



Ricerca di Sistema elettrico

Validazione, mediante dati sperimentali, del modello per la descrizione del comportamento degli elementi a membrana perovskitica a trasporto ionico per l'apporto dell'ossigeno nell'ambiente di reazione (gassificazione vapore-ossigeno del carbone, reforming auto-termico del metano)

T. Antonini, V. Anzoletti, G. Di Domenico, P.U. Foscolo, K. Gallucci



VALIDAZIONE, MEDIANTE DATI SPERIMENTALI, DEL MODELLO PER LA DESCRIZIONE DEL COMPORTAMENTO DEGLI ELEMENTI A MEMBRANA PEROVSKITICA A TRASPORTO IONICO PER L'APPORTO DELL'OSSIGENO NELL'AMBIENTE DI REAZIONE (GASSIFICAZIONE VAPORE-OSSIGENO DEL CARBONE, REFORMING AUTO-TERMICO DEL METANO)

T. Antonini, V. Anzoletti, G. Di Domenico, P.U. Foscolo, K. Gallucci (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte A

Obiettivo a.1: Sorbenti solidi avanzati per cattura della CO₂ ad alta temperatura

Responsabile del Progetto: Ing Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studi e sperimentazioni sulle tecnologie per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone, alimentazione di ossigeno al gassificatore mediante membrane a trasporto ionico, previsione del comportamento di catalizzatori/sorbenti diversamente strutturati, supporto alla messa in linea dei reattori di gassificazione e de-carbonatazione della piattaforma ZECOMIX "

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico UNIVAQ: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI.....	5
2.1 CARATTERISTICHE DELLE MEMBRANE PEROVSKITICHE PER IL TRASFERIMENTO DI OSSIGENO.....	5
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI IN AMBIENTE INERTE.....	7
3.1 APPARECCHIATURA SPERIMENTALE.....	7
3.2 TEST DI PERMEAZIONE AD ALTA TEMPERATURA.....	8
3.3 VALIDAZIONE DEL MODELLO DELLA MEMBRANA TUBOLARE CON DATI SPERIMENTALI.....	10
4 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI IN AMBIENTE DI REAZIONE.....	14
4.1 APPARATO SPERIMENTALE.....	14
4.2 MODELLO CINETICO DI COMBUSTIONE DEL CHAR.....	16
5 MODELLO DI PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO COMBINATO CON IL MODELLO DI COMBUSTIONE DI CHAR.....	17
6 CONCLUSIONI.....	18
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20
9 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL LAVORO DI GRUPPO.....	21

Sommario

Obiettivo dell'attività di ricerca è validare, mediante dati sperimentali, il modello per la descrizione del comportamento di elementi a membrane perovskitica a trasporto ionico per l'apporto di ossigeno ad un gassificatore e la conseguente combustione di *char* nel letto fluidizzato.

Dopo un'attenta analisi di letteratura volta a fornire un'ampia panoramica dell'oggetto di studio, si è proceduto ad esaminare test di permeazione, condotti presso l'Università Tecnica di Eindhoven, sotto diverse condizioni operative al fine di valutare il flusso di permeazione attraverso le membrane tubolari di tipo BCFZ ($\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) prodotte dalla VITO.

La trattazione riguarda, nello specifico, la valutazione dei test di permeazione in ambiente inerte su membrane di diversa taglia al fine di determinare il modello matematico che meglio rappresenta il flusso di ossigeno attraverso le membrane testate. A tal proposito per descrivere il comportamento degli elementi a membrana semi-permeabile in esame, un nuovo parametro cinetico è stato calcolato mediante un modello 1-D in MATLAB® e utilizzato nel modello di permeazione dell'ossigeno proposto in letteratura per le membrane tubolari.

Un secondo ciclo di prove sperimentali è stato condotto introducendo ossigeno, attraverso una candela porosa in un letto fluidizzato da azoto contenente *char*. Il flusso di permeazione dell'ossigeno è stato mantenuto dello stesso ordine di grandezza di quello misurato nei test di permeazione di cui al punto precedente. Il modello fisico matematico sviluppato permette di caratterizzare il sistema reagente fornendo l'andamento della concentrazione di ossigeno nel letto fluidizzato in funzione della distanza radiale dalla superficie esterna della candela.

I risultati ottenuti mostrano, sotto le ipotesi considerate, che le membrane testate in questo studio risultano più attive a temperature più basse rispetto a quelle studiate in letteratura alcuni anni fa, pertanto la loro integrazione nei reattori di piccola e media taglia è fattibile e di notevole interesse.

1 Introduzione

Al giorno d'oggi, la separazione dell'ossigeno dall'aria è considerato un importante business poiché tutte le tecnologie di produzione di energia pulita richiedono ossigeno come agente ossidante.

Le diverse tecniche di produzione dell'ossigeno si differenziano fra loro essenzialmente per le dimensioni dell'impianto, per la purezza dell'ossigeno ottenuto, per la capacità di generarlo *in situ* e per la possibilità di mettere immediatamente in marcia la produzione. La distillazione criogenica e processi non criogenici (PSA, PVSA) sono stati i due approcci fondamentali per la separazione dell'aria. Recentemente le membrane ceramiche rappresentano un percorso alternativo per produrre ossigeno ad elevata purezza. Queste membrane inorganiche, prevalentemente a struttura perovskitica sono in grado di operare alle temperature proprie della gassificazione e del reforming, 800-900°C, in contrasto con le temperature super fredde richieste dalla separazione criogenica convenzionale.

Il successo dei reattori a membrana per la separazione dell'ossigeno dall'aria è fondamentalmente legato ai recenti notevoli progressi nei metodi di produzione delle membrane, alla progettazione di reattori innovativi che consentono l'integrazione della separazione e dello scambio di energia, alla riduzione delle resistenze per il trasferimento di materia e di energia termica, alla notevole semplificazione dell'*housing* delle membrane all'interno del reattore.

Oltre a produrre ossigeno ad elevata purezza, gli elementi a membrana semi-permeabile possono essere integrati in reattori catalitici per effettuare diversi processi di reazione quali l'ossidazione parziale di eptano ad idrogeno (POH), l'ossidazione selettiva di etano in etilene (SOE), accoppiamento ossidativo di metano a C₂ (etilene e/o etano) (OCM), gassificazione vapore-ossigeno del carbone e reforming auto termico del metano.

L'accoppiamento tra la separazione dell'ossigeno e la reazione è possibile poiché la temperatura raggiunta nel reattore è compatibile con la temperatura di funzionamento delle membrane stesse.

Il trasporto di ossigeno attraverso una membrana a conduzione mista ionico-elettronica (MIEC) è costituito da diversi *step* (diffusione e reazioni superficiali), che, sotto l'ipotesi di stazionarietà locale, possono essere considerati in serie. I modelli sviluppati per interpretare e quantificare il flusso di ossigeno attraverso la membrana dipendono, quindi, dall'entità delle resistenze in gioco e dalla presenza di una resistenza controllante.

Risultati sperimentali condotti presso l'Università Tecnica di Eindhoven (TUE) su membrane perovskitiche sia in ambiente inerte che nell'ambiente di reazione sono oggetto di un'attenta analisi, prima di carattere fisico e poi matematico al fine di validare il modello di permeazione per descrivere il comportamento degli elementi a membrana semi-permeabile all'interno di reattori innovativi.

2 Materiali

2.1 Caratteristiche delle membrane perovskitiche per il trasferimento di ossigeno

Le membrane ceramiche di tipo perovskitico esibiscono la più alta permeabilità all'ossigeno dovuta alla loro elevata conducibilità ionica ed elettronica. La semi-permeabilità all'ossigeno è generalmente attribuita alla parziale sostituzione di entrambi i cationi A e B nella struttura reticolare della perovskite (ABO₃) [1,2] e alla formazione delle vacanze dell'ossigeno che sono considerate il maggior numero di specie ioniche mobili in questi materiali ceramici (Figura 1) [3,4,5].

Il movimento delle vacanze da luogo alla permeabilità all'ossigeno nelle membrane perovskitiche ed il trasporto delle cariche elettriche è compensato dal movimento di elettroni in direzione opposta. L'ossigeno è incorporato e rilasciato dal reticolo rispettivamente dal lato a più alto potenziale chimico dell'ossigeno a quello più basso, secondo la reazione:



dove $V_{\dot{O}}$ rappresenta le vacanze dell'ossigeno ed h gli elettroni in direzione opposta.

I meccanismi di trasporto ionico/elettronico degli ossidi complessi sono legati ai difetti presenti, elettronici e strutturali. I difetti elettronici sono correlati all'intrinseca ionizzazione o eccitazione degli elettroni dallo stato di valenza alle bande di conduzione; essi contribuiscono con la loro formazione a soddisfare i criteri di

neutralità elettrica del materiale. I difetti strutturali invece riguardano il reticolo cristallino e possono essere suddivisi in difetti puntuali, lineari o planari. Quelli puntuali coinvolgono una sola posizione reticolare e le sue vicinanze; essi sono tipicamente le vacanze, la presenza di un atomo/ione interstiziale, la presenza di un atomo estraneo nel reticolo.

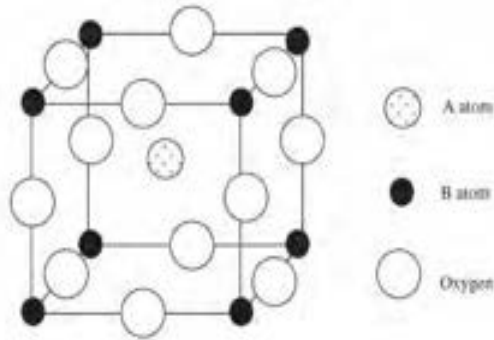


Figura 1: Struttura perovskitica, ABO₃ [6]

Le fasi che caratterizzano la permeazione dell'ossigeno attraverso una membrana a conduzione ionica sono schematizzati in Figura 2: adsorbimento sulla superficie della membrana, dissociazione e ionizzazione di molecole di ossigeno e successiva incorporazione degli ioni nelle vacanze reticolari (superficie di scambio lato alimentazione); trasporto nel reticolo degli ioni ossigeno attraverso la membrana (diffusione nel bulk); associazione di ioni ossigeno a formare di nuovo molecole di ossigeno e desorbimento dalla superficie della membrana nella fase gassosa (superficie di scambio lato permeato). Con riferimento alla Figura 6, il flusso totale di ossigeno è descritto dall'equazione (1) proposta da Tan e Li [7] che ha adattato il modello originariamente proposto da Xu e Thomson [8] per le membrane piane al caso di membrane tubolari.

$$J_{O_2} = \frac{k_r D_V [(P'_{O_2})^{0.5} - (P''_{O_2})^{0.5}]}{2k_f(r_2 - r_1) (P'_{O_2})^{0.5} (P''_{O_2})^{0.5} + \frac{r_m}{r_1} D_V (P'_{O_2})^{0.5} + \frac{r_m}{r_2} D_V (P''_{O_2})^{0.5}} \quad (1)$$

dove P'_{O_2} e P''_{O_2} sono le pressioni parziali lato alimentazione e permeato rispettivamente.

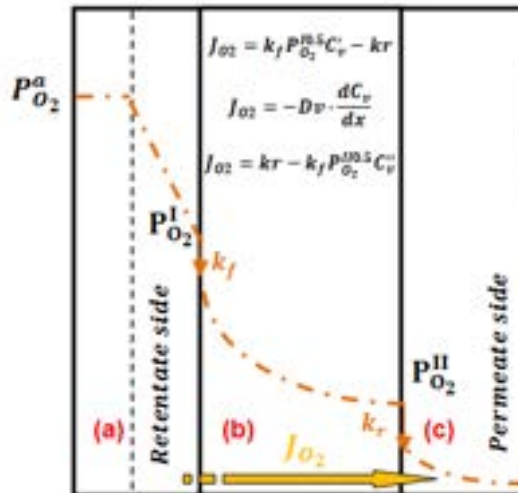


Figura 2: Rappresentazione schematica del processo di migrazione dell'ossigeno attraverso un materiale denso a conduzione ionica con tre resistenze al trasferimento: (a) lato aria (diffusione), (b) membrana MIEC (diffusione delle vacanze e reazioni sulle due superfici), (c) lato permeato

Ogni parametro dell'equazione sopra citata (D_v , k_f , k_r) ha un'espressione di tipo Arrhenius in funzione della temperatura delle membrane. I valori del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione, riportati in Tabella 1, sono stati trovati da Xu e Thomson [8] fittando i dati sperimentali di permeazione dell'ossigeno attraverso membrane perovskitiche di tipo LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\alpha}$) a conduzione ionica.

Tabella 1: Parametri dell'equazione di permeazione dell'ossigeno sviluppati da Xu e Thomson [8]

Parametri	Fattore pre-esponenziale	Energia di attivazione, E_A [kJ/mol]
D_v [cm^2/s]	$1.58 \cdot 10^{-2}$	73.6
k_f [$\text{cm}/\text{atm}^{0.5}/\text{s}$]	$5.90 \cdot 10^6$	226.8
k_r [$\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$]	$2.07 \cdot 10^4$	241.3

3 Descrizione delle attività svolte e risultati in ambiente inerte

3.1 Apparecchiatura sperimentale

Test di permeazione dell'ossigeno [9] in membrane tubolari sono stati condotti presso TUE, utilizzando un impianto sperimentale di permeazione dell'ossigeno ad elevata temperatura come schematizzato in Figura 3.

A causa della scarsa stabilità meccanica e/o chimica una pasta d'oro e vetro di tipo Schott sono usati come sigillante per fissare le membrane tra il tubo e la testa di allumina.

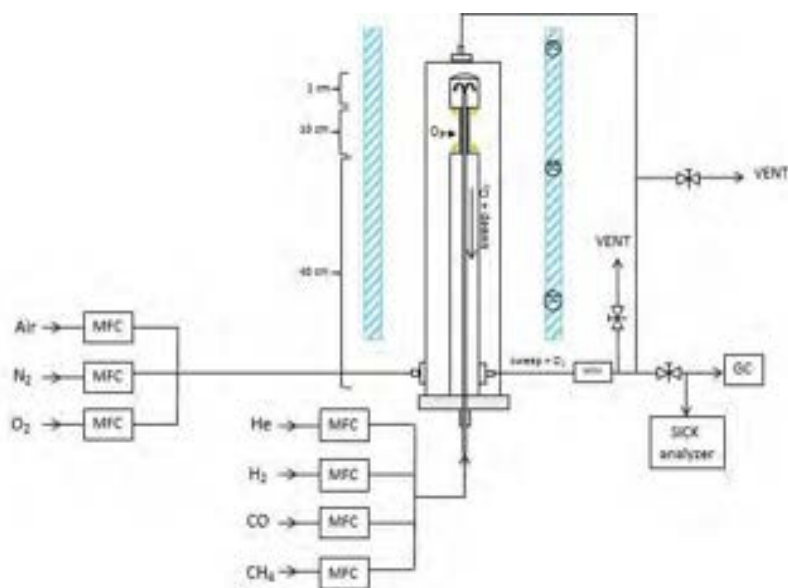


Figura 3: Rappresentazione schematica dell'impianto sperimentale

Le membrane di tipo perovskitico sono basate principalmente su materiali alcalino-terrosi, che hanno il problema della stabilità a lungo termine, a causa della loro reazione con specie gassose come CO_2 , SO_2 o vapore. Uno dei problemi principali è la tenuta del sistema a membrana ad alta temperatura e studi su questo tema sono raramente riportati in letteratura.

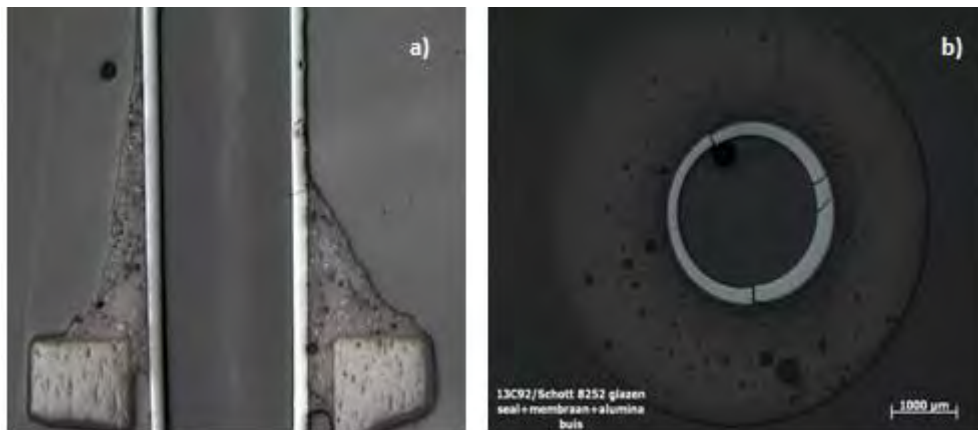


Figura 4: Analisi microscopica (a) Tenuta in ceramica, (b) Vetro Schott

Il materiale di tenuta deve soddisfare il criterio chimico, meccanico ed elettrico e l'espansione termica tra il sigillante ed il materiale deve evitare la rottura del sistema durante il riscaldamento o il raffreddamento. Il materiale ceramico, come mostra l'analisi di microscopia ottica in Figura (4,a) non garantisce una perfetta tenuta per il gas, al contrario il vetro, Figura (4,b), si rompeva facilmente durante le prove, a causa della diversa dilatazione termica con il materiale perovskitico. L'uso combinato di pasta d'oro e vetro Schott rappresentano la giusta combinazione per garantire la tenuta del sistema. Come illustrato in Figura 5, vi è uno strato di pasta d'oro a contatto con il materiale perovskitico che evita la rottura della membrana stessa. La tenuta è realizzata con una temperatura di polimerizzazione di 1020 °C.

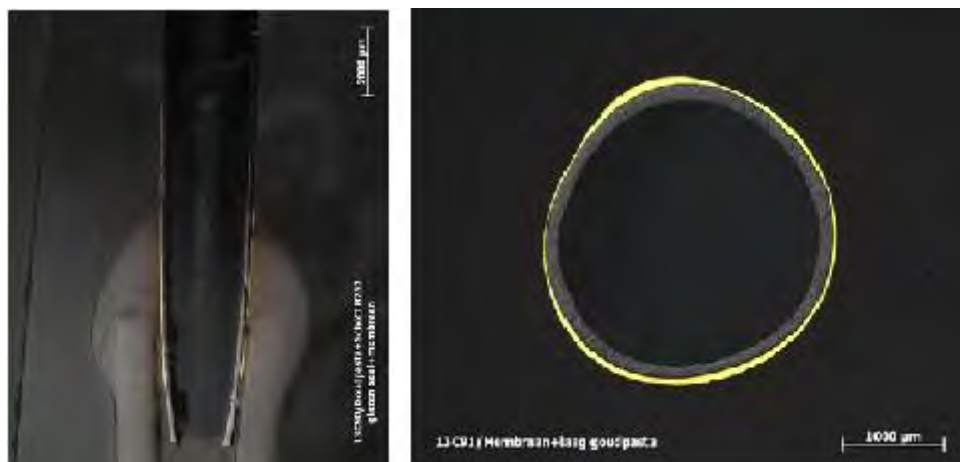


Figura 5: Analisi microscopica (a) Pasta d'oro, (b) Vetro Schott

3.2 Test di permeazione ad alta temperatura

Nelle prove di permeazione dell'ossigeno [9] si utilizzano diverse membrane BCFZ prodotte dalla VITO con diverse spessori come riportato in Tabella 2.

Tabella 2: Caratteristiche geometriche delle membrane BCFZ prodotte dalla VITO

Tipo	Lunghezza [mm]	Diametro esterno [mm]	Spessore [mm]
BCFZ (1)	100	2.7	0.2
BCFZ (2)	100	3.5	0.5

Nel modulo membrana a fibra cava, Figura 6, l'aria passa nel lato mantello mentre il gas di sweep, He, all'interno del tubo.

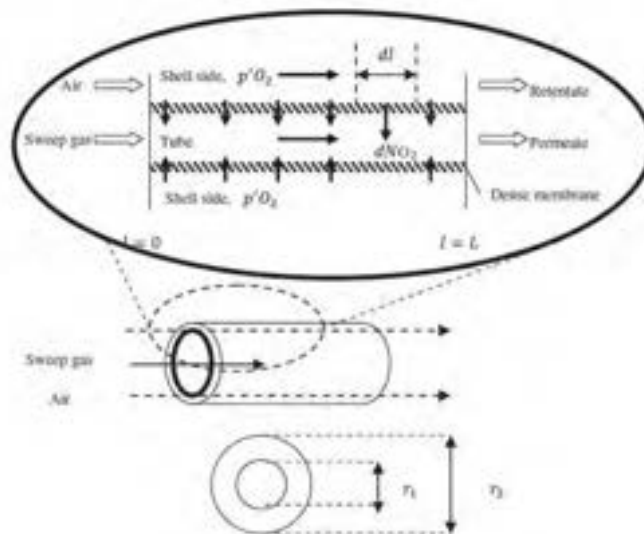


Figura 6: Modulo membrana a fibra cava

Le prove di permeazione sono state effettuate a temperatura costante e in ambiente inerte, utilizzando elio come *sweep gas*. Fissate tre temperature, 850-950 e 1000°C, per ognuna di esse è stata variata la portata di elio in alimentazione, allo scopo di quantificare i diversi flussi di ossigeno risultanti.

La prima membrana è stata testata in assenza di mantello: non è stato quindi possibile decidere la portata di aria in alimentazione. Diverse portate di elio sono state utilizzate: 50, 100, 180, 250, 300, 350 Sml/min (Figura 7). Per la seconda membrana, le misure sono state realizzate in seguito al posizionamento del mantello nel *setup*. Test preliminari sono stati effettuati allo scopo di individuare la portata di aria necessaria a garantire l'assenza di limitazioni al trasferimento di materia dell'ossigeno lato mantello. Anche in questo caso, per ogni temperatura, diverse portate di elio sono state impiegate: 50,100, 180, 300, 400, 500, 600, 700 Sml/min (Figura 8).

Come è ben evidenziato nelle due figure sottostanti, la permeazione dell'ossigeno dipende fortemente dalla portata di gas di *sweep*. Ciò comporta un aumento della forza motrice a causa della maggiore diluizione dell'ossigeno nel lato permeato e la conseguente diminuzione della sua pressione parziale.

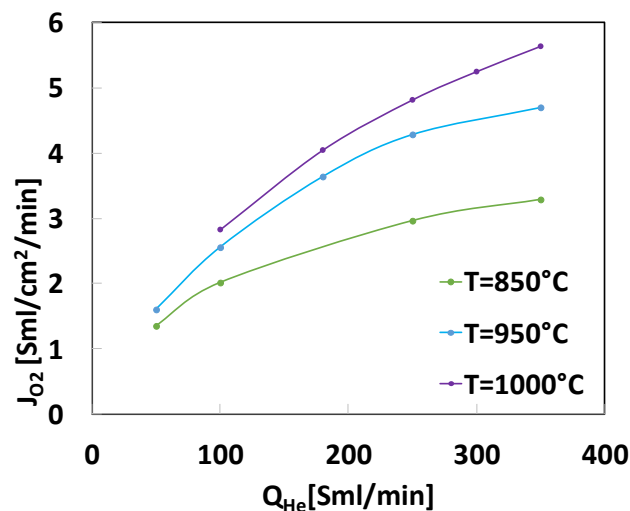


Figura 7: Flussi di permeazioni condotti su membrana (1) per tre differenti valori di temperatura.

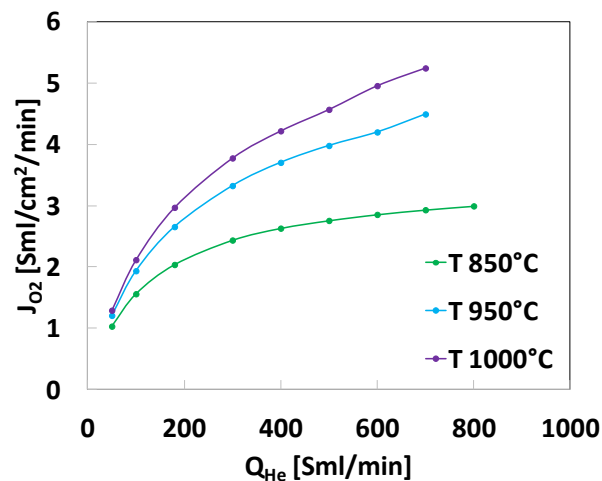


Figura 8: Flussi di permeazioni condotti su membrana (2) per tre differenti valori di temperatura.

3.3 Validazione del modello della membrana tubolare con dati sperimentali

Modelli in grado di descrivere il flusso di permeazione dell’ossigeno attraverso membrane perovskitiche sono ampiamente riportati in letteratura e l’equazione di Wagner [8] è la più applicata.

Al fine di trovare il modello che descriva correttamente le membrane testate, nella procedura sperimentale è stato studiato l’effetto del trasporto dell’ossigeno variando lo spessore; i risultati hanno evidenziato che il flusso di ossigeno è limitato sia dalla diffusione di bulk che dalle cinetiche di scambio superficiale. I dati sperimentali di permeazione sulle membrane sono stati quindi validati con un modello matematico 1-D in MATLAB® che utilizza l’equazione generale derivata da Xu e Thomson [8] (1999) ed i valori dei parametri cinetici riassunti in Tabella 1.

La tabella 3 riassume le caratteristiche geometriche della membrane testata e le condizioni operative utilizzate negli esperimenti.

Tabella 3: Caratteristiche geometriche e condizioni operative delle membrane BCSZ prodotte da VITO

Geometria del modulo membrana	
L [cm]	10
r _{in} [mm]	4.5
t [mm]	0.4
Condizioni operative	
T [°C]	950
P [atm]	1
Q _{air} [Sml/min]	2200

Nelle simulazioni si varia la portata di He, mentre la temperatura si mantiene costante, procedura analoga alle prove sperimentali descritte nel Capitolo 2.

Nella formulazione del modello sono state adottate diverse assunzioni:

1. Il modulo membrana opera allo stato stazionario ed in condizioni isoterme
2. La diffusione radiale è trascurabile
3. La diffusione assiale è trascurabile (Pe>1)
4. La legge del gas ideale è utilizzata per descrivere il comportamento di un singolo componente o della miscela gassosa
5. Le reazioni avvengono sulla superficie delle membrana

6. L'equazione generale di Xu e Thomson è utilizzata per descrivere il flusso di permeazione dell'ossigeno attraverso la membrana tubolare

Basandosi sulle precedenti assunzioni, bilanci di materia globali e sul componente possono essere scritti sia per il lato tubo che per il lato mantello. Inoltre considerando l'ipotesi 5., saranno sviluppati bilanci sulla superficie della membrana.

Lato tubo:

Equazione di continuità:

$$\frac{d(cv)}{dz} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{r_m}{R_1^2} J_i + \sum_{i=1}^{nc} r_i \quad (2)$$

Bilancio di massa sul componente:

$$\frac{d(c_i v)}{dz} = \frac{2r_m}{R_1^2} j_i \quad (3)$$

Bilancio sulla superficie della membrana:

$$\frac{2r_m}{R_1^2} J_i - \frac{2}{R_1} j_i + r_i = 0 \quad (4)$$

Lato mantello:

Equazione di continuità:

$$\frac{d(c^{shell} v^{shell})}{dz} = - \sum_{i=1}^{nc} \frac{2r_m}{R_2^2 - (R_1 + s)^2} J_i \quad (5)$$

Bilancio di massa sul componente:

$$\frac{d(c_i^{shell} v^{shell})}{dz} = - \frac{2r_m}{R_2^2 - (R_1 + s)^2} J_i \quad (6)$$

Bilancio sulla superficie della membrana:

$$k_{sh} (c_i^{shell} - c_i^{sup,shell}) = \frac{r_m}{R_1 + s} J_i \quad (7)$$

La velocità di consumo o di produzione della specie i , r_i , si può scrivere come segue:

$$r_i = \sum v_{i,j} R_j \quad (8)$$

dove $v_{i,j}$ è il coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione j ed R_j è la velocità di reazione j .

j_i è il flusso della specie i dalla superficie della membrana al bulk del tubo o viceversa, come riportato nell'Equazione 9.

$$j_i = k_{tube} (c_i^{sup} - c_i) \quad (9)$$

J_i è il flusso attraverso la membrana e sarà descritto utilizzando l'equazione generale di Xu e Thomson. I valori del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione, riportati in Tabella 1 ed utilizzati nelle prove di simulazione, sono stati trovati fittando i dati sperimentali di permeazione dell'ossigeno attraverso membrane piane a conduzione ionica. Gli andamenti dei flussi mostrati in Figura 9, Figura 10 e Figura 11 suggeriscono che è possibile applicare lo stesso approccio matematico per altri tipi di membrane con diverse caratteristiche morfologiche regolando il fattore cinetico di ricombinazione dell'ossigeno k_r .

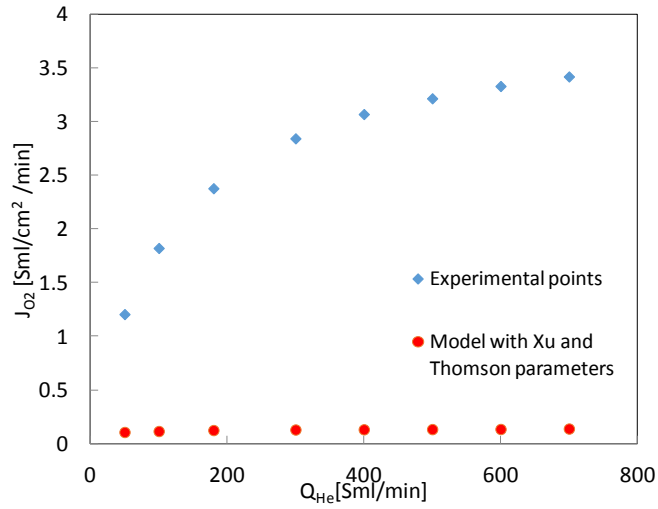


Figura 9: Flusso di permeazione dell'O₂ misurato e calcolato in funzione della portata di He a T=850 °C

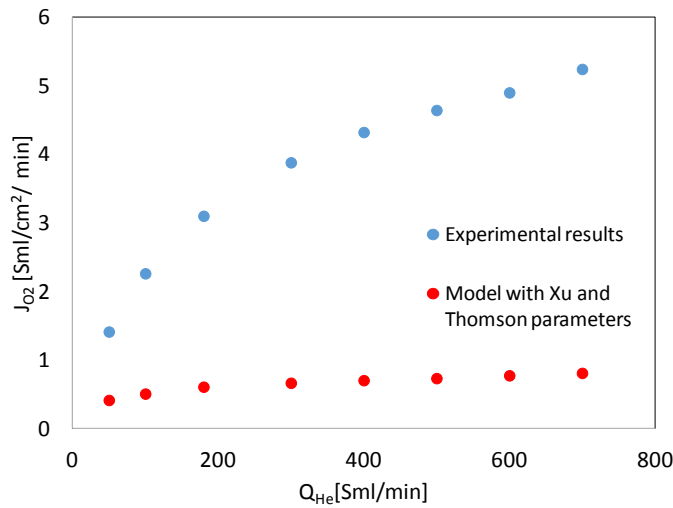


Figura 10: Flusso di permeazione dell'O₂ misurato e calcolato in funzione della portata di He a T=950 °C

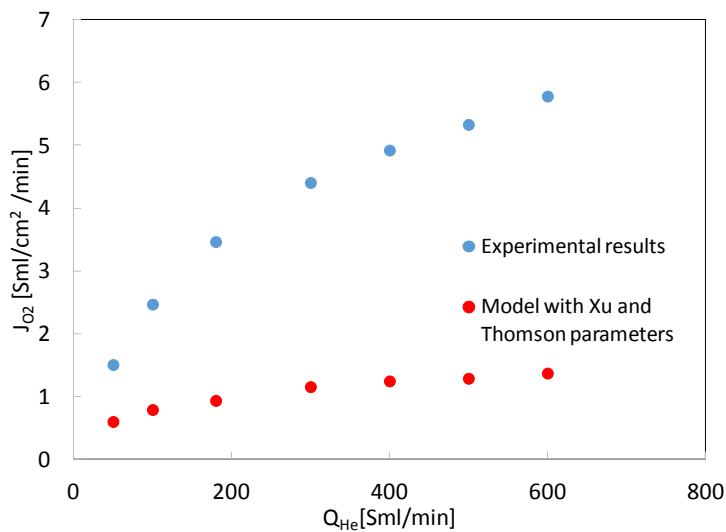


Figura 11: Flusso di permeazione dell'O₂ misurato e calcolato in funzione della portata di He a T=1000 °C

Pertanto, al fine di fittare i dati sperimentali delle membrane testate un nuovo valore di k_r è stato trovato per ogni valore di temperatura come riportato in Figura 12.

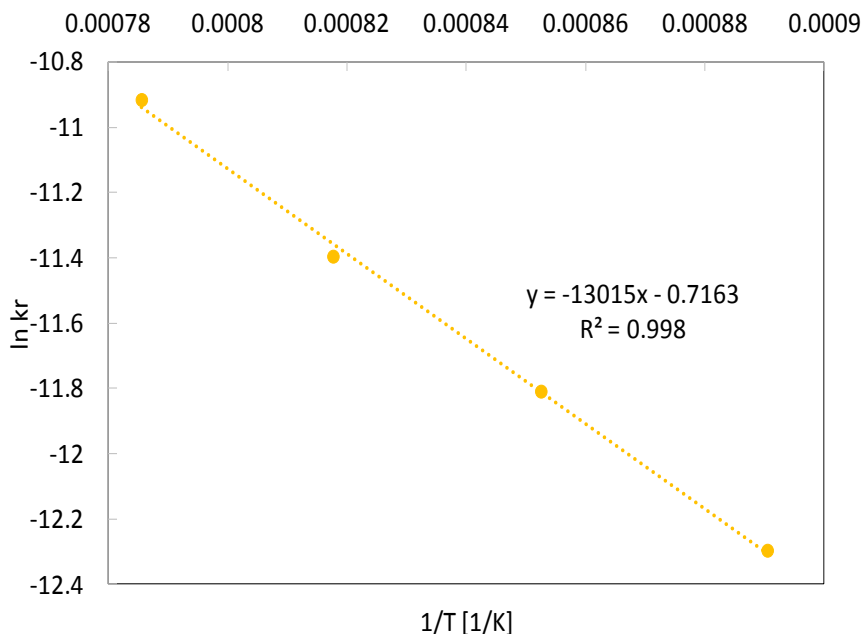


Figura 12: Fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione del nuovo parametro k_r .

Il modello teorico ed il nuovo valore di k_r possono essere così utilizzati per prevedere le prestazioni delle membrane perovskitiche.

I nuovi valori del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione per il parametro cinetico k_r sono riportati in Tabella 4. Si nota una sostanziale riduzione dell'energia di attivazione di k_r che è più che dimezzata rispetto al valore originale proposto da Xu e Thomson, confermando che le membrane recentemente sviluppate sono attive a più basse temperature.

Tabella 4: Valori del fattore pre-esponenziale del nuovo parametro k_r per l'equazione generalizzata

Parametro	Fattore pre-esponenziale	Energia di attivazione [kJ/mol]
k_r [mol/cm ² /s]	0.488	108.2

I risultati del *parity plot* (Figura 13) con il nuovo valore di k_r ed alle tre diverse temperature (850, 950, 1000 °C) mostrano un buon accordo con i dati sperimentali. Si evidenzia inoltre nella stessa figura i flussi di permeazione dell'ossigeno, notevolmente inferiori rispetto ai valori misurati, se si utilizzano i valori dei parametri originali di Xu e Thomson confermando che le nuove membrane MIEC sono più attive.

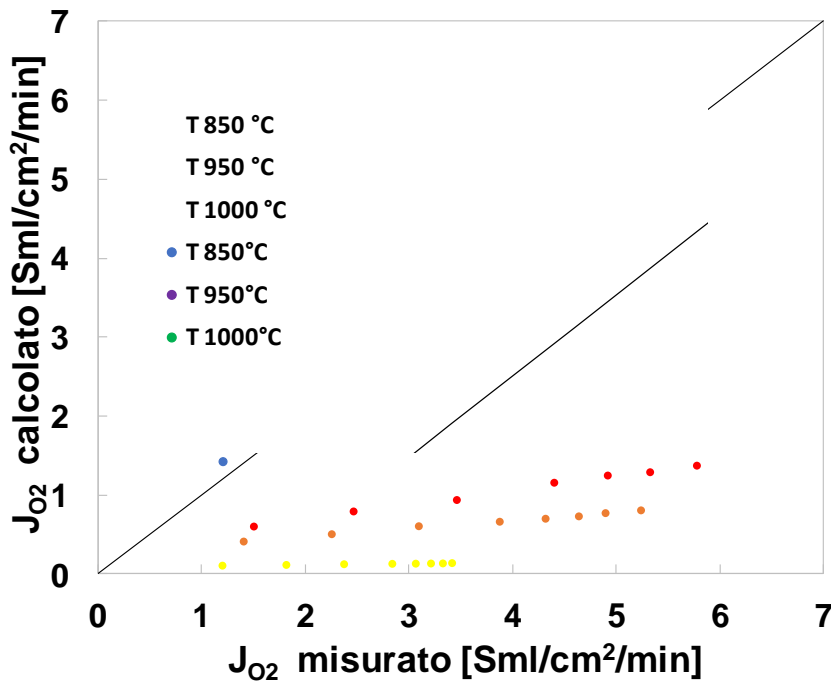


Figura 13: Parity plot di valori di permeazione dell’ossigeno misurati e calcolati attraverso membrane tubolari BCFZ prodotte dalla VITO a differenti temperature, le previsioni sono effettuate sia con i parametri originali del modello di Xu e Thomson [8] che con il nuovo valore di k_r (Tabella 4).

4 Descrizione delle attività svolte e risultati in ambiente di reazione

4.1 Apparato sperimentale

Un diverso impianto sperimentale (Figura 14) è stato analizzato [10], presso l’Università Tecnica di Eindhoven, per studiare il comportamento di membrane MIEC al fine di trasferire l’ossigeno nei letti fluidizzati per bruciare *char* e garantire il comportamento auto termico del reattore stesso. Il reattore consiste in un normale letto fluidizzato di laboratorio di diametro interno 95 mm e in acciaio inox. All’interno è posizionato un tubo di allumina di 10 mm che per una prima parte è composto da allumina densa (Figura 15) ed una seconda parte porosa (Figura 16) al fine di garantire il passaggio di ossigeno nel letto fluidizzato.

Questa scelta influisce sul comportamento dell’intero sistema: mentre con una membrana perovskitica MIEC c’è un flusso diffusivo di ossigeno, nella procedura sperimentale c’è una percolazione di ossigeno puro dovuto alla differenza di pressione attraverso il filtro. Come conseguenza, mentre la pressione parziale sulla superficie esterna del filtro è circa 1 atm, con la membrana MIEC è in piccola percentuale rispetto alla pressione parziale dell’ossigeno nel lato alimentazione dell’aria all’interno del filtro candela.

Con tali considerazioni, il numero di Peclet riferito alla velocità superficiale in corrispondenza della superficie esterna del tubo può essere calcolato come segue:

$$Pe_m = \frac{v_{O_2} \cdot D_{filtro}}{D_{O_2N_2}} = 1.38$$

considerando $v_{O_2} = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $D_{filtro} = 0.01 \text{ m}$, $D_{O_2N_2} = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s})$.

Il riscaldamento è realizzato con un mantello isolante intorno al reattore ed intorno al tubo dell’alimentazione gassosa, tutto è coperto con materiale isolante. Ci sono inoltre due misuratori di flusso, uno per l’azoto (che può raggiungere fino a 50 nl/min) ed uno per l’ossigeno (fino a 2 nl/min), una termocoppia all’interno del reattore vicino il filtro ed una all’esterno per leggere la temperatura di parete.



Figura 14: Disegno del reattore per l'apporto di ossigeno attraverso la membrana porosa



Figura 15: Tubo di allumina densa



Figura 16: Tubo di allumina porosa

Il materiale inerte all'interno del reattore è pari a 3.16 kg di olivina con diametro medio 433 μm per essere sicuri che il filtro sia completamente sommerso dal letto a bolle.

Un importante test di laboratorio su questo tipo di reattore è la produzione di *char*.

Dopo aver macinato la biomassa in un mulino a sfere e ottenuto fini di 360 μm (Figura 17), per produrre *char* nel modo più semplice si riscalda la biomassa a 500 °C in atmosfera di azoto posizionandola nel forno in modo da subire un processo di pirolisi per circa 100 min. Terminato il processo i gas di scarico sono fatti gorgogliare in alcol isopropilico per bruciare il *tar* (Figura 18).



Figura 17: Biomassa macinata



Figura 18: Produzione di char

A conclusione delle prove sono stati trovati 16 g di *char* per 50 g di biomassa.

4.2 Modello cinetico di combustione del char

Per modellare il sistema precedentemente descritto è necessario trovare l'espressione per la combustione di *char*. Essa può essere valutata teoricamente considerando che il fenomeno è controllato dalla diffusione ed usando la correlazione di Gunn [11] per il calcolo del numero di Sh (si considera una velocità di fluidizzazione di 0.07 m/s e T = 1120 K).

La velocità di reazione risultate è:

$$r_{O_2} = \frac{6}{d_p} \cdot \phi_{char} \cdot k_c \cdot C_{O_2} \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$$

dove ϕ_{char} è la frazione volumetrica occupata dalle particelle di *char* nel letto, k_c il coefficiente di trasferimento di materia.

Da un punto di vista sperimentale, un modo migliore per trovare la velocità di reazione è fare un' Analisi TermoGravimetrica (TGA) che consiste semplicemente nel pesare un reagente durante la reazione. In tal caso la perdita in peso è uguale al carbonio reagito. Sono state condotte prove a tre differenti temperature (800, 850, 900 °C) e a tre differenti concentrazioni di ossigeno (0.05, 0.1, 0.15).

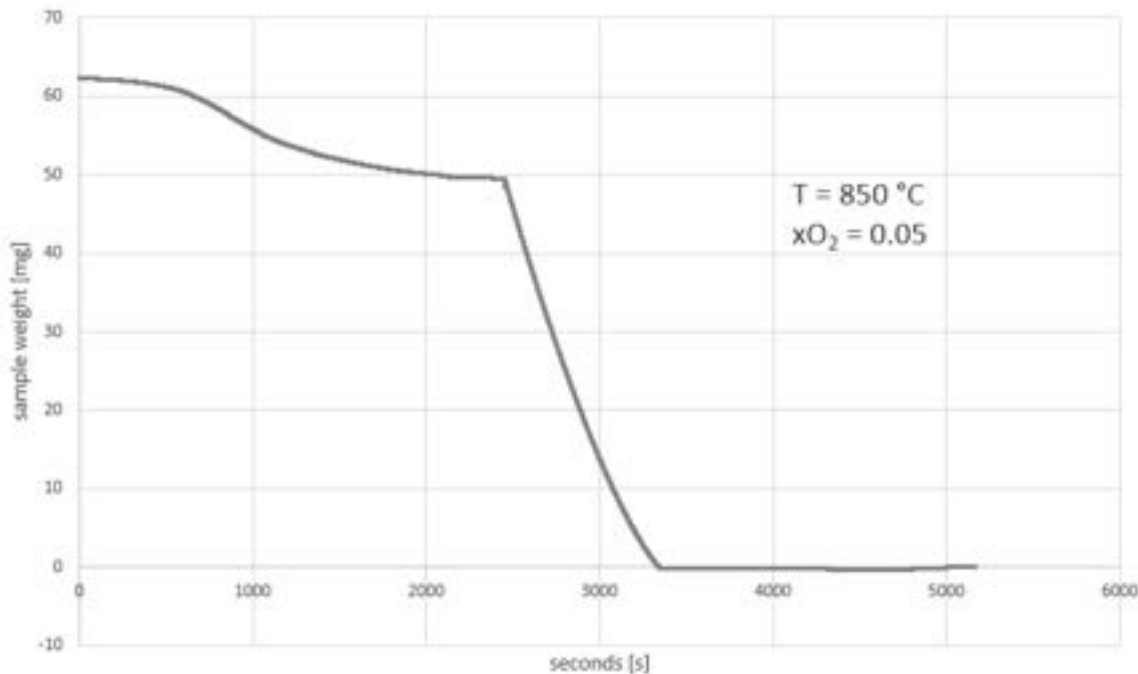


Figura 19: Primo test TGA

Nella prima parte della prova a T=850 °C (Figura 19) si evidenzia una perdita in peso, in assenza di ossigeno, dovuta al semplice riscaldamento; quando l'ossigeno inizia ad entrare il grafico subisce una riduzione quasi lineare che corrisponde proprio alla velocità di reazione.

L'obiettivo del modello matematico [12] è valutare il trasporto di ossigeno nel letto fluidizzato considerando la combustione di *char* in prossimità della superficie della membrana. Il trasporto di ossigeno attraverso la membrana deriva da un sistema di tre bilanci di materia: il trasporto di ossigeno dal lato aria alla membrana, la diffusione attraverso la membrana stessa e la reazione di combustione nel lato permeato. Le condizioni al contorno del modello matematico sono le concentrazioni dell'ossigeno lato aria ($x_{O_2}=0.21$) e la concentrazione di ossigeno nel letto ($x_{O_2}=0$, totale consumo di ossigeno).

Nei test sperimentali condotti in laboratorio, il flusso di ossigeno è noto e questo semplifica enormemente il modello matematico.

I calcoli sono simili ad un reattore PFR con diffusione assiale ma considerando coordinate radiali:

$$\frac{d}{dr} \left(r \cdot \left(v_r \cdot C_{O_2}(r) - D_{O_{2mix}} \frac{dC_{O_2}(r)}{dr} \right) \right) = r \cdot r_{O_2}$$

Condizioni al contorno

$$r = r_0 \quad v_r \cdot C_{O_2}(r_0) - D_{O_{2mix}} \frac{dC_{O_2}(r_0)}{dr} = J_{O_2}(r_0)$$

$$r = r_{\infty} \quad C_{O_2}(r_{\infty}) = 0$$

Si definisce:

$$v_r = \frac{\text{Flusso volumetrico dell'ossigeno}}{\text{Superficie del filtro}}$$

$$J_{O_2}(r_0) = \frac{\text{Flusso molare dell'ossigeno}}{\text{Superficie del filtro}}$$

I risultati, riportati in Figura 20, mostrano che l'ossigeno per tutte le portate esaminate è completamente consumato ad una distanza pari a circa 11 mm dal filtro candela. Questo comportamento conferma che la concentrazione dell'ossigeno diventa trascurabile ad una distanza molto piccola dalla superficie esterna poiché la combustione del *char* diventa importante.

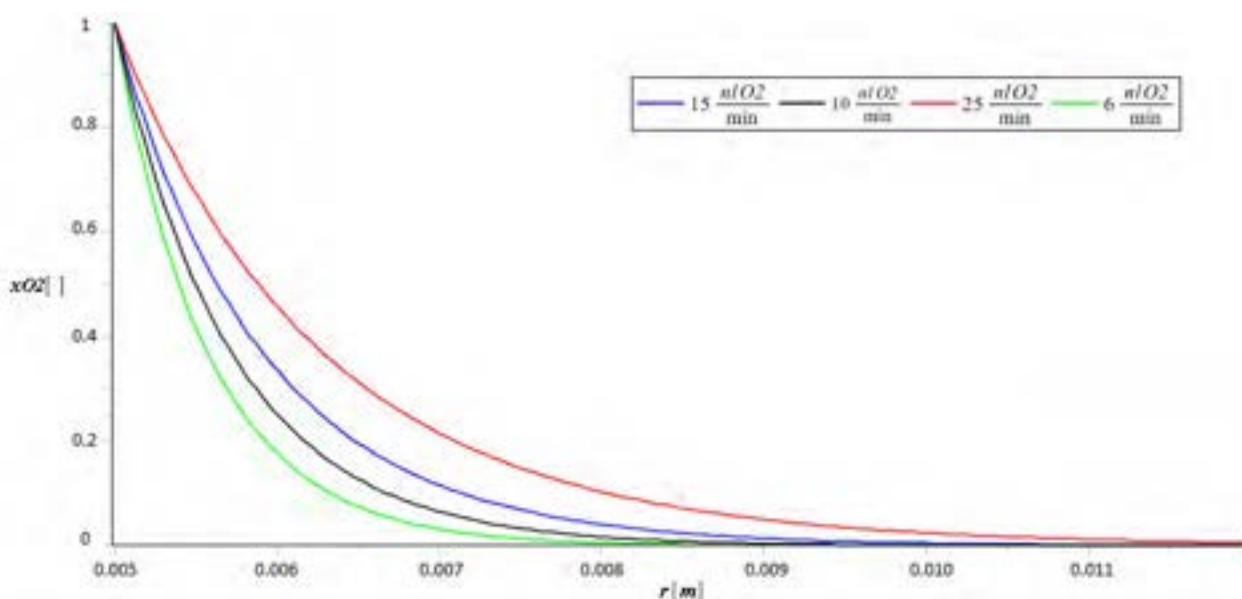


Figura 20: Frazione molare dell'ossigeno in funzione della distanza dal filtro a differenti portate di ossigeno iniziali

5 Modello di permeazione dell'ossigeno combinato con il modello di combustione di *char*

Un modello fisico e matematico di trasporto dell'ossigeno in un letto fluidizzato è stato sviluppato, considerando la combustione di *char* in prossimità della superficie del tubo membrana.

Un tubo cilindrico, Figura 21 e Tabella 5, con uno strato di membrana perovskitica è immerso verticalmente all'interno del letto fluidizzato e la percolazione dell'ossigeno avviene lungo tutta l'altezza del letto. Lo spessore di 0.3 mm è simile a quello delle membrane tubolari prodotte dalla VITO e citate nei paragrafi precedenti. L'impianto di gassificazione su scala laboratorio gestito in collaborazione con il gruppo di ricerca dell'Università di Teramo [13] ha un diametro interno di 100 mm. Il contenuto di *char* nel letto è stato calcolato alla fine di una prova di gassificazione, pesando il campione prima e dopo. Un valore conservativo di 3.6 % è stato assunto per la frazione in peso di *char* nel letto.

Tabella 5: Caratteristiche geometriche del modulo ITM

Lunghezza, L [mm]	300
Diametro esterno, d_o [mm]	60
Tubo di adduzione dell'aria, d_i [mm]	21
Spessore membrana, t [mm]	0.3
Velocità superficiale d'ingresso dell'aria, u_{in} [m/s]	10

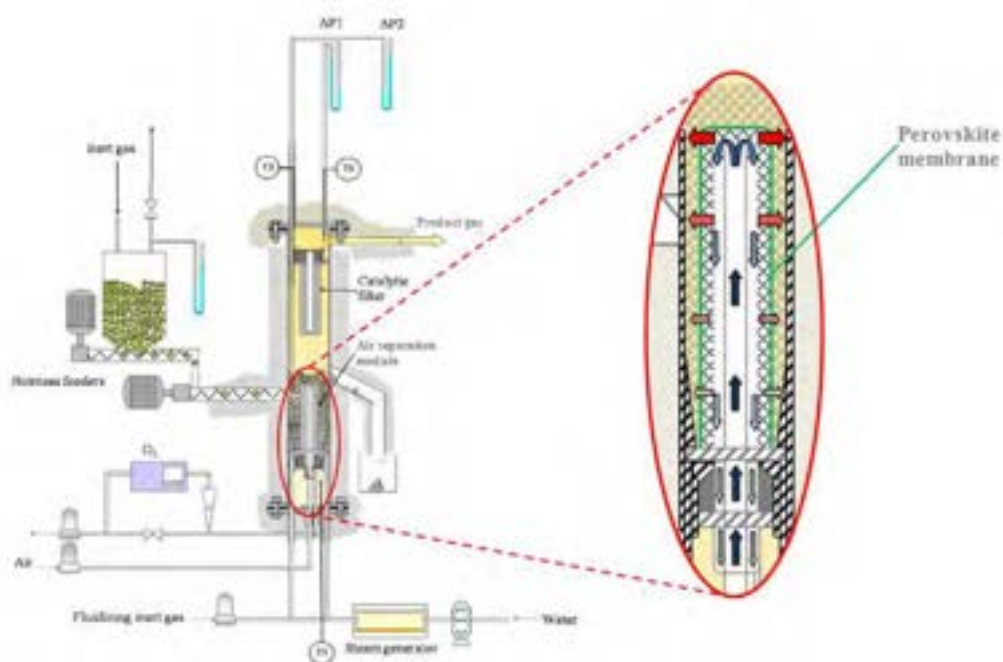


Figura 21: Layout del sistema di gassificazione e dettaglio del modulo membrana all'interno del reattore

Il modello presentato nel precedente Accordo di collaborazione “PAR 2012-13 tra ENEA e Università dell’Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell’Informazione e di Economia” è stato ulteriormente implementato dal punto di vista matematico [12] al fine di evidenziare le caratteristiche principali di trasporto dell’ossigeno in letto fluidizzato per mezzo di membrane a trasporto ionico e con lo scopo di bruciare *char* in esso e fornire la quantità di energia richiesta dal processo auto termico di gassificazione. I risultati ottenuti sono di notevole interesse per lo sviluppo di piccole e medie unità di gassificazione che integrano membrane MIEC per la separazione dell’aria offrendo un gas di sintesi ricco e pulito da utilizzare in sistemi energetici o per ulteriori sintesi chimiche.

6 Conclusioni

Questo lavoro affronta l’importante tematica del trasporto dell’ossigeno in un letto fluidizzato in una modalità molto efficiente al fine di ottenere un gas di sintesi privo di azoto senza la necessità di utilizzare un sistema complesso a doppia fluidizzazione. Membrane a trasporto ionico (ITM) che operano alle temperature proprie del gassificatore sono adatte per la separazione dell’ossigeno dall’aria e per il trasferimento di esso all’interno del reattore.

Alle temperature del gassificatore si raggiungono soddisfacenti flussi di permeazione dell’ossigeno, ciò consente di integrare il modulo membrana all’interno del letto fluidizzato e garantire il funzionamento autotermico del reattore.

Questo risultato è di notevole interesse per lo sviluppo di impianti di piccola e media taglia operanti a pressione atmosferica che integrano la separazione dell’ossigeno attraverso membrane MIEC e la produzione di un gas di sintesi ad elevato potere calorifico evitando così l’utilizzo di complessi impianti industriali.

7 Riferimenti bibliografici

1. Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, "Oxygen permeation through perovskite-type oxides", *Chemistry Letters* (1985) 1743-1746.
2. Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, "Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides", *Materials Research Bulletin* 23 (1988) 51-58
3. C. Schaffrin, "Oxygen diffusion in BaTiO_3 ceramic", *Physical Status Solidi A* 35 (1976) 79-88
4. T. Baiatu, R. Waser, K.H. Hardtl, "Electrical degradation of perovskite-type titanates: III, a model for the degradation", *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 1663-1673.
5. D.M. Smyth, "Charge motion in ferroelectric thin films", *Ferroelectrics*, 116 (1991) 117
6. J. Sunarso, S. Bauman, J. M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, "Mixed ionic-electronic (MIEC) ceramic based membranes for oxygen separation", *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 13-41
7. X. Tan, K. Li, "Modeling of air Separation in a LSCF hollow-fiber membrane module", *AIChE Journal* 48, (2002) 1469-1477.
8. S.J. Xu, W.J. Thomson, "Oxygen permeation through ion-conducting perovskite membranes", *Chemical Engineering Science* 54, (1999), 3839-3850.
9. V. Anzoletti, 2014 MSc Dissertation in Chemical Engineering, University of L'Aquila, Italy
10. G. Di Domenico, 2014 MSc Dissertation in Chemical Engineering, University of L'Aquila, Italy
11. D.J. Gunn, "Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised bed", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 21 (1978) 467-476.
12. T. Antonini, K. Gallucci, P.U. Foscolo, "A Biomass gasifier including an ionic transport membrane system for oxygen transfer", *Chemical Engineering Transaction* 37 (2014)
13. S. Rapagnà, K. Gallucci, M. Di Marcello, P.U. Foscolo, M. Nacken, S. Heidenreich, "In situ catalytic ceramic candle filtration for tar reforming and particulate abatement in a fluidized-bed biomass gasifier", *Energy & Fuel*, 23,(2009), 3804-3809

8 Abbreviazioni ed acronimi

ITM	Membrana a trasporto ionico
MIEC	Conduzione mista ionico-elettronica
c	Concentrazione totale [mol/m ³]
c_{O_2}	Concentrazione molare dell'ossigeno [mol/m ³]
c_v	Concentrazione molare delle vacanze dell'ossigeno [mol/m ³]
$d_{i,o}$	Diametri caratteristici del sistema ITM [mm]
D_{O_2}	Diffusione dell'ossigeno [m ² /s]
d_p	Diametro della particella di <i>char</i> [mm]
D_V	Coefficiente di diffusione di bulk delle vacanze dell'ossigeno [cm ² /s]
h	Elettroni
j	Flusso di permeazione attraverso la membrana [mol/m ² /s]
J_{O_2}	Flusso di permeazione dell'ossigeno [μmol/cm ² /s]
k	Coefficiente di trasferimento di materia [m/s]
k_f	Costante cinetica della reazione diretta [cm/atm ^{0.5} /s]
k_r	Costante cinetica della reazione inversa [mol/cm ² /s]
L	Lunghezza del tubo membrana [mm]
O_o^x	Reticolo degli ioni ossigeno nella struttura cristallina della perovskite
P	Pressione [atm]
r_i	Velocità di produzione o consumo della specie i [mol/s]
r_m	Raggio medio [mm]
r_{O_2}	Moli di <i>char</i> bruciate per unità di tempo e volume di letto fluidizzato [mol/m ³ /s]
R_1	Raggio interno del tubo membrana [mm]
R_2	Raggio esterno del tubo membrana [mm]
t	Spessore della membrana [mm]
T	Temperatura [°C]
ϕ_{char}	Frazione volumetrica occupata dalle particelle di <i>char</i>

9 Curriculum scientifico del lavoro di gruppo

Tania Antonini

Nata il 15-08-1987 a Sora

ISTRUZIONE E FORMAZIONE

A.A. 2006-2009 Laurea triennale in Ingegneria Chimica, Voto: 105/110, Titolo tesi: Processi di valorizzazione energetica del fluff

Da A.A. 2009-2012 Laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Voto:110/110, Titolo tesi: Ossidazione catalitica finalizzata alla distruzione di diossine e furani nell'impianto TAF della raffineria di Gela

A.A. 2012-2013 Vincitrice della borsa di dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico-Matematica

Abilitata all'esercizio della professione di ingegnere – settore industriale

Valentina Anzoletti

Nata il 03-04-1987

ISTRUZIONE E FORMAZIONE

A.A. 2006-2010 Laurea triennale in Ingegneria Chimica, Voto: 110/110 con lode, Titolo tesi: : Il forno rotativo e la modellizzazione per il trattamento termico di catalizzatori esauriti

Da A.A. 2010-2014 Laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Voto:110/110 con lode e menzione speciale, Titolo tesi: :High temperature oxygen separation using hollow fiber perovskite membranes for autothermal reforming of methane

Giuseppe Di Domenico

Nata il 15-05-1988

ISTRUZIONE E FORMAZIONE

A.A. 2007-2011 Laurea triennale in Ingegneria Chimica, Voto: 101/110, Titolo tesi: : Tecniche Quantistiche applicate agli Algoritmi di Ordinamento.

Da A.A. 2011-2014 Laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Voto:110/110, Titolo tesi: Simulation of the behaviour of a perovskite membrane for char combustion in fluidized bed

Pier Ugo Foscolo

Nato a Roma il 24 novembre 1948

Sposato, due figli

Laurea con lode (1972) in Ingegneria Chimica all'Università "La Sapienza", Roma

Professore ordinario di Reattori Chimici

Preside della Facoltà di Ingegneria dell'Università dell'Aquila

Esperienze Professionali

Professore Ordinario (1989 - ad oggi)

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università dell'Aquila

Professore Associato (1983 - 1989)

Università dell'Aquila

Research Associate (1980 - 1982)

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Biochimica, University College London, UK

Ricercatore (1974 - 1979)

Università dell'Aquila

Membro delle Società Professionali

- AIChE, American Institute of Chemical Engineers
- AIDIC, Associazione Italiana di Ingegneria Chimica

Principali attività

- Coordinatore del Progetto Europeo UNIfHY (2012-2015) dal titolo "UNIQUE gasifier for hydrogen production" (Proposal N. 299732), presentato nell'ambito del CIRPS (centro interuniversitario di ricerca per lo sviluppo sostenibile).

- Coordinatore del Progetto Europeo UNIQUE 211517 (2007 - 2010) dal titolo "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants".
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE ENK3-CT2000-0314 (2001 - 2004) "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency".
- Leader del gruppo di ricerca dell'Università degli Studi dell'Aquila nel progetto finanziato dalla UE JOR3-CT98-0196 (1998 - 2000) "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification".
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE JOR3-CT95-0037 (1995 - 1997) "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas".
- Coordinatore della Unità dell'Università dell'Aquila nel progetto Europeo TEMPUS IV "Chemical Engineering: Curriculum development and international recognition" (2009 -).
- Coordinatore del Progetto Tempus Tacis JEP-10096 in Ingegneria Chimica, che ha coinvolto Italia, Regno Unito e il Kazakistan (1995 - 1998); professore onorario presso la Kazakh National Technical University, Almaty.
- Coordinatore di progetti di ricerca finanziati da istituzioni pubbliche italiane e da industrie del settore, tra questi:
 1. MIUR (Ministero Istruzione Università e Ricerca). "Similitudine fluidodinamica in reattori a letto fluidizzato";
 2. LONZA S.p.A. "Fluidodinamica dei reattori a letto fluidizzato";
 3. EUROPEAN VINYL CORPORATION S.p.A. "Studi di modelli freddi di reattori a letto fluidizzato";
 4. ENTE NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE L'ENERGIA E L'AMBIENTE (ENEA) "Tecnologie di gassificazione a letto fluidizzato di rifiuti agro-industriali per la produzione di energia Conference, Davos, Svizzera, Maggio 1993, organizzata da Engineering Foundation, New York.
- Visiting professor all'Università Louis Pasteur di Strasburgo (Giugno-Luglio 2008).
- Reviewer di: Chemical Engineering Science, AIChE Journal, International Journal of Multiphase Flow, Industrial and Engineering Chemistry Research, Powder Technology, International Journal of Hydrogen Energy, ecc.
- Autore di oltre un centinaio di articoli su riviste scientifiche internazionali e convegni.
- Nominato esperto dalla Commissione europea per la valutazione delle proposte di ricerca nel campo delle fonti energetiche rinnovabili.
- Relatore di numerosi progetti di dottorato di ricerca, tra questi, uno in cotutela con l'Università di Strasburgo sulla cattura di CO₂ per mezzo di un sorbente solido.

Katia Gallucci

Laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di L'Aquila nel 2000, votazione 110/110 e lode. Dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico Matematica nel 2004

ATTIVITÀ DI RICERCA

Gennaio-Luglio 2002: Collaborazione presso la University College London in merito alla simulazione del "Particle Bed Model" utilizzando il software commerciale CFX-4 (Borsa di studio Erasmus)

2003-2005 Partecipazione al progetto PRIN2003 "Caratterizzazione sperimentale e modelli di simulazione per sistemi fluido-solido granulari nell'industria di processo"

Maggio-Ottobre 2004: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio sperimentale dei criteri per la valutazione della qualità della fluidizzazione"

Ottobre 2004-Ottobre 2005: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 - Impianti Chimici dal titolo: "Caratterizzazione Sperimentale e Modellistica di apparecchiature a letto fluidizzato"

Ottobre-Novembre 2005: Contratto di collaborazione occasionale presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio della fluidizzazione omogenea: collaborazione per la documentazione finale e presentazione dei risultati sperimentali"