 + \sqrt{2})B_{Mix}} \right] \right\}$$

In cui i termini dei parametri materiali  $a_{Mix}$ ,  $b_{Mix}$  e  $B_{Mix}$ , sono esattamente quelli che provengono dalla soluzione dell'equilibrio chimico per minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.

Attraverso questa trattazione, quindi, si perviene al calcolo della potenza termica in gioco, essendo in grado di portare in conto sia la variazione delle condizioni operative, sia delle caratteristiche delle biomasse da trattare.

### 3.2 Calcolo dell'energia di compressione

Al fine di migliorare l'accuratezza della trattazione e nell'ottica di supportare un futuro lavoro di stima delle integrazioni energetiche, è stata anche condotta l'analisi dello stadio di compressione che rappresenta l'operazione preliminare alla vera parte reattoristica. Risulta infatti utile stimare questo costo (energetico) qualora si intendesse condurre un recupero energetici attraverso stadi espansione successivi del gas prodotto ad alta pressione.

La variazione di entalpia associata alla compressione di una fase liquida può essere stimata come:

$$\Delta H_{comp} = w \int \frac{1}{\rho(P,T)} dP$$

dove  $w$  è la massa di acqua trattata e  $\rho$  la densità della fase, in funzione della pressione e della temperatura. Ipotizzando che, ad ogni pressione la densità della fase liquida non sia troppo diversa da quella calcolata in condizioni di saturazione (ossia assumendo una debole dipendenza della densità del liquido dalla temperatura). Al di sopra della condizione critica è stata utilizzata l'equazione del coefficiente di compressibilità assumendo, viste le ridotte concentrazioni di biomassa, di trattarlo come un fluido puro.

### 3.3 Calcolo dell'energia di espansione recuperabile

La valutazione dell'energia recuperabile dal gas prodotto attraverso l'espansione in turbina può essere fatta classicamente riferendosi alle condizioni che consentono il massimo recupero di energia possibile, ovvero senza variazioni di entropia.

$$\Delta S_{Mix} = S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = 0$$

dove  $T'_{fin}$  e  $P'_{fin}$  rappresentano le condizioni al termine dell'espansione, cui corrisponderà un lavoro meccanico recuperato che risulterà al massimo pari alla variazione di entalpia:

$$\Delta H_{exp} = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right)$$

Per il calcolo di tali quantità, utilizzando il metodo illustrato in precedenza, è necessario comunque conoscere le condizioni al termine dell'espansione e la pressione operativa costituisce il parametro che è necessario definire in anticipo. Considerando che la pressione di partenza si aggira sui 250 bar e prevedendo un fattore di riduzione pari a circa 10, si è assunta una pressione di uscita  $P'_{fin}$  pari a 30 bar, definendo un salto di pressione ampiamente compatibile le condizioni utilizzate nella pratica.

Il calcolo della temperatura finale a seguito dell'espansione può essere fatto utilizzando l'equazione di variazione di entropia, per la cui risoluzione è necessario addivenire ad una formulazione differente. Per farlo, ricordando le proprietà delle funzioni di stato, è necessario preveder un percorso termodinamico di calcolo articolato in contributi dei quali è possibile calcolare il valore. Analogamente a quanto fatto per il calcolo della variazione di entalpia globale del sistema, è possibile sommare e sottrarre i valori di entropia calcolati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura (le coppie  $T_{fin} - P_{fin}$  e  $T'_{fin} - P'_{fin}$ ) ma riferiti alla miscela di gas che segue il modello del Gas Ideale (IGM). Ottenendo:

$$\Delta S_{Mix} = S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) + S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) - S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) + S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = 0$$

L'equazione prevede, quindi tre termini nei quali si possono raggruppare i contributi introdotti, giungendo ad una formulazione più compatta del tipo:

$$\Delta S_{Mix} = \Delta S_{Mix}^I \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) + \Delta S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot} \right) - \Delta S_{Mix}^{II} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = 0$$

dove:

$$\Delta S_{Mix}^I \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) = S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right)$$

$$\Delta S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot} \right) = S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right)$$

$$\Delta S_{Mix}^{II} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) - S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = 0$$

Il termine intermedio non è altro che la variazione di entropia di una miscela che segue il comportamento da gas ideale tra le condizioni  $T_{fin} - P_{fin}$  e  $T'_{fin} - P'_{fin}$  calcolabile come:

$$\Delta S_{Mix}^{IGM} = \sum_{i=1}^n m_{fin}^i \cdot \left[ \int_{T'_{fin}}^{T_{fin}} \frac{\tilde{C}_{p_i}}{T} dT - R \ln \frac{P'_{fin}}{P_{fin}} \right]$$

I due termini restanti esprimono fisicamente il discostamento dell'entropia del sistema reale rispetto al comportamento di una miscela di gas ideali nelle stesse condizioni termodinamiche e può essere in generale calcolato come [5]:

$$\Delta S_{Mix} = S_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T, P \right) - S_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T, P \right) = m_{fin}^{tot} \cdot \left\{ R \cdot \ln \left( Z_{Mix} - B_{Mix} \right) + \frac{\left( \frac{da_{Mix}}{dT} \right)}{2\sqrt{2}b_{Mix}} \ln \left[ \frac{Z_{Mix} + (1 - \sqrt{2})B_{Mix}}{Z_{Mix} + (1 + \sqrt{2})B_{Mix}} \right] \right\}$$

In cui i termini dei parametri materiali  $a_{Mix}$ ,  $b_{Mix}$  e  $B_{Mix}$ , sono ancora quelli che provengono dalla soluzione dell'equilibrio chimico per minimizzazione della funzione energia libera di Gibbs.

La soluzione del modello prevede dapprima il calcolo della temperatura al termine della compressione, attraverso una soluzione iterativa dell'equazione non lineare di invarianza dell'entropia totale. Successivamente, note le condizioni termodinamiche in uscita è possibile calcolare la variazione di entalpia, ovvero, in assenza di calore scambiato, il lavoro massimo ottenibile nel sistema. Il procedimento è analogo a quello illustrato per il calcolo della variazione di entropia, per cui l'equazione di partenza:

$$\Delta H_{exp} = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right)$$

Può essere elaborata sommando e sottraendo i contributi di entalpia della miscela, assunta come IGM, nelle condizioni finali ed iniziali:

$$\Delta H_{exp} = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) + H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) - H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) + H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right)$$

I cui termini possono essere compattati come segue:

$$\Delta H_{exp} = \Delta H_{Mix}^I \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) + \Delta H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot} \right) - \Delta H_{Mix}^{II} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = 0$$

Dove i tre termini valgono:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Mix}^I \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) &= H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) \\ \Delta H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot} \right) &= H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T_{fin}, P_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) \\ \Delta H_{Mix}^{II} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) &= H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T'_{fin}, P'_{fin} \right) = 0 \end{aligned}$$

anche in questo caso il termine centrale non è altro che la variazione di entalpia di una miscela che segue il comportamento da gas ideale tra le condizioni  $T_{fin} - P_{fin}$  e  $T'_{fin} - P'_{fin}$ , indipendente dalla variazione della pressione e calcolabile come:

$$\Delta H_{Mix}^{IGM} = \sum_{i=1}^n m_{fin}^i \cdot \int_{T'_{fin}}^{T_{fin}} \tilde{c}_{p_i} dT$$

Mentre i termini restanti sono calcolati con l'equazione già illustrata nel paragrafo 2.1.

$$\Delta H_{Mix} = H_{Mix} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T, P \right) - H_{Mix}^{IGM} \left( m_{fin}^{tot}, x_{fin}^{tot}, T, P \right) = m_{fin}^{tot} \cdot \left\{ RT \left( Z_{Mix} - 1 \right) + \frac{T \left( \frac{da_{Mix}}{dT} \right) - a_{Mix}}{2\sqrt{2}b_{Mix}} \ln \left[ \frac{Z_{Mix} + (1 + \sqrt{2})B_{Mix}}{Z_{Mix} + (1 - \sqrt{2})B_{Mix}} \right] \right\}$$

### 3.4 Applicazione del modello su biomasse ENEA

Il modello è stato risolto utilizzando il software MatLab® (The MathWorks Inc.) avvalendosi della subroutine FMINCON per eseguire la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, Questa routine è basata sul metodo dei moltiplicatori di Lagrange, che consente di risolvere un problema di minimizzazione soggetto a vincoli.

**Tabella 1. Composizione biomasse utilizzate nella trattazione**

COMPONENTE	GUSCI	DIGESTATO	ALGHE
	% [w/w]	% [w/w]	% [w/w]
Carbonio	44.23%	0.74%	7.23%
Idrogeno	5.83%	0.12%	1%
Ossigeno	40.34%	0.53%	8.8%
Azoto	0.41%	0.09%	0.3%
Cloro	0.02%	0.02%	0.00%
Zolfo	0.03%	0.00%	0.00%
Ceneri	0.00%	1.51%	6.1%
H <sub>2</sub> O	9.15%	97.00%	76.58%
LHV [MJ/kg]	17.2	0.17	14.63

Il modello è stato applicato a tre substrati di interesse per il lavoro sviluppato in collaborazione con ENEA, in particolare: i gusci di mandorla [6], il digestato da depurazione di acque reflue [7] e le alghe [8], le cui caratteristiche chimico fisiche sono riportate in tab.1:

Trascurando il contenuto di Cloro e Zolfo ognuna delle biomasse è stata assunta uno pseudo-componente la cui formula bruta è  $C_xH_yO_zN_w$ , i cui coefficienti x, y, z e w possono desumersi dalle analisi, normalizzando il tutto rispetto al contenuto di carbonio, ottenendo il seguente risultato, ovviamente su base priva di acqua:

GUSCI DI MANDORLE:  $C_{1.582}H_{1.684}O_{0.008}N_{0.008}$

DIGESTATO:  $C_{1.525}H_{1.444}O_{0.09}N_{0.09}$

ALGHE:  $C_{1.664}H_{1.146}O_{0.03}N_{0.03}$

Il bilancio di materia in condizioni di equilibrio termodinamico assume che possano formarsi e rimanere in equilibrio una serie di composti in fase gassosa, riportati in tabella 2, oltre al carbonio solido che, come detto può essere interpretato come "precursore della formazione dei chars.

**Tabella 2. Componenti ipotizzati all'equilibrio**

No.	Specie	Formula	Stato di aggregazione	No.	Specie	Formula	Stato di aggregazione
1	Ossigeno	O <sub>2</sub>	g	12	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	g
2	Idrogeno	H <sub>2</sub>	g	13	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g
3	Acqua	H <sub>2</sub> O	g	14	Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	g
4	Metano	CH <sub>4</sub>	g	15	Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	g
5	Monossido di Carbonio	CO	g	16	Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	g
6	Anidride Carbonica	CO <sub>2</sub>	g	17	Metil-acetilene	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	g
7	Ossido di azoto	N <sub>2</sub> O	g	18	Propilene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g
8	Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	g	19	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	g
9	Monossido di Azoto	NO	g	20	Naftalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	g
10	Biossido di Azoto	NO <sub>2</sub>	g	21	Formaldeide	CH <sub>2</sub> O	g
11	Azoto	N <sub>2</sub>	g	22	Carbonio solido	C	s

Le condizioni operative sono state scelte in accordo con i risultati delle attività precedenti ed il bilancio di energia è stato risolto per ognuno dei sistemi a valle della risoluzione dell'equilibrio termodinamico. Stante la differente umidità dei materiali trattati si è preferito effettuare le simulazioni variando, oltre alla temperatura operativa il parametro di diluizione della biomassa. In particolare ciò è stato fatto variando il rapporto massico tra il substrato ( $m_B$ ) e l'acqua aggiunta ( $m_{H_2O}$ ):

$$\chi = \frac{m_B}{m_{H_2O}}$$

Assumendo i seguenti valori discreti per il parametro  $\chi$ : 1/0,5; 1/1; 1/2; 1/3; 1/5; 1/10.

Al fine di favorire una analisi comparativa efficace risultati sono proposti in termini di composizione di equilibrio su base prima di acqua, in modo da evidenziare la presenza dei composti di interesse.

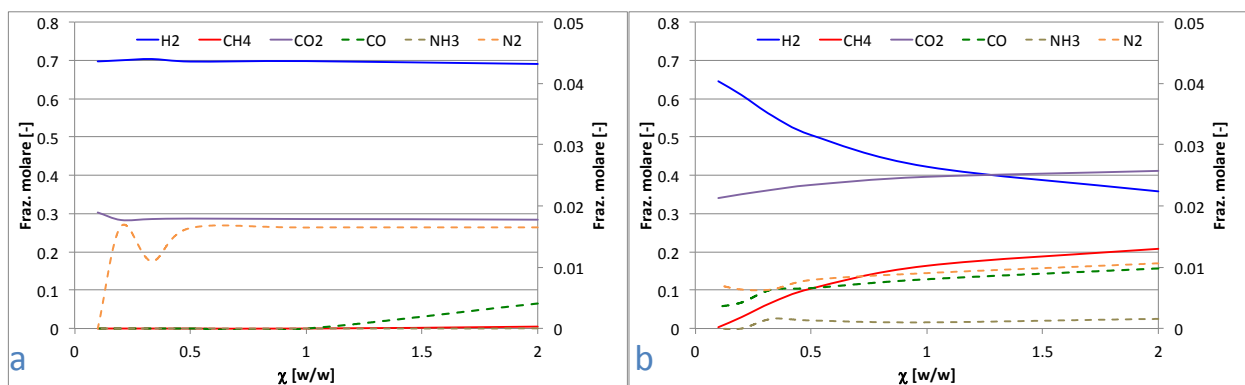
Il successivo bilancio di energia è stato risolto, sulla base dei risultati ottenuti per il bilancio di materia, attraverso una subroutine dedicata e calcolando tutte le quantità descritte nei paragrafi 2.1 – 2.3.

## 4 Confronto delle composizioni di equilibrio

I risultati sono suddivisi in due categorie: il confronto dei risultati dei bilanci di materia per le differenti biomasse e l'analisi singola e comparata dei bilanci di energia.

### 4.1 Effetto della composizione di alimentazione (tipologia e diluizione)

La figura 3 mostra i risultati della simulazione condotta imponendo una temperatura di 500 °C ed una pressione di 25 MPa, riportando le composizioni di equilibrio contro il parametro di diluizione  $\chi$ . Si noti che, per come è definito tale parametro, la diluizione dell'alimentazione aumenta spostandosi a sinistra sull'asse delle ascisse, ovvero al diminuire di  $\chi$ . Anche per le alghe ed il digestato è confermata l'assenza di larga parte dei composti composti in condizioni di equilibrio. Inoltre il paragone dei due comportamenti evidenzia come per la biomassa meno umida (le alghe) sia positivo l'effetto della diluizione dell'alimentazione che determina un causa un significativo incremento della frazione di idrogeno nella miscela finale a sostanziale vantaggio di specie indesiderate quali l'anidride carbonica, la quale diminuisce nelle medesime condizioni. Per via della elevata umidità iniziale (97%), invece, il digestato mostra un tenore di idrogeno elevato ma indipendente dall'aumento di acqua aggiunta.



**Figura 3. Composizione di equilibrio per T=600 °C e P=25 MPa - (a) Digestato; (b) Alghe (curve tratteggiate su asse secondario)**

Le stesse considerazioni possono essere fatte al variare della temperatura. La figura 4 mostra le simulazioni alle temperature di 400, 500 e 800°C, per le quali è confermato, per il digestato l'effetto positivo dell'aumento di temperatura che provoca un significativo aumento del tenore di idrogeno, anche in presenza di diluizioni minori (alti valori del parametro di diluizione). Al contrario la diluizione, ad ogni temperatura influenza molto poco il tenore di anidride carbonica che si mantiene costante.

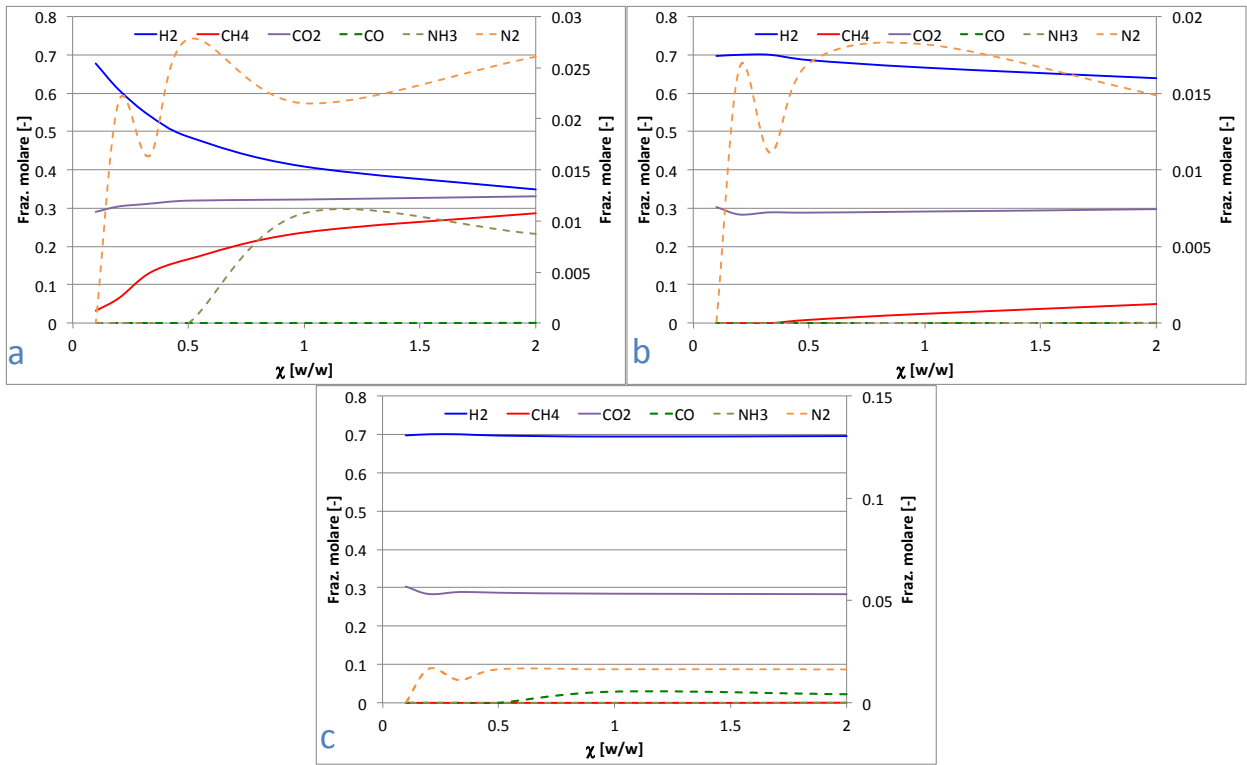


Figura 4. Composizione di equilibrio per il digestato a P=25 MPa e T=400 °C (a); 500 °C (b); 800 °C (c) (curve tratteggiate su asse secondario)

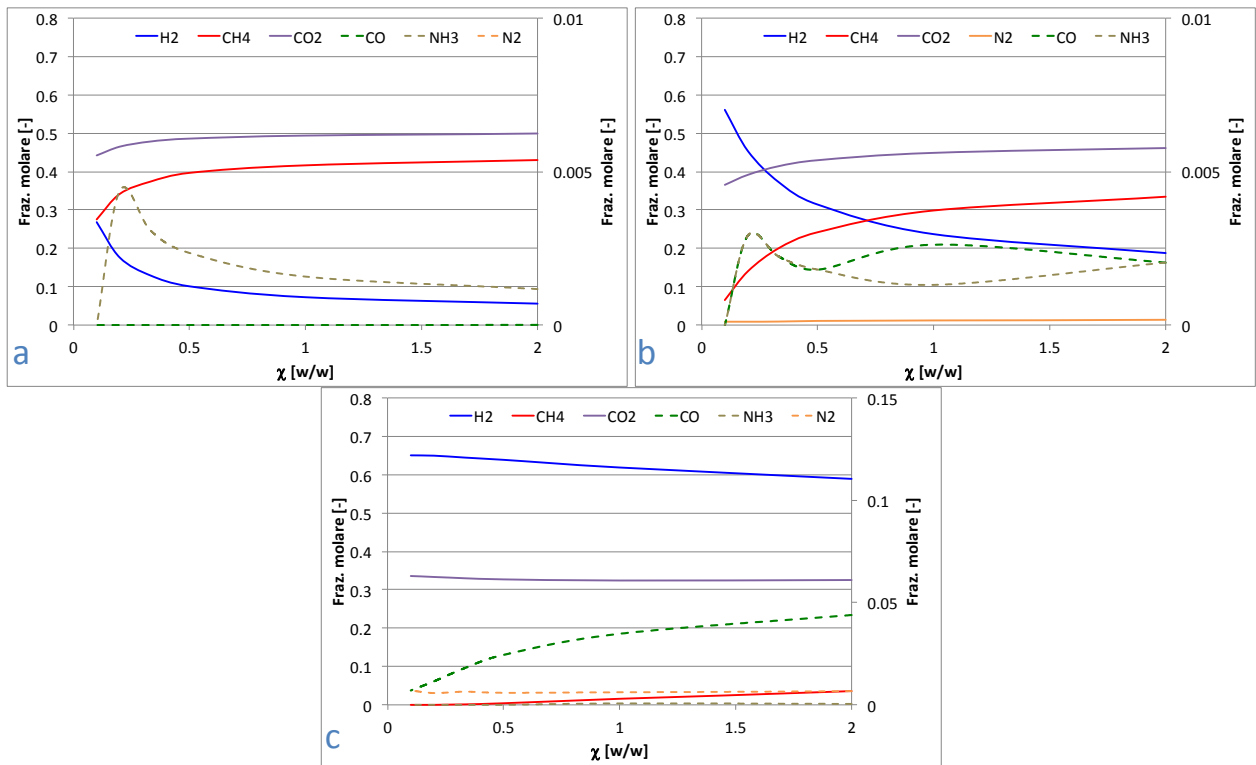


Figura 5. Composizione di equilibrio per le alghe a P=25 MPa e T=400 °C (a); 500 °C (b); 800 °C (c) (curve tratteggiate su asse secondario)

Il confronto di figura 5, per le alghe conferma la tendenza di questo substrato a ridare gas con frazioni inferiori di idrogeno, con un tenore superiore di anidride carbonica e con una maggiore dipendenza della composizione dalla diluizione utilizzata

#### 4.2 Confronto delle prestazioni delle differenti biomasse: effetto della composizione

Il confronto delle prestazioni delle differenti biomasse è stato fatto considerando i dati a differenti composizioni di alimentazione, ottenuti alla temperatura di 800 °C ed alla pressione di 25 MPa.

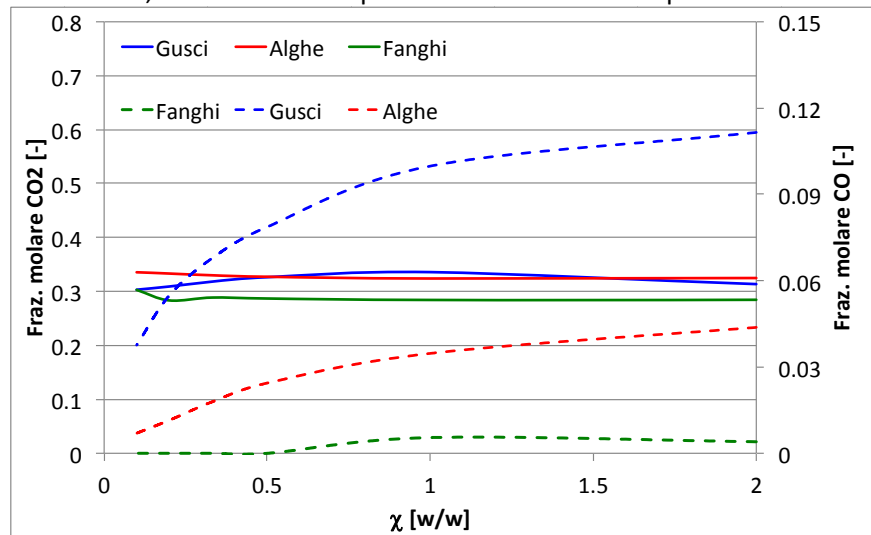


Figura 6. Confronto concentrazione di equilibrio di CO e CO<sub>2</sub> per T=800 °C e P=25 MPa (curve tratteggiate su asse secondario)

Il confronto del tenore di CO e CO<sub>2</sub>, riportato in figura 6, mostra come, alle alte temperature, la concentrazione di anidride carbonica di equilibrio sia, sostanzialmente, indipendente dalla diluizione per tutte le biomasse considerate. Inoltre tale valore è molto simile per tutti e tre i substrati. In merito al monossido di carbonio, invece, le curve mostrano una diminuzione del tenore di gas all'aumentare della diluizione per le due biomasse meno umide (gusci e alghe), mentre per quanto riguarda il digestato, il tenore di CO è molto basso e sostanzialmente indipendente dalla diluizione.

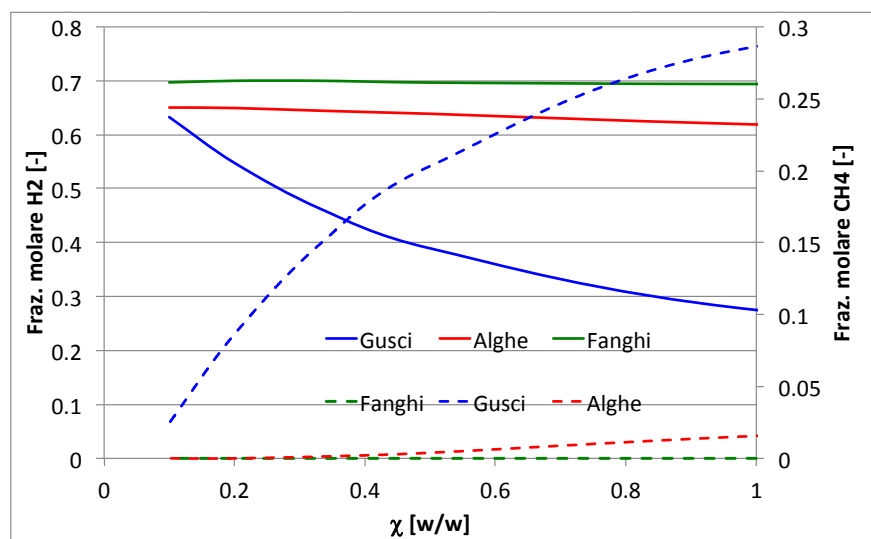


Figura 7. Confronto concentrazione di equilibrio di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> per T=800 °C e P=25 MPa (curve tratteggiate su asse secondario)

In merito al tenore di Idrogeno la figura 7 mostra significative variazioni di comportamento e di quantità per i differenti substrati, evidenziando come il gusci di mandorle producano un gas secco con il più basso tenore di idrogeno e come tale gas sia favorito all'aumentare della diluizione. Viceversa, le biomasse più umide producono un gas il cui tenore di idrogeno è alto ed indipendente dalla diluizione. In merito al metano, invece, le alghe ed il digestato tendono a produrne molto poco, mentre dai gusci di mandorle se ne potrebbe ricavare una quantità significativa (perlomeno in composizione) a bassi valori di diluizione. È necessario, tuttavia, evidenziare come si tratta delle sole composizioni su base secca, mentre per valutare correttamente le prestazioni di una biomassa è necessario considerare anche la quantità assoluta di gas ottenibile per unità di massa trattata. Questo sarà illustrato nel paragrafo 3.4.

### 4.3 Confronto delle prestazioni delle differenti biomasse: effetto della temperatura

Al fine di valutare le differenze di impatto della temperatura operativa sono state condotte simulazioni con le tre biomasse per un fattore di diluizione 1:5, nell'intervallo di temperature 400 °C – 1200 °C.

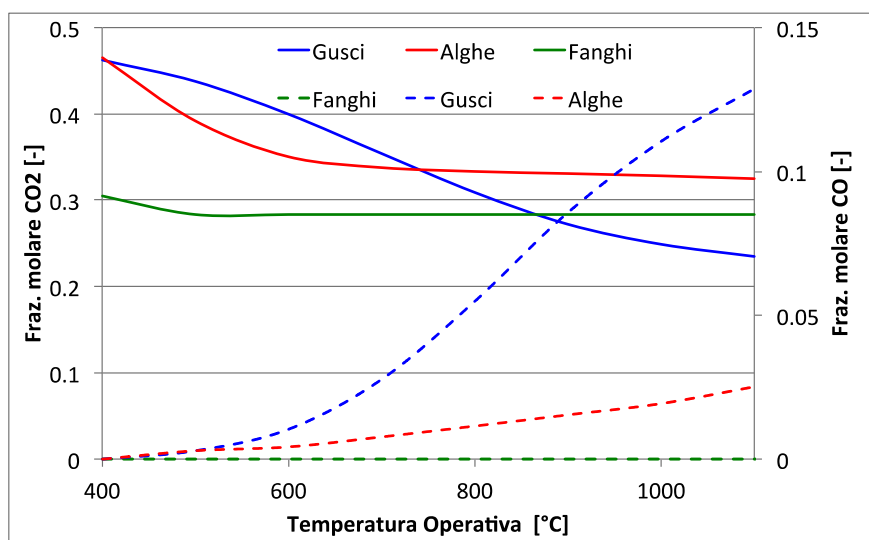
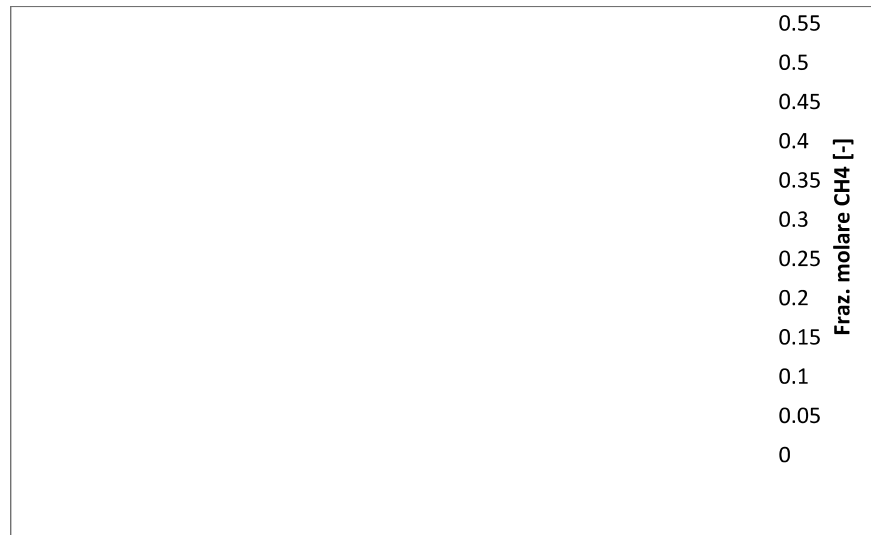


Figura 8. Confronto concentrazione di equilibrio di CO<sub>2</sub> e CO P=25 MPa e rapporto di diluizione 1:5 (curve tratteggiate su asse secondario)

La figura 8 mostra il favorevole impatto dell'aumento di temperatura di processo, sulle prestazioni di tutte le biomasse, per le quali diminuisce il tenore di CO<sub>2</sub> all'equilibrio a vantaggio del monossido di carbonio. In particolare ciò è evidente per i gusci di mandorle, il cui tenore di CO<sub>2</sub>, diminuisce più marcatamente a vantaggio del monossido di carbonio.



**Figura 9. Confronto concentrazione di equilibrio di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> P=25 MPa e rapporto di diluizione 1:5 (curve tratteggiate su asse secondario)**

La figura 9 riporta la composizione all'equilibrio relativa ad idrogeno e metano, mostrando come tutte le biomasse raggiungano una condizione di plateau, relativamente al tenore di idrogeno. Tale comportamento è influenzato dalla umidità iniziale delle biomasse, dal momento che i fanghi (più umidi) raggiungono tale condizione di invarianza a temperature operative più basse mostrano (intorno ai 500°C, mentre gusci ed alghe mostrano valori di plateau rispettivamente intorno a 700°C e 900°C. A questo comportamento segue in coerenza una diminuzione del tenore di metano che si annulla, in pratica al raggiungimento della temperatura di plateau dell'idrogeno.

#### 4.4 Effetto dell'umidità del substrato

Le valutazioni fino ad ora espone hanno consentito, a parità di diluizione (rapporto massico tra biomassa ed acqua aggiunta) di valutare la composizione del gas finale. In realtà questa analisi è incompleta e potrebbe portare a conclusioni errate se non si considera l'effetto dell'umidità iniziale delle biomasse sulla resa dell'intero processo. Infatti, a parità di massa di substrato alimentato, le biomasse umide apportano un tenore inferiore di componenti utili al processo di gassificazione (Carbonio ed Idrogeno su tutti) e, sebbene possano mostrare gas finali la cui composizione (su base secca) appare soddisfacente, le quantità teoricamente ottenibili (legate alla quantità di massa secca introdotta), possono rivelarsi meno promettenti.

**Tabella 3. Resa del processo per T=800 °C e P=25 MPa a differenti valori del rapporto di diluizione**

	$\chi = 1 / 0,5$			$\chi = 1 / 5$		
	Gusci	Alghe	Digestato	Gusci	Alghe	Digestato
Idrogeno [mol/kg]	25,9	9,1	1,5	55,5	11,3	1,5
Metano [mol/kg]	11,8	0,5	0,0	8,7	0,0	0,0
CO [mol/kg]	20,8	1,0	0,0	5,6	0,2	0,0
CO <sub>2</sub> [mol/kg]	12,0	5,0	0,6	31,3	5,8	0,6
C [mol/kg]	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

La tabella 3 mostra la resa del processo, relativamente alle componenti di interesse, espressa come moli di prodotto per kg di biomassa alimentata, a due valori di diluizione (1:0,5 e 1:5). Si nota immediatamente come i dati di resa dei gusci di mandorle siano significativamente superiori a quelli delle altre due biomasse e questo pur in presenza di dati di composizione (cfr figg. 8 e 9) che apparivano penalizzanti per la biomassa più secca. Inoltre la tabella evidenzia anche il positivo effetto della diluizione sulla resa in termini di moli di idrogeno ottenibili, quando si aumentasse di un fattore 10 l'acqua aggiunta al processo.

Si noti come tale variazione operativa risulta assolutamente neutra rispetto alle prestazioni del digestato, il quale, per via dell'alta umidità iniziale ha rese basse e costanti. Al contrario, le alghe subiscono un limitato ma significativo incremento di resa in idrogeno all'aumentare della diluizione. Questo aspetto è molto importante perché, come detto più volte il processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche si lascia preferire per via del fatto che non è necessario essiccare preventivamente il substrato e, quindi, è possibile alimentare anche biomasse umide. Nello specifico, addirittura, nel caso delle alghe, al risparmio dei costi di essiccamento si aggiunge il miglioramento della resa attraverso una ulteriore diluizione,

## 5 Analisi dei bilanci di energia

Di seguito i risultati che provengono dall'applicazione del bilancio di energia, organizzati in due paragrafi. Il primo prevede l'analisi dell'effetto delle condizioni operative. Il secondo paragrafo, invece, mostra il confronto tra le differenti biomasse nelle condizioni di processo più significative,

### 5.1 Effetto della diluizione e della temperatura di processo

La figura 10 mostra l'effetto della diluizione sulla variazione di entalpia globale del processo, valutata per kg di biomassa trattata. È visibile un significativo aumento del fabbisogno energetico all'aumentare del rapporto di diluizione. Questo fenomeno è, ovviamente, ampliato dall'aumento della temperatura operativa ed in particolare superando i 600 °C si assiste ad una maggiore rilevanza di tale effetto.

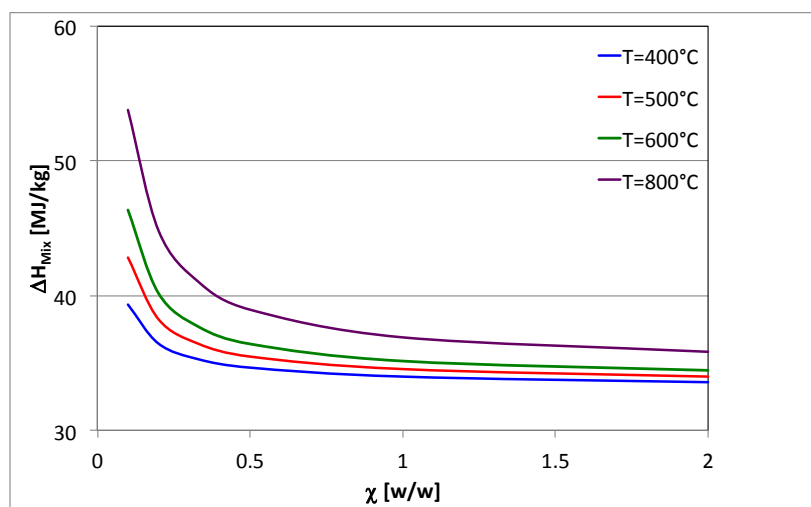


Figura 10. Effetto della diluizione sul  $\Delta H_{Mix}$  a  $P=25$  MPa e biomassa gusci di mandorle

La figura 11 mostra gli analoghi diagrammi per le altre due biomasse evidenziando come, da un lato l'andamento qualitativo sia confermato mentre il valore assoluto della energia in gioco diminuisce sensibilmente all'aumentare della umidità della biomassa trattata, risultando sempre minore per il digestato. Così come è meno evidente l'effetto dell'aumento di temperatura operativa al di sopra dei 600 °C.

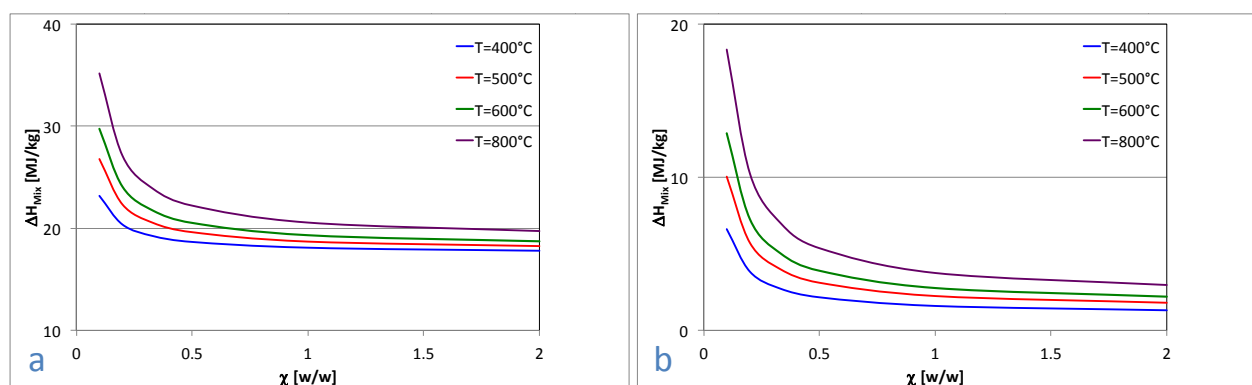
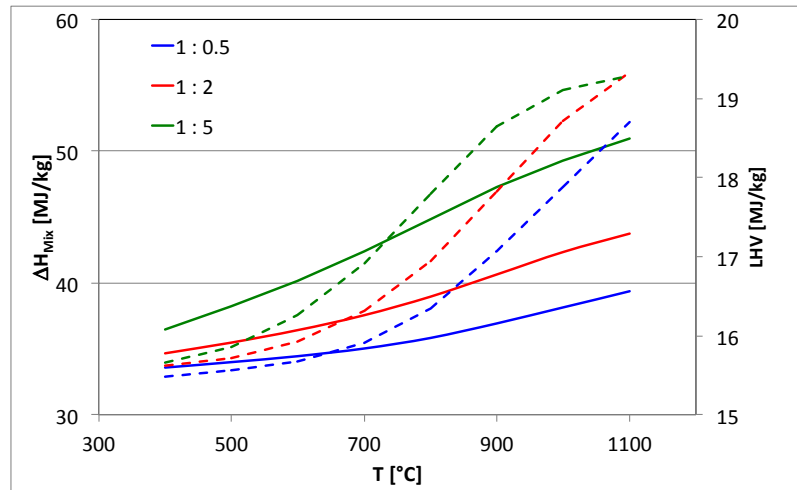


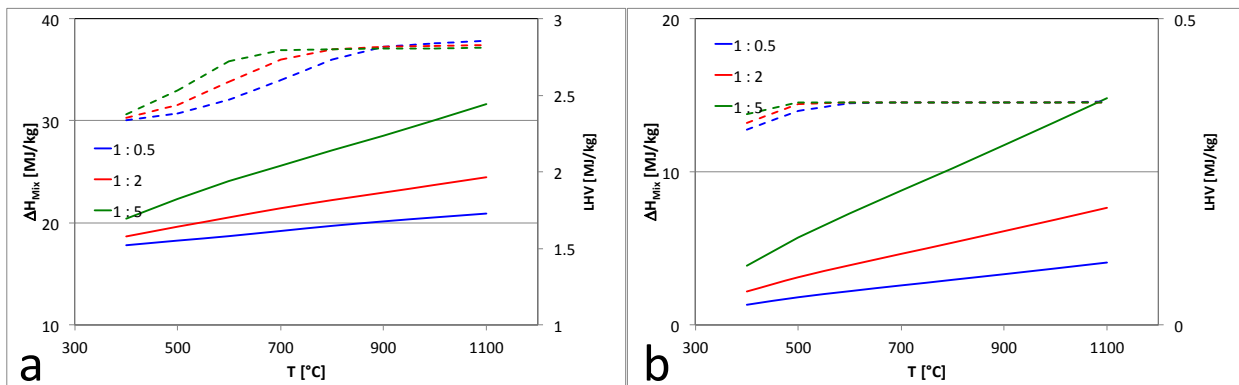
Figura 11. Effetto della diluizione sul  $\Delta H_{Mix}$  a  $P=25$  MPa Alghe (a; digestato (b))



**Figura 12. Effetto della temperatura sul  $\Delta H_{Mix}$  e LHV a P=25 MPa e biomassa gusci di mandorle (curve tratteggiate su asse secondario)**

La figura 12 mostra, invece l'effetto della temperatura operativa del processo sulla variazione di energia e sul potere calorifico del gas secco ottenuto.

L'aumento di temperatura finale provoca un incremento dell'energia richiesta dal processo con una pendenza sempre maggiore al crescere della temperatura operativa e della diluizione. Anche il LHV del gas si rivela legato alle condizioni operative, mostrando una crescita marcata all'aumentare della temperatura e della diluizione, In particolare ad alti valori di umidità (per effetto dell'aumentata diluizione) il LHV sembra poter raggiungere un valore di plateau, rendendosi indipendente dalla quantità di acqua aggiunta o presente nell'alimentazione.



**Figura 13. Effetto della diluizione sul  $\Delta H_{Mix}$  e LHV P=25 MPa Alghe (a; digestato (b) (curve tratteggiate su asse secondario)**

Tale fenomeno è più evidente quando, cambiando la biomassa si aumenta l'umidità iniziale, come emerge dalla fig. 13 in cui, per il digestato (biomassa avente maggiore umidità iniziale) si nota una sostanziale indipendenza del LHV dalla diluizione, condizione che per le alghe si raggiunge sempre intorno ai 700 °C.

## 5.2 Effetto della tipologia di biomassa

La figura 14 mostra l'effetto tipologia di biomassa sulla variazione di entalpia globale del processo, valutata per kg di materia prima, alla pressione di 25 MPa e 800 °C.

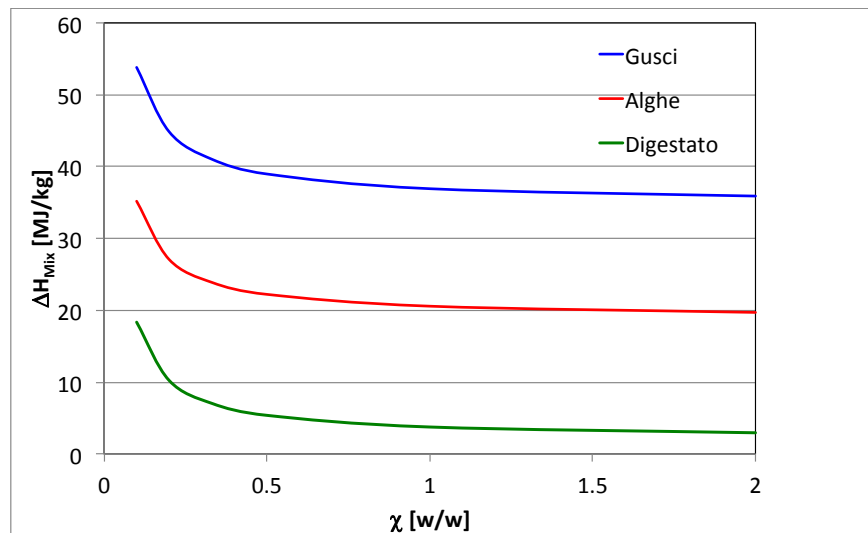


Figura 14. Effetto della diluizione sul  $\Delta H_{Mix}$  a  $P=25$  MPa e  $T=800$  °C

È visibile il significativo effetto della ridotta presenza di elementi utili per l'ottenimento di componenti gassose di pregio, provoca una significativa diminuzione delle reazioni di pirolisi e di formazione di tali componenti (endotermiche). Il risultato è un fabbisogno energetico minore, in virtù di un processo meno efficiente.

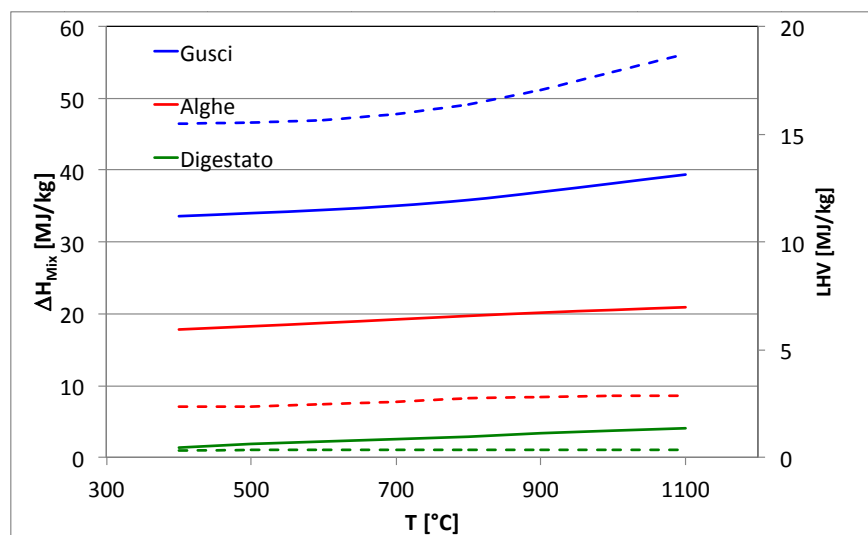


Figura 15. Effetto della diluizione sul  $\Delta H_{Mix}$  e LHV a  $P=25$  MPa e con rapporto di diluizione 1:5

La figura 15 mostra, invece, l'effetto della temperatura operativa che si conferma parametro determinante per le biomasse più ricche di componenti di pregio (in grado di fornire quantitativi maggiori di gas), mentre per biomasse molto acquose tale parametro è meno importante.

Infine è interessante notare l'incidenza percentuale molto modesta del lavoro di compressione del liquido rispetto alla quantità totale di energia in gioco, come si evince dalla figura 16 che riporta il rapporto:

$$y = \frac{\Delta H_{comp}}{\Delta H_{mix}} \cdot 100$$

in funzione del tipo di biomasse e della diluizione. È visibile un rapporto molto modesto, limitato al massimo al 2% del fabbisogno energetico, molto dipendente ovviamente dalla diluizione, ma anche dalla tipologia di biomassa. In particolare per il digestato (biomassa meno performante) il valore si è massimo e meno

dipendente dalla diluizione, mentre non si osservano incidenze superiori all'1,5,% per le biomasse relativamente più ricche di componenti di pregio.

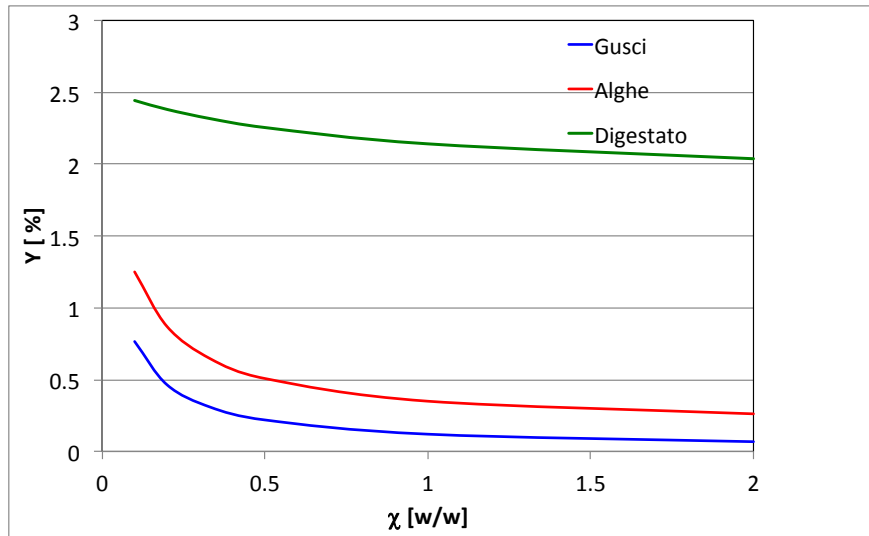


Figura 15. Effetto della diluizione sul rapporto y a P=25 MPa e T=800 °C

### 5.3 Valutazione del lavoro di espansione

Infine, ma non meno importante è l'analisi del lavoro di espansione ottenibile dai gas compressi al termine del processo. Al fine di effettuare il confronto è stato definito un rapporto Z tra la quantità di energia complessivamente richiesta nel processo e quella teoricamente recuperabile dall'espansione:

$$Z = \frac{-\Delta H_{Exp}}{\Delta H_{mix}} \cdot 100$$

riportato nelle figure 16 e 17 in funzione delle condizioni di processo, ipotizzando una pressione di fine espansione pari a 3 MPa.

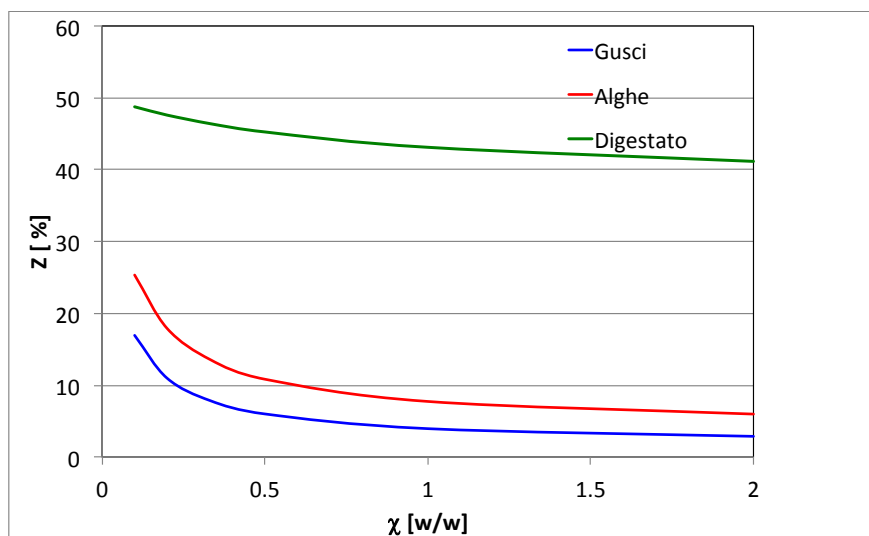
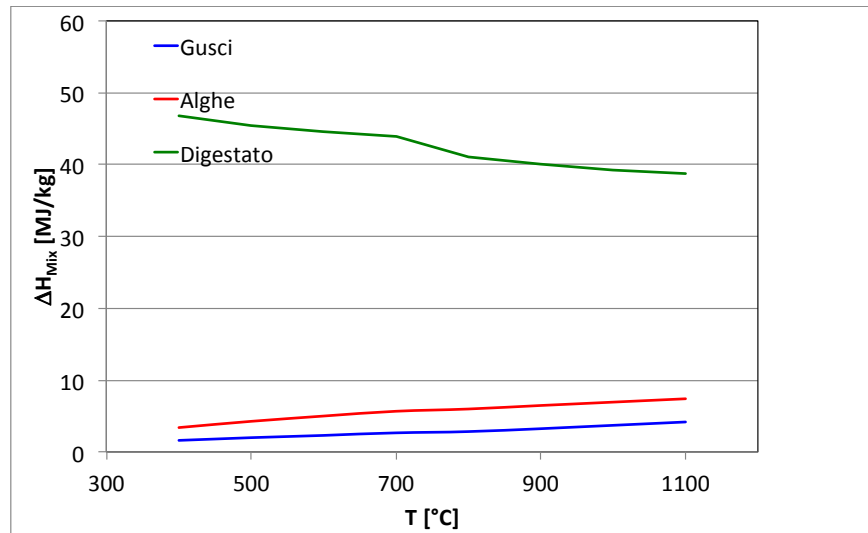


Figura 16. Effetto della diluizione sul rapporto Z a P=25 MPa e T=800 °C



**Figura 17. Effetto della temperatura operativa sul rapporto Z a P=25 MPa e rapporto di diluizione 1:0,5**

È visibile il fatto che si può recuperare attraverso l'espansione una quantità di energia significativa (fino al 50%) e che tale effetto diventa ancora più significativo all'aumentare e della diluizione. Inoltre, all'aumentare della temperatura operativa, la quantità di lavoro recuperabile non aumenta significativamente anzi, al contrario si nota un effetto leggermente deprimente del rapporto Z per substrati particolarmente umidi.

## 6 Conclusioni

Il lavoro svolto ha riguardato due aspetti principali: il confronto delle prestazioni del processo di gassificazione di acqua in condizioni supercritiche di tre differenti biomasse di interesse (gusci di mandorle, Alghe e digestato di fanghi) e la valutazione energetica del processo in ognuna delle condizioni. In merito al processo di gassificazione è emerso un comportamento qualitativamente simile per le tre biomasse utilizzate, ovvero con una dipendenza della qualità del gas dalle condizioni operative e dalla diluizione. In particolare le alghe ed il digestato hanno mostrato un comportamento, in termini di composizione del gas, incoraggiante, dal momento che il tenore di componenti pregiati (idrogeno principalmente) si è attestato su valori interessanti. Al contrario, valutando la resa in termini di gas per unità di biomassa trattata, si è evidenziato come i gusci di mandorle (biomassa secca ad umidità pari al 9%) presentino sia la migliore resa sia un più favorevole impatto della diluizione con un significativo aumento della quantità di idrogeno ottenibile. In questo contesto, le alghe, biomassa mediamente umida, hanno mostrato rese interessanti ed un favorevole impatto della aggiunta di acqua. Questa serie di dati positivi si somma alla considerazione secondo la quale biomasse umide come le alghe, non potrebbero essere avviate, tal quali ad una gassificazione classica per via dell'elevato tenore di umidità che imporrebbe un preventivo essiccamento (i cui costi graverebbero sull'economia globale del processo).

In merito alle considerazioni che scaturiscono dal bilancio di energia è stata confermata la ridotta incidenza della compressione del liquido, rispetto alla quantità di energia in gioco per il processo. Inoltre le differenti biomasse presentano differenze apprezzabili nella potenza energetica richiesta dal processo e nel LHV del gas ottenuto in ragione della quantità di componenti di pregio (C, H su tutto), in grado di fornire quantitativi significativi di syngas. Infatti il fabbisogno energetico del processo aumenta all'aumentare della sua efficacia, dal momento che il grosso del contributo legato alla variazione di entalpia è individuabile nell'insieme delle reazioni (endotermiche) di produzione del syngas. Pertanto maggiore è il quantitativo di gas prodotto, in relazione alle qualità delle materie prime, maggiore sarà il fabbisogno energetico del processo. Inoltre è stato mostrato come esista una aliquota significativa di energia nei gas compressi che può essere recuperata attraverso espansione con un incidenza fino al 50% dell'intero fabbisogno energetico del processo. Tale aliquota è legata alla quantità di gas prodotto (acqua inclusa) più che alla sua qualità ed il valore ottenuto è sostanzialmente indipendente dalla temperatura di processo adottata.

## Riferimenti bibliografici

- 1, I, Rönnlund, L, Myréen, K, Lundqvist, J, Ahlbeck, T, Westerlund, Waste to energy by industrially integrated supercritical water gasification e Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry, *Energy* 36 (2011) 2151–2163.
- 2, A, Tanksale A, J, Beltramini J, G, Lu, A review of catalytic hydrogen production processes from biomass, *Ren, Sus, Energy Rev*, 14 (2010) 166-182.
- 3, Y, Calzavara, C, Jousot-Dubien, G, Boissonet, S, Sarrade, Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production, *Energy Conv, Manag*, 46 (2005) 615-631.
- 4, D,M, Himmelblau, Basic principles and Calculations in Chemical Engineering, (1996), Prentice Hall, Upper Saddle River (NJ).
- 5, S,I, Sandler, Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics 4<sup>th</sup> Edition, (2006), John Wiley and Sons, Hoboken (NJ).
- 6, A, Molino, M, Migliori, F, Nanna, P, Tarquini, G, Braccio, Semi-continuous biomass gasification with water under sub critical conditions, *Fuel* (2013), [http:// dx,doi.org/10,1016/j,fuel,2013,05,020](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.020)
- 7, European Commission DG Environment, Disposal and recycling routes for sewage sludge - Scientific and technical report, (2001) ISBN 92-894-1800-1.
- 8, E, D’Addario, F, Capuano, MICROALGHE: fonte energetica del futuro?, Convegno “Kyoto: clima energia, economia, Gela 23-24 Aprile 2008.

## Massimo MIGLIORI

### Dati personali

nato a Cosenza il 30 Ottobre 1973, dal 1 giugno 2006 Ricercatore Universitario SSD ING-IND/27 “Chimica Industriale e Tecnologica”

### Riferimenti:

Mob. +39 3240462064; email: migliori@unical.it

### Esperienze scientifiche

#### Attività di ricerca in corso e progetti

*Processi di gassificazione di biomasse con acqua ad alta pressione*

Le attività in corso di realizzazione prevedono lo studio di processi di gassificazione di biomasse con acqua in condizioni vicine al suo punto critico. Questa tecnica consente di trattare biomasse ad alto tenore di umidità ottenendo gas di sintesi senza alcun trattamento di disidratazione preventiva della materia prima, riducendo in tal modo i costi dell'intero processo. Inoltre, l'adozione delle alte pressioni consente di modulare i percorsi di reazione attraverso la variazione di temperatura, fino ad ottenere anche frazioni liquide ricche di tagli C5 e C6, che, stante la loro origine naturale, rivestono un grande interesse per la cosiddetta “chimica verde”.

*Tecniche di upgrading di biogas per l'immissione diretta nella rete di distribuzione*

Questo filone di ricerca, si pone come obiettivo quello di valutare la possibilità di utilizzare il biogas, proveniente dalla digestione anaerobica di rifiuti, direttamente per l'immissione nella rete di distribuzione civile. Il prodotto della digestione è, in genere ricco di anidride carbonica e composti solforati, la cui eliminazione è necessaria in un processo di upgrading, che renda il prodotto utilizzabile per la distribuzione (indice di Wobbe). Contestualmente alla purificazione si procede alla pressurizzazione del gas (la pressione influisce anche sulla efficienza della separazione e sul recupero di metano) preliminare alla distribuzione. La ricerca condotta in questa fase preliminare ha riguardato lo studio delle condizioni operative e di alimentazione che garantiscano il miglior recupero di metano e la migliore efficienza di separazione, fattori questi non sempre concordi tra loro.

#### Attività didattica: titolarità dei corsi

Titolare del Corso di “Introduzione all'Ingegneria Chimica” (II Semestre - I Anno Laurea in Ingegneria Chimica)

Titolare del Corso di “Sistemi Chimici per l'Energia” (I Semestre - I Anno Laurea Magistrale in Ingegneria energetica)

#### Seminari e Congressi

Membro del comitato organizzatore dei seguenti convegni:

IX Convegno Nazionale di Reologia (Tropea, settembre 2006)

Migliori M. (2007), Modelling support to food production: engineering approach, The application of Rheology in Food Process Engineering. Institution of Mechanical Engineers, 15th November 2007, London (UK) (conferenza ad invito)

Chairman della sessione “Colloidi” del X Convegno Nazionale di Reologia, 18-21 maggio 2008, Ravenna

GRICU 2008 – Ingegneria Chimica: Le nuove Sfide

#### Esperienze di management

Responsabile scientifico di diversi corsi di formazione industriale

#### Attività professionale svolta e in corso

Nessuna

#### Pubblicazioni principali degli ultimi 4 anni:

1. Molino, A., Migliori, M., Nanna, F., Glucose gasification in near critical water conditions for both syngas production and green chemicals with a continuous process, (2014) Fuel, 115, pp. 41-45.

2. Molino, A., Migliori, M., Nanna, F., Tarquini, P., Braccio, G., Semi-continuous biomass gasification with water under sub critical conditions, (2013) *Fuel*, 112, pp. 249-253.
3. Molino, A., Nanna, F., Migliori, M., Iovane, P., Ding, Y., Bikson, B., Experimental and simulation results for biomethane production using peek hollow fiber membrane, (2013) *Fuel*, . Article in Press.
4. Molino, A., Migliori, M., Ding, Y., Bikson, B., Giordano, G., Braccio, G., Biogas upgrading via membrane process: Modelling of pilot plant scale and the end uses for the grid injection, (2013) *Fuel*, 107, pp. 585-592.
5. Migliori, M., Corraera, S., Modelling of dough formation process and structure evolution during farinograph test, (2013) *International Journal of Food Science and Technology*, 48 (1), pp. 121-127.
6. Gabriele, D., Baldino, N., Migliori, M., De Cindio, B., Tricarico, C., Modelling flow behaviour of dairy foams through a nozzle, (2012) *Journal of Food Engineering*, 109 (2), pp. 218-229.
7. Migliori, M., Gabriele, D., Lupi, F.R., De Cindio, B., The effect of waxes addition on rheological properties of O/W concentrated model emulsions, (2012) *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 34 (9), pp. 851-857.
8. Migliori, M., Gabriele, D., Baldino, N., Lupi, F.R., De Cindio, B., Rheological properties of batter dough: Effect of egg level, (2011) *Journal of Food Process Engineering*, 34 (4), pp. 1266-1281.
9. Gabriele, D., Migliori, M., Baldino, N., Di Sanzo, R., De Cindio, B., Vuozzo, D., Rheological characterisation of dairy emulsions for cold foam applications, (2011) *International Journal of Food Properties*, 14 (4), pp. 786-798.
10. Migliori, M., Gabriele, D., Checchetti, A., Facciolo, D., Battipede, B., Effect of water addition on pectin recovery from solution in centrifugal separation process, (2011) *International Journal of Food Science and Technology*, 46 (1), pp. 116-121.
11. Gabriele, D., Migliori, M., Lupi, F.R., De Cindio, B., Rheological study of O/W concentrated model emulsions for heavy crude oil transportation, (2011) *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 33 (1), pp. 72-79.
12. Migliori, M., Gabriele, D., Effect of pentosan addition on dough rheological properties, (2010) *Food Research International*, 43 (9), pp. 2315-2320.
13. Migliori, M., Gabriele, D., Checchetti, A., Battipede, B., Compatibility analysis of pectin at different esterification degree from intrinsic viscosity data of diluted ternary solutions, (2010) *Reactive and Functional Polymers*, 70 (10), pp. 863-867.
14. Gabriele, D., Migliori, M., de Cindio, B., Innovation in fig syrup production process: A rheological approach, (2010) *International Journal of Food Science and Technology*, 45 (9), pp. 1947-1955.
15. Baldino, N., Gabriele, D., Migliori, M., The influence of formulation and cooling rate on the rheological properties of chocolate, (2010) *European Food Research and Technology*, 231 (6), pp. 821-828.
16. Baldino, N., Seta, L., Migliori, M., Gabriele, D., de Cindio, B., Chidichimo, G., Rheological modelling of plaster deposition for painting restoration, (2010) *Applied Rheology*, 20 (2), pp. 23310.1-23310.9.
17. Gabriele, D., Migliori, M., Di Sanzo, R., Rossi, C.O., Ruffolo, S.A., de Cindio, B., Characterisation of dairy emulsions by NMR and rheological techniques, (2009) *Food Hydrocolloids*, 23 (3), pp. 619-628.

Girolamo GIORDANO

Nato Reggio di Calabria il 31/05/1955

Professore Ordinario in Chimica Industriale e Tecnologica presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università della Calabria,  
Direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali.

- 1983 Ricercatore presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università della Calabria.

- 1985-1986 vincitore di 2 borse di studio CNR NATO Junior trascorre un anno presso il Laboratoire de Catalyse dell'Université de Namur, Belgio, sotto la direzione del prof. E.G. Derouane,

- 1992 trascorre un periodo di studi e ricerche presso il Laboratoire CNRS-URA-418 dell'Ecole Nationale Supérieure de Chimie di Montpellier (Università II di Montpellier) sotto la direzione del Dr. Francois Fajula.

- 1994-1995 Responsabile scientifico di un progetto CNR-CNRS (Influenza dei trattamenti di attivazione ed invecchiamento sulla porosità secondaria di materiali zeolitici) nell'ambito degli accordi Italia-Francia.

1995-1996 Responsabile scientifico italiano del progetto Com. Europea INTAS (93-1005 project), progetto congiunto tra Università della Calabria (Italia), URA 418 CNRS Università II di Montpellier (France) la Moscow State University (Russia) e la Kazakh State University (Alma-Ata, Kazachistan), (Utilizzazione di Fe-zeoliti nei processi di alchilazione).

1993-1999 Membro del Consiglio d'Amministrazione dell'Università della Calabria. Negli anni 1994 e 1995 presidente della Commissione Centro Residenziale del Consiglio d'Amministrazione, negli anni 1994-95 e 1996-97 presidente della Commissione Edilizia del Consiglio d'Amministrazione. Dal 1997 al 1999 presidente della Commissione Patrimonio Edilizio e Infrastrutture Logistiche.

2000 Professore associato di Chimica Industriale e Tecnologica.

2001 Professore invitato presso l'Istituto Venezuelano de Investigaciones Cientificas (Alto de Pibe – Venezuela) per svolgere il corso di “1er. Taller Teorico-Pratico de Sintesis de Zeolitas”, organizzato dal IstitutoVenezolano de Investigaciones Cientificas e dal Ministero de Ciencia e Tecnologia del Venezuela.

2003-2006 Responsabile scientifico per l'Università della Calabria del progetto di ricerca P.I.B.E. “Piattaforma Integrata Bioreflui ed Energia” finanziato dal PON-Ricerca “Ricerca scientifica, sviluppo tecnologico, alta formazione” 2000-2006 - e responsabile per l'Università della Calabria del corso Master AFOR-PIBE, finanziato dal PON 2000-2006.

- Dal 2002 responsabile dell'unità di ricerca dell'Università della Calabria dei progetti PRIN-COFIN 2002-04, PRIN-COFIN 2004-06, PRIN-COFIN 2006-08 e PRIN-COFIN 2008-10.

- Dal novembre 2007 direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali dell'Università della Calabria.

- -2007 Visiting professor presso l'Università Pierre et Marie Curie, Parigi (Francia).

- 2010 membro dell'editorial board della rivista Applied Catalysis A: General.

- 2010 membro del Consiglio direttivo dell' International Zeolite Association.
- 2012 Presidente dell'Associazione Italiana Zeoliti
- 2012 membro del Consiglio direttivo della FEZA (European federation of zeolite association).
- -Vice chairman, chairman and co-chairmen of differenti conferenze internazionali (FEZA 2002, AIZ-CIS 2005, IZC 2010, IMMS 2010, FEZA post-conference school 2011).
- Dal 2000 membro dell'International Advisory Board di varie congerenze internazionali (tra le quali IZC, IMMS, ZMPC ecc.)
- -Dal 1983 conduce ricerche sulla preparazione di catalizzatori zeolitici, sulla loro utilizzazione industriale e sulla catalisi eterogenea.
- -Autore di 4 brevetti d'invenzione industriale, 90 articoli su riviste, 9 capitoli di libro, oltre 230 comunicazioni scientifiche a congressi e di 34 conferenze ad invito (inclide conferenze plenarie e key-note)