



Ricerca di Sistema elettrico

Integrazione del modello di permeazione dell'ossigeno attraverso ITM con un modello per la gassificazione di combustibili solidi

T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci



INTEGRAZIONE DEL MODELLO DI PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO ATTRAVERSO ITM CON UN MODELLO PER LA GASSIFICAZIONE DI COMBUSTIBILI SOLIDI

T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci (Università dell'Aquila)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Studio sperimentale e modellistico sull'utilizzo di membrane per la produzione di O₂ durante il processo di gassificazione del carbone.

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Studio sperimentale e modellistico sull'utilizzo di membrane per la produzione di O₂ durante il processo di gassificazione del carbone.

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 e/o metano, con particolare riferimento all'alimentazione di ossigeno al gassificatore mediante membrane a trasporto ionico: Attività teorica"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 MODELLO DI TRASFERIMENTO DELL'OSSIGENO E DI GASSIFICAZIONE CON VAPORE	6
2.1 MODELLO SHORT CUT DI UN GASSIFICATORE A LETTO FLUIDO	6
2.1.1 <i>Equazioni del modello: bilanci elementari e vincoli cinetici e termodinamici</i>	7
2.1.2 <i>Bilancio di energia</i>	9
2.2 MODELLO DI PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO COMBINATO CON IL MODELLO DI COMBUSTIONE DEL CHAR	10
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	17
3.1 VALIDAZIONE DEL MODELLO MATEMATICO CON DATI SPERIMENTALI	17
3.1.1 <i>Modello di gassificazione con vapore</i>	17
3.2 VELOCITÀ DI COMBUSTIONE DEL COKE	18
3.3 RISULTATI DEL MODELLO DI GASSIFICAZIONE CON IL SISTEMA DI MEMBRANE PER LA PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO	20
4 MODELLO DI GASSIFICAZIONE CON VAPORE INTEGRATO CON IL SISTEMA ITM PER IL TRASFERIMENTO DI OSSIGENO E SISTEMA DI FILTRAZIONE DEL SYNGAS	23
4.1 INTRODUZIONE	23
4.2 EQUAZIONI DEL MODELLO INTEGRATO: BILANCI ELEMENTARI E VINCOLI CINETICI E TERMODINAMICI	24
4.2.1 <i>Bilanci di energia</i>	26
4.3 RISULTATI DEL MODELLO DEL GASSIFICATORE CON SISTEMA DI MEMBRANE PER LA PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO E PURIFICAZIONE DEL SYNGAS MEDIANTE PROCESSI CATALITICI	28
5 CONCLUSIONI.....	30
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	31
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33

Sommario

I temi sviluppati in questo rapporto tecnico si inquadrano all'interno dell'Accordo di Programma ENEA con il Ministero dello Sviluppo Economico PAR 2014-2015 e riguardano lo studio della fattibilità di tecnologie di gassificazione con ossigeno e vapore e simultanea purificazione a caldo del syngas mediante elementi filtranti catalitici, per consentire la produzione di energia a partire da combustibili fossili (metano, carbone) con elevata efficienza termica. Lo studio riguarda, nello specifico, l'integrazione di elementi a membrana semi-permeabile per l'apporto di ossigeno nei sistemi di gassificazione a letto fluidizzato di piccola e media taglia (1 - 10 MWth) al fine di ottenere un gas di sintesi con elevato potere calorifico, non essendo diluito dall'azoto, e quindi particolarmente adatto nella generazione di potenza (turbine a gas, celle a combustibile).

A tale scopo viene studiata l'applicazione di nuove tecnologie a membrana a trasporto ionico (Ion Transport Membrane = ITM) in sistemi di conversione di combustibili solidi, accoppiando il modello di trasferimento dell'ossigeno con un modello di gassificazione che considera vincoli sia cinetici che termodinamici.

Il trasferimento selettivo al reattore dell'ossigeno contenuto nell'aria con flussi apprezzabili e senza necessità di comprimere la corrente di aria rende questo processo innovativo e molto efficiente da un punto di vista economico.

La trattazione è finalizzata allo studio modellistico della reazione di combustione parziale del residuo solido carbonioso della pirolisi (coke o char) con l'ossigeno permeato nella regione vicino la superficie tubolare della membrana ceramica, necessaria a soddisfare il fabbisogno di energia termica del reattore autotermico di gassificazione, un processo quest'ultimo globalmente endotermico.

Il modello short cut di gassificazione, opportunamente integrato nel modello di permeazione attraverso membrane ceramiche verrà utilizzato per valutare le condizioni ottimali di funzionamento del reattore considerando inoltre l'influenza dei processi di reforming del metano e degli idrocarburi pesanti sul fabbisogno di ossigeno necessario a raggiungere la temperatura desiderata del reattore di gassificazione.

I processi menzionati hanno luogo tutti allo stesso livello di temperatura e nello stesso reattore favorendo una notevole integrazione ed efficienza termica globale del processo di gassificazione.

1 Introduzione

L'innovazione in materia di energia continua a svolgere un ruolo essenziale nello sviluppo di tecnologie pulite. Nell'ambito della ricerca e sviluppo di energie sostenibili come fonte economica ed affidabile, il ruolo di sistemi avanzati di gassificazione offre significativi benefici ambientali e prospettive tecniche ed economiche promettenti [1]. La gassificazione con miscela vapore/ossigeno produce un gas di sintesi di alta qualità con elevato rapporto H_2/CO ideale per la produzione di combustibili liquidi mediante reazioni chimiche catalizzate. Il gas prodotto è inoltre particolarmente adatto per le celle a combustibile, motori a combustione interna, turbine a gas, in generale per tutti i sistemi di potenza ad elevata efficienza. In questo scenario, massimizzare la resa di syngas, ottimizzare la qualità del gas prodotto ed incrementare l'efficienza del processo globale sono gli obiettivi principali da realizzare al fine di promuovere l'utilizzo di tecnologie di gassificazione.

Processi innovativi di integrazione, nonché concetti di poli-generazione mirano a raggiungere questi obiettivi.

La gassificazione è un processo di reazione globalmente endotermico che richiede una sostanziale quantità di calore in ingresso affinché il reattore operi in modo autotermico. Gli agenti di gassificazione possono essere aria, vapore, ossigeno puro oppure una loro combinazione. L'aria è ampiamente utilizzata come ossidante per la sua disponibilità e basso costo. Tuttavia il gas prodotto da gassificazione con aria contiene un elevato contenuto di azoto (circa 30 – 50 % in volume) quindi un basso potere calorifico (5 – 7 MJ/Nm³). Alternativamente, la gassificazione con ossigeno richiede opportune unità di separazione dell'aria. Per impianti di piccola e media taglia (dell'ordine di 1 MW_{th}) che operano a pressione ambiente, la separazione dell'aria è principalmente accompagnata da sistemi di adsorbimento selettivi ossigeno - azoto che richiedono la compressione di un volume di gas almeno 5 volte superiore all'ossigeno effettivamente utilizzato nel processo di gassificazione (unità di pressure swing adsorption PSA, o pressure vacuum swing adsorption, PVSA). Questo comporta una penalizzazione sostanziale dell'efficienza energetica globale: circa il 20% della potenza generata dall'impianto di conversione a biomassa è necessaria a fornire il flusso di ossigeno richiesto dal processo.

Recentemente sono stati proposti concetti di combinazione ed integrazione di processi avanzati, come illustrato in Figura 1, che riguardano prevalentemente, da un lato, sistemi di pulizia a caldo del syngas e condizionamento, dall'altro sistemi innovativi di alimentazione di ossigeno al gassificatore attraverso membrane a conduzione mista ionico - elettronica [2 - 4]. Questi concetti di integrazione all'interno di un unico reattore intensificano il processo rendendo il sistema di gassificazione compatto ed efficiente.

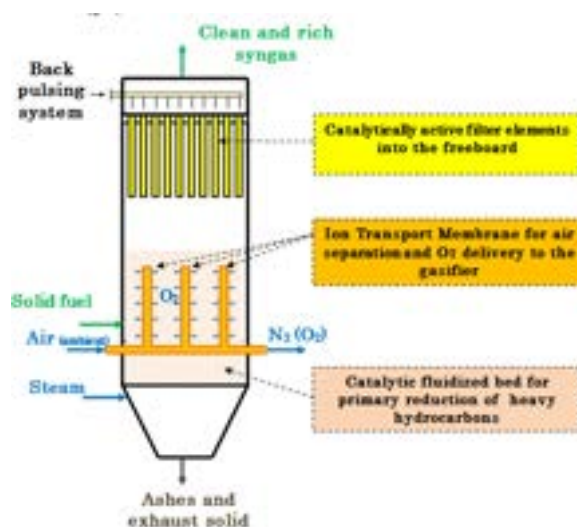


Figura 1. Nuovo concetto di integrazione di gassificazione con membrane a trasporto di ossigeno e sistema di pulizia a caldo di gas e condizionamento all'interno di un unico reattore.

Le membrane semi-permeabili all'ossigeno operano ad alta temperatura (di solito >700 °C) e la forza motrice è la differenza di pressione parziale attraverso la membrana [5]. Il meccanismo di trasporto è caratterizzato da adsorbimento superficiale di ossigeno seguito da decomposizione in ioni ossigeno. Questi ultimi sono trasportati attraverso la membrana con un meccanismo di trasporto di vacanze ioniche controbilanciato dal simultaneo flusso di elettroni in direzione opposta [6,7]. Con l'utilizzo di membrane MIEC (Mixed Ionic and Electronic Conducting), la domanda energetica per la separazione di ossigeno è notevolmente ridotta rispetto all'utilizzo di sistemi di distillazione criogenica o pressure swing adsorption, con notevoli vantaggi soprattutto con sistemi di piccola e media taglia. Recentemente i reattori a membrana a trasporto ionico sono presi in considerazione per diverse applicazioni, come nelle reazioni di reforming e di combustione con ossigeno, che integrano la separazione dell'aria e la conversione del combustibile, al fine di ridurre la complessità dell'impianto ed il dispendio di energia associato ai medesimi processi [8]. L'utilizzo delle membrane a trasporto ionico per il trasferimento di ossigeno nei letti fluidizzati è reso possibile dai recenti miglioramenti nelle metodologie di preparazione delle membrane su larga scala [9] e nei flussi di permeazione dell'ossigeno nel range di temperatura in cui opera il processo di gassificazione (850 – 1000 °C) [10].

In letteratura sono stati studiati processi di trasporto di ossigeno e conversione dei combustibili gassosi nelle immediate vicinanze della membrana ceramica di tipo perovskitico e opportuni modelli matematici sono stati sviluppati per le specifiche applicazioni di interesse industriale [11]. Quando un gas reattivo, come il metano, è presente sul lato permeato, aiuta ad aumentare il gradiente di potenziale chimico attraverso la membrana, consumando l'ossigeno permeato e mantenendo la temperatura; di conseguenza la velocità di permeazione dell'ossigeno migliora.

In definitiva, si richiede che la portata di ossigeno trasferita al gassificatore con un modulo ITM sia sufficiente per l'operazione autotermica del reattore al letto fluidizzato ad un dato livello di temperatura.

Per i calcoli progettuali e stime quantitative è necessario sviluppare un modello di gassificazione accoppiato con il modello di trasferimento dell'ossigeno attraverso membrane MIEC.

In letteratura differenti approcci sono proposti per descrivere il processo di conversione termochimica in presenza di agenti gassificanti. I modelli puramente termodinamici mostrano limitazione intrinseche nella loro capacità predittiva: ulteriori ipotesi semi-empiriche e aggiustamenti sono necessari per ottenere un ragionevole accordo con i dati sperimentali [12 – 14].

Dall'altro lato accurati modelli cinetici trattano con un notevole numero di reazioni chimiche, omogenee ed eterogenee, catalitiche e non catalitiche e con limitata disponibilità di parametri cinetici rilevanti [15 – 16]; di conseguenza i modelli rigorosi sono applicabili con qualche difficoltà e notevole complessità nel calcolo.

In questo studio, viene studiata la fattibilità di incorporare membrane a trasporto ionico in un gassificatore attraverso un modello di simulazione opportunamente sviluppato per studiare la combustione parziale di coke con l'ossigeno permeato attraverso il modulo ITM tubolare.

L'ossidazione del coke è una delle reazioni chimiche più importanti che avvengono all'interno di un gassificatore, in quanto fornisce praticamente tutta l'energia termica necessaria per le reazioni endotermiche [17].

In conclusione, per stimare le prestazioni del gassificatore a letto fluido dato un quantitativo di ossigeno in ingresso al sistema, il modello di combustione di coke ed il modello di permeazione dell'ossigeno sono accoppiati ad un modello short cut di gassificazione in grado di descrivere questo complesso processo di conversione mediante parametri concentrati; in aggiunta un bilancio di energia è necessario per stimare la temperatura nel gassificatore in funzione di ciascuna condizione operativa del sistema in esame.

2 Modello di trasferimento dell'ossigeno e di gassificazione con vapore

2.1 Modello short cut di un gassificatore a letto fluido

Il modello di simulazione *short cut*, utilizzato ai fini del presente lavoro, coinvolge bilanci di materia e di energia, vincoli termodinamici e cinetici e consente, in ultima analisi, di determinare la temperatura del letto del gassificatore corrispondente ad una data portata di ossigeno, immesso attraverso il mezzo gassificante.

I principali parametri caratterizzanti il processo di gassificazione in un reattore a letto fluidizzato includono il *design* del reattore, la temperatura operativa di gassificazione, le portate di biomassa combustibile solido e degli agenti gassificanti in ingresso al reattore, la composizione del combustibile e la tipologia e la quantità di catalizzatori eventualmente presenti. Nel seguito si fa riferimento alla gassificazione di biomassa, ma il modello può essere facilmente adattato alla gassificazione di torba, lignite o carbone.

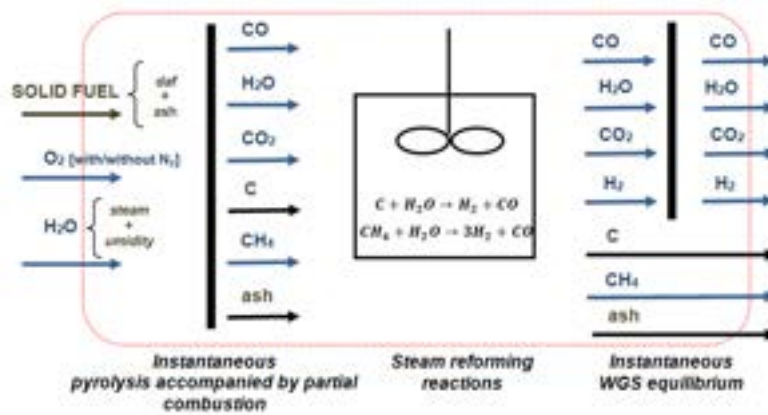


Figura 2. Schema del processo di gassificazione di un combustibile solido (biomassa) in un letto fluidizzato.

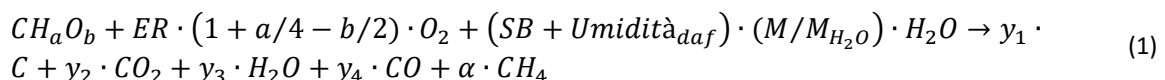
Il processo di gassificazione in un reattore a letto fluidizzato è stato suddiviso arbitrariamente in tre fasi di processo sequenziali, come illustrato schematicamente in Figura 2:

- i. Il primo step, di piro-combustione, prevede una fase di pirolisi istantanea e completa della biomassa, accompagnata da una combustione parziale, che produce molecole di idrocarburi leggeri, tra le quali il metano è quello presente in maggiori quantità ed è stato, pertanto, scelto come componente rappresentativo. Gli altri prodotti della piro-combustione includono delle specie ad alto contenuto di carbonio (*char* e idrocarburi pesanti, entrambi identificati dal simbolo C), acqua, ossidi del carbonio e ceneri.
- ii. Il secondo step prevede lo *steam reforming* del carbonio e del metano, che produce idrogeno e monossido di carbonio. Per descrivere il processo di *steam reforming* del carbonio all'interno del reattore a letto fluido, si utilizza il modello del reattore a perfetto mescolamento. Il *reforming* del metano, si verifica soltanto in presenza di un opportuno catalizzatore, solitamente a base di nichel, integrato nella candela filtrante, mentre la reazione di gassificazione del *char* in presenza del vapor d'acqua è considerata come una reazione eterogenea non catalitica.
- iii. In conclusione, si assume che la reazione di *water-gas shift* raggiunga istantaneamente l'equilibrio termodinamico alla temperatura di gassificazione e la composizione del gas in uscita, ossia le concentrazioni di vapor d'acqua, degli ossidi del carbonio e dell'idrogeno sono regolate di conseguenza.

2.1.1 Equazioni del modello: bilanci elementari e vincoli cinetici e termodinamici

Per la formula bruta rappresentativa della biomassa alimentata, si fa riferimento alle specie atomiche presenti in maggiore quantità, ossia il carbonio (C), l'idrogeno (H) e l'ossigeno (O). La biomassa è, pertanto, descritta dalla formula chimica CH_aO_b , dove $a=1.58$ e $b=0.69$.

- i. Il primo step, ossia la pirolisi accompagnata da una combustione parziale, può essere espressa dalla reazione successiva, con riferimento ad una mole di biomassa *dry-ash free*, il cui peso molecolare, espresso in g/mol, è calcolato come $M = 12 + a + 16 \cdot b$.



ER (Equivalence Ratio), rappresenta il rapporto tra l'ossigeno immesso nel gassificatore e quello richiesto per la combustione completa della biomassa. SB indica il rapporto vapore/biomassa

(kg/kgdaf). In questo studio, ER è ottenuto dal modello di permeazione dell'ossigeno descritto nella sezione successiva mentre SB è fissato come condizione operativa.

Il rapporto molare CO/CO_2 nel caso della gassificazione in ossigeno del carbonio, è stato ottenuto sperimentalmente da Arthur [18] come funzione della temperatura, nel range compreso tra 460 e 900 °C, ed è espresso dall'equazione successiva :

$$y_4/y_2 = 10^{3.4} \cdot \exp[-12400/(1.98 \cdot T)] \quad (2)$$

In base agli studi condotti in precedenza sulla gassificazione di biomasse [12], il CH_4 sarebbe prodotto in prevalenza nello step di pirolisi veloce, durante la fase di riscaldamento del combustibile solido: da considerazioni termodinamiche, infatti, risulta che gli idrocarburi leggeri costituiscono delle specie instabili alla temperatura operativa di gassificazione. Il metano ottenuto dalla pirolisi può, pertanto, subire *reforming* in presenza di un catalizzatore attivo; in assenza di quest'ultimo, si è osservato che la resa in metano è all'incirca costante all'interno di un range di condizioni operative di gassificazione e per differenti caratteristiche della biomassa alimentata e può essere considerata pari a 5.5 moli/kg di biomassa *daf*. Il valore di α nell'equazione (1) è, pertanto, facilmente calcolabile, nota la composizione della biomassa. I rimanenti coefficienti stechiometrici incogniti, y_1, y_2, y_3 e y_4 possono essere agevolmente ricavati dal bilanciamento atomico di C, H e O e dalla conoscenza del rapporto molare CO/CO_2 , fornito dall'equazione (2).

- ii. Si considera che le reazioni di *steam reforming* (reazioni di gassificazione) del *char* e del metano risultanti dal precedente step di reazione, avvengano, rispettivamente, con una conversione χ_1 e χ_2 , per produrre monossido di carbonio e idrogeno:



Come evidenziato in precedenza, il numero di specie idrocarburiche leggere rilasciate durante la pirolisi e le scarse informazioni per quanto concerne le relative cinetiche di reforming, lasciano intendere che le reazioni di reforming di tutti gli idrocarburi leggeri sono complessivamente rappresentate dall'equazione (4). Il *char* è, invece, considerato come carbonio puro.

Secondo studi di letteratura [19] la velocità della reazione di gassificazione del *char* residuo può essere espressa mediante la seguente relazione:

$$\frac{d\chi/dt}{1-\chi} = k_1(T, P_{H_2O}) = 1773 \cdot P_{H_2O}^{0.41} \cdot \exp[-179/(0.0083 \cdot T)] [s^{-1}] \quad (5)$$

dove T rappresenta la temperatura assoluta [K] e P_{H_2O} è la pressione parziale dell'acqua [Pa].

Depner e Jess [20], hanno studiato la conversione, mediante vapore, di miscele idrocarburiche gassose in presenza di catalizzatori a base di Ni disponibili commercialmente, proponendo una cinetica del primo ordine per la reazione di *steam reforming* del metano, nella quale la costante cinetica è ricavabile dall'espressione successiva, valida nel range di temperature di interesse ai fini della gassificazione di biomasse:

$$k_2 = 6.7 \cdot 10^5 \cdot \exp[-143/(0.0083 \cdot T)] [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (6)$$

La conversione media delle particelle di *char* nel letto fluidizzato, $\bar{\chi}_1$, è influenzata dalla distribuzione della loro età $F(t)$ [21]. Se si considerano le particelle di dimensioni uniformi, senza fenomeni di trascinamento del solido, la conversione media del *char* nel gassificatore può essere espressa secondo il modello di segregazione come segue:

$$\bar{\chi}_1 = \int_{t=0}^{t=\infty} \chi_1(t) \cdot F(t) dt \quad (7)$$

dove

$$\chi_1 = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) \quad (8)$$

e per perfetto mescolamento di solidi nel letto fluidizzato,

$$F(t) = \frac{1}{\bar{\theta}_s} \cdot \exp(-t/\bar{\theta}_s) \quad (9)$$

$\bar{\theta}_s$ è il tempo di residenza medio del char nel gassificatore.

Sostituendo l'equazione (8) e (9) nell'espressione (7), si ottiene la conversione media delle particelle di *char*:

$$\bar{\chi}_1 = \frac{k_1 \cdot \bar{\theta}_s}{1 + k_1 \cdot \bar{\theta}_s} \quad (10)$$

Per il *reforming* del metano, il tempo di contatto gas/catalizzatore, $\bar{\theta}_g$, è definito come il rapporto tra il volume di catalizzatore e la portata di input dei gas nella fase di *reforming* del metano, determinata a partire dall'equazione (1) :

$$\bar{\theta}_g = V_{cat}/Q_g \quad (11)$$

Nella precedente espressione, V_{cat} rappresenta il volume occupato dal catalizzatore, mentre Q_g indica la portata volumetrica di gas in ingresso, risultante dal precedente step di pirolisi.

Nell'ipotesi di perfetto mescolamento, la conversione del metano, χ_2 , è data da:

$$\chi_2 = \frac{k_2 \cdot \bar{\theta}_g \cdot \rho_{cat} \cdot \frac{n_{in}}{n_{out}}}{1 + k_2 \cdot \bar{\theta}_g \cdot \rho_{cat} \cdot \frac{n_{in}}{n_{out}}} \quad (12)$$

- iii. È ben noto [22] che lo *steam reforming* (reazione endotermica) è sempre accompagnato dalla reazione esotermica di water-gas shift (WGS), che comporta una correzione ulteriore delle composizioni in fase gassosa, attraverso una conversione addizionale del vapor d'acqua:



La condizione di equilibrio termodinamico alla temperatura di gassificazione per la WGS consente di scrivere l'equazione successiva:

$$K_{eq,WGS} = \frac{[(y_1 \cdot \chi_1 + 3 \cdot \alpha \cdot \chi_2 + f_{H_2O}) \cdot (y_2 + f_{H_2O})]}{(y_3 - y_1 \cdot \chi_1 - \alpha \cdot \chi_2 - f_{H_2O}) \cdot (y_4 + y_1 \cdot \chi_1 + \alpha \cdot \chi_2 - f_{H_2O})} \quad (14)$$

$$K_{eq,WGS} = \exp(-3.075 + 3410.2/T) \quad (15)$$

dove f_{H_2O} rappresenta le moli di vapore consumate dalla reazione di WGS, oltre a quelle utilizzate per il *reforming* del char e del metano: queste reazioni determinano, infatti, una riduzione delle moli di H_2O prodotte originariamente dal processo di pirolisi e combustione parziale (y_3).

Il valore di f_{H_2O} può essere, pertanto, ricavato dall'equazione (14), una volta nota la $K_{eq,WGS}$ alla temperatura operativa di gassificazione. Un valore negativo di f_{H_2O} sta ad indicare che la reazione di WGS procede nel senso contrario, ovvero si forma H_2O e si consuma H_2 . Dalla conoscenza del valore di f_{H_2O} è possibile determinare la conversione ulteriore del vapor d'acqua, χ_3 , necessaria al raggiungimento dell'equilibrio della WGS:

$$\chi_3 = f_{H_2O}/y_3 \quad (16)$$

2.1.2 Bilancio di energia

Un ulteriore parametro di fondamentale importanza che caratterizza il sistema di gassificazione è la temperatura operativa del gassificatore che è stabilita dal modello in conseguenza dei processi di reazione descritti in precedenza e dal funzionamento del reattore in condizioni di autotermicità.

Il bilancio energetico intorno al gassificatore si basa sull'assunzione che la miscelazione tra il gas e il solido sia talmente efficiente da rendere la temperatura uniforme all'interno del reattore. Il trasferimento di materia e di calore tra la fase solida e la fase gassosa è, dunque, favorito da queste condizioni di miscelamento, in modo da rendere il processo facilmente controllabile ed intrinsecamente sicuro.

In base a tali ipotesi, l'equazione di bilancio energetico può essere scritta nel modo seguente :

$$H_{in} = H_{out} + W_h \quad (17)$$

dove la temperatura delle correnti in uscita è uguale a quella del gassificatore e:

$$H = \sum_i \dot{n}_i h_i \quad (18)$$

$$h_i = h_0 + \int_{298}^T c_{pi} \cdot dT \quad (19)$$

La potenza termica dispersa nell'ambiente, W_h , può essere considerata pari al 4% del carico termico globale (potere calorifico inferiore della biomassa), nel caso di gassificatori su scala pilota [23].

È noto [21] che il ΔH tra ingresso e uscita è dato dalla somma algebrica di due contributi distinti, associati, rispettivamente, al riscaldamento delle portate dei reagenti in ingresso al sistema (biomassa, vapore, aria) fino alla temperatura del gassificatore ed alla variazione di entalpia molare delle reazioni chimiche di rilievo (Equazioni (1), (3), (4), (13)), moltiplicata per il grado di conversione corrispondente.

Il bilancio globale di energia intorno al gassificatore può, pertanto, essere espresso nel modo seguente, sempre riferendosi alla stessa alimentazione di biomassa dell'Equazione (1) :

$$\begin{aligned} & \int_{25}^T c_{p,b} \cdot dT + ER \cdot \left(1 + a/4 - \frac{b}{2}\right) \cdot \int_{400}^T [c_{p,O_2} + 3.76 \cdot c_{p,N_2}] \cdot dT + [(c_{eneri} \cdot M) \cdot \\ & \int_{25}^T c_{p,ceneri} \cdot dT] + (Umidità_{daf} \cdot M) \cdot \left(\lambda + \int_{25}^T c_{p,H_2O} \cdot dT\right) + [SB \cdot (M/M_{H_2O}) \cdot \int_{400}^T c_{p,H_2O} \cdot \\ & dT] + \Delta H_{R,T}^{(1)} + y_1 \cdot \chi_1 \cdot \Delta H_{R,T}^{(3)} + \alpha \cdot \chi_2 \cdot \Delta H_{R,T}^{(4)} + y_3 \cdot \chi_3 \cdot \Delta H_{R,T}^{(13)} - W_h = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

dove è stato assunto che l'aria ed il vapore vengano preriscaldati fino ad una temperatura di 400°C prima di essere immessi nel gassificatore.

Nel complesso, il modello è basato su otto equazioni e lo stesso numero di incognite, dove le incognite sono: quattro coefficienti stechiometrici nell'Equazione (1), tre valori di conversione per il *char*, il metano e l'acqua, che sono, rispettivamente, legati all'avanzamento delle reazioni di *steam reforming* ed all'equilibrio della WGS, e, infine, la temperatura di gassificazione. Per determinare i valori delle quantità incognite, tali che soddisfino tutti i vincoli imposti dalle equazioni del modello, è stata implementata una procedura numerica in MATLAB®; in particolare, è stata implementata una procedura iterativa, imponendo la convergenza sul valore di temperatura che soddisfa l'equazione di bilancio energetico.

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

Lo scopo del presente lavoro è sviluppare un modello matematico per il trasporto di ossigeno al gassificatore di biomassa a letto fluidizzato considerando la combustione di *char* nella regione vicino la superficie della membrana.

Si suppone di immergere verticalmente all'interno del letto fluidizzato un tubo cilindrico (Figura 3, Tabella 1) con uno strato di membrana perovskitica su una struttura ceramica porosa. Lo spessore (0.3 mm) è stato scelto simile alle membrane tubolari prodotte dalla VITO ed usate presso l'Università Tecnica di Eindhoven, TUE [10]. La lunghezza (280 mm) è stata fissata considerando l'applicazione nel gassificatore da banco (100 mm diametro interno) utilizzato in precedenti studi sperimentali [24].

Tabella 1. Specifiche tecniche del modulo ITM.

Length, L [mm]	280
Outside diameter, d_o [mm]	60
Air adduction pipe, d_i [mm]	21
Membrane thickness, t [mm]	0.3
Superficial velocity of air at the inlet of the annular space, u_{in} [m/s]	10

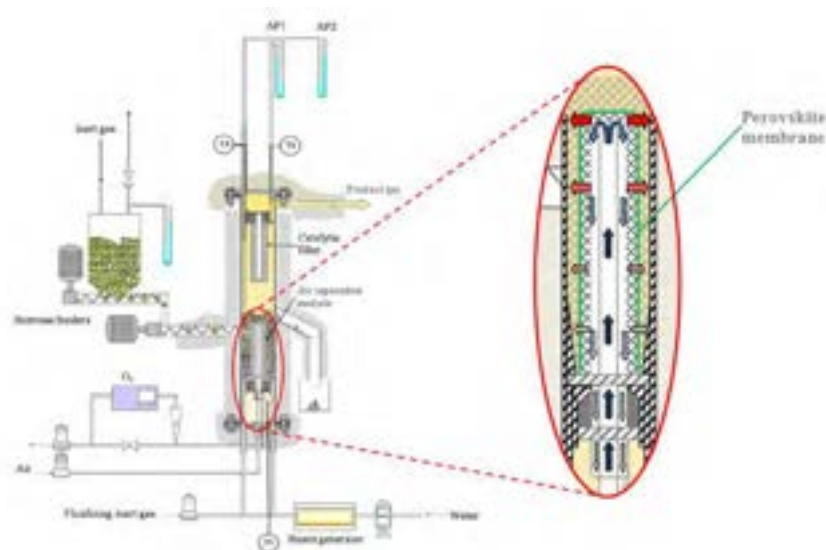


Figura 3. Layout dell'impianto di gassificazione di biomassa e dettagli del modulo a membrana perovskitica posizionato all'interno del gassificatore.

In Tabella 2 sono riportati i valori che caratterizzano i tipici test di gassificazione con vapore ottenuti con questo impianto. Il contenuto di *char* nel letto è stato ottenuto alla fine del ciclo di gassificazione, pesando il campione prima e dopo la combustione; in questo studio è stato assunto un valore piuttosto conservativo pari al 3.6 % per la frazione in peso del *char* all'interno del letto fluidizzato e la sua concentrazione è considerata ragionevolmente uniforme nel gassificatore.

Tabella 2. Tipiche condizioni operative per i test di gassificazione con vapore con riferimento all'impianto in Figura 3.

Materiale nel letto	Sabbia di olivina
Diametro medio delle particelle, d_p [μm]	400
Densità delle particelle, ρ_p [kg/m^3]	2500
Densità catalizzatore, ρ_c [kg/m^3]	25.2
Densità catalizzatore in presenza di <i>foam</i> , $\rho_{c,f}$ [kg/m^3]	69.2
Quantità di sabbia di olivina nel letto [kg]	3
Diametro medio particelle di char, d_c [μm]	800
Densità particelle di char, ρ_c [kg/m^3]	300
Quantità di char nel letto [kg]	≈ 0.120
Grado di vuoto nel letto, ε	0.5
Biomass elemental composition (ground almond shells) (dry, ash free – daf) [%by weight]	
Carbone	48.6
Idrogeno	6.4

Ossigeno	45
Cenere [% in peso secco $\approx$ % in peso daf]	1.2
Umidità [% by weight]	12
Umidità _{daf} [% by weight daf]	13.8
PCI biomassa [MJ/kg _{daf}]	18.22
Portata biomassa, W_B [g/min]	10
Rapporto vapore/biomassa, SB	0.5

Viene assunto un valore medio sperimentale per il flusso di permeazione dell'ossigeno nelle condizioni operative, J_{O_2} , riferito all'area superficiale di permeazione della membrana tubolare A_m , corrispondente al suo diametro medio:

$$A_m = \pi \cdot d_m \cdot L, \quad d_m = \frac{2 \cdot t}{\ln[(d_o)/d_{io}]} \quad (21)$$

La conoscenza della domanda totale di ossigeno al gassificatore permette di fissare la quantità di aria entrante, Q_{air} , che assicura che il consumo di ossigeno in uscita si mantiene al di sotto di un valore limite fissato:

$$Q_{air} \cdot P/(R \cdot T) \cdot (y_{O_{2,in}} - y_{O_{2,out}}) = J_{O_2} \cdot A_m \cdot (1 - y_{O_{2,out}}) \quad (22)$$

$$Q_{air} = \pi/4 \cdot (d_{io}^2 - d_i^2) \cdot u_{in} \quad (23)$$

dove y_{O_2} è la frazione molare di ossigeno, P e T sono la pressione e la temperatura media dell'aria, rispettivamente, R la costante dei gas e u_{in} è la velocità superficiale dell'aria in ingresso all'interno di ogni tubo membrana.

Il bilancio del consumo di ossigeno nell'aria all'interno della membrana è dato dalla seguente relazione e dalla sua condizione al contorno:

$$dn_{O_2}/dz = -J_{O_2} \cdot a_m; \quad a_m = \pi \cdot d_m \quad (24)$$

$$\text{Condizione al contorno: } n_{O_2} = Q_{air} \cdot P/(R \cdot T) \cdot y_{O_{2,in}} \quad \text{at } z = 0 \quad (25)$$

dove n_{O_2} è la portata molare di ossigeno nella membrana tubolare, in funzione dell'altezza z, e a_m è la superficie specifica di permeazione per unità di lunghezza, riferita al diametro medio delle membrane.

Nelle equazioni del modello è assunto un valore medio di grado di vuoto nel letto pari a $\epsilon=0.5$ e le particelle sono considerate uniformemente distribuite nella sospensione.

Sono imposte condizioni stazionarie locali in modo che il flusso di ossigeno radiale dalla massa della corrente d'aria alla superficie interna della membrana è uguale alla velocità di permeazione attraverso la membrana ed inoltre al corrispondente flusso che raggiunge il letto fluidizzato in corrispondenza della sua superficie esterna.

Trasferimento di ossigeno dal flusso di alimentazione di aria alla superficie della membrana:

$$J_{O_2} = k_g/(R \cdot T) \cdot (P_{O_2}^{air} - P_{O_2}^I) \cdot (d_{io}/d_m) \quad (26)$$

dove:

$$P_{O_2}^a = (P \cdot n_{O_2})/(n_{O_2} + n_{N_2}) \quad (27)$$

$$n_{N_2} = \frac{(1 - y_{O_{2,in}}) \cdot Q_{air} \cdot P/(R \cdot T)}{1} = \text{costante} \quad (28)$$

Il coefficiente di trasferimento di massa, k_g , è stimato mediante la seguente relazione per il gas che scorre in un tubo cilindrico [25], valido per numeri di Reynolds nel range 1 a 4000:

$$Sh_{av} = 0.43 + 0.532 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{0.31} \quad (29)$$

dove:

$$k_g = (Sh_{av} \cdot D_{O_2})/d_i \quad (30)$$

Trasferimento di ossigeno all'interno del tubo membrana:

Le fasi che caratterizzano la permeazione dell'ossigeno attraverso una membrana a conduzione ionica sono schematizzati in Figura 4: 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).

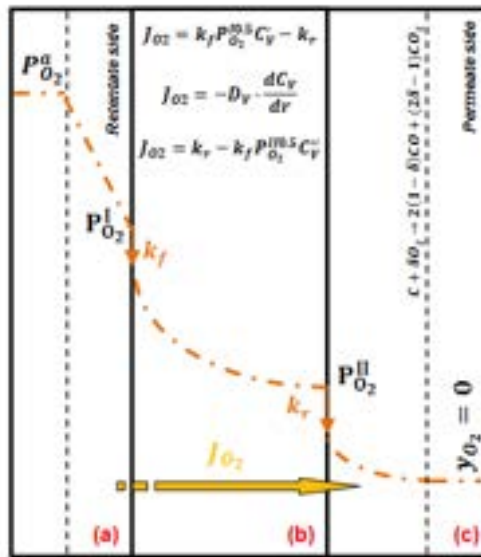


Figura 4. Schematizzazione del processo di migrazione dell'ossigeno attraverso un materiale a conduzione mista ionico elettronica con tre resistenze di trasferimento: (a) lato aria (diffusione), (b) membrane MIEC (reazioni superficiale e diffusione di vacanze di ioni ossigeno), (c) lato permeato (reazione di combustione e diffusione simultanea nel gassificatore).

Il flusso totale di ossigeno attraverso il modulo ITM è descritto dall'equazione (31) proposta da Tan e Li [26] che hanno adattato il modello originariamente proposto da Xu e Thomson [5] per le membrane piane al caso di membrane tubolari:

$$J_{O_2} = \frac{[k_r \cdot (P_{O_2}^{I,0.5} - P_{O_2}^{II,0.5})]}{\left[\frac{2 \cdot t \cdot k_f}{D_V} (P_{O_2}^I \cdot P_{O_2}^{II})^{0.5} + \frac{d_m}{d_{io}} \cdot (P_{O_2}^{II})^{0.5} + \frac{d_m}{d_o} \cdot (P_{O_2}^I)^{0.5} \right]} \quad (31)$$

dove $P_{O_2}^I$ e $P_{O_2}^{II}$ sono le pressioni parziali in corrispondenza della superficie della membrana rispettivamente lato alimentazione e lato permeato.

Ogni parametro nell'equazione sopra citata (D_V , k_f , k_r) è espresso in funzione della temperatura della membrana, T_w , con un'espressione di tipo Arrhenius. I valori del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione, riportati in Tabella 3, sono stati trovati da Xu e Thomson [5] fittando i dati sperimentali di permeazione dell'ossigeno attraverso membrane piane di tipo perovskitico ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\alpha}$).

Recentemente, sono state testate presso l'Università Tecnica di Eindhoven [10] membrane tubolari perovskitiche di tipo BSCF aventi piccolo spessore (dell'ordine di 250 μm) che hanno mostrato un flusso di permeazione, in ambiente inerte, più grande a temperatura inferiore rispetto alle membrane precedentemente testate [5]. I dati sperimentali di permeazione, opportunamente fittati in MATLAB® con un metodo di regressione non lineare (minimi quadrati) in accordo al modello di trasferimento dell'ossigeno (Eq. (31)) consentono di determinare un nuovo valore per il fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione di k_r , riportato nell'ultima riga in Tabella 3. Nell'espressione del flusso, Eq. (31), il coefficiente di diffusione dell'ossigeno D_V e la costante cinetica della reazione diretta sulla superficie della

membrana, k_f ($O_2 + 2V_{\dot{O}} \xrightleftharpoons[k_r]{k_f/k_r} 2O_o^x + 4h$ [5]) appaiono in forma di rapporto nel primo termine al denominatore ed il loro contributo è relativamente piccolo rispetto al fattore moltiplicativo nell'equazione del flusso, k_r (costante cinetica della reazione inversa sulla superficie di scambio della membrana). Per tali ragioni, nel modello di regressione i valori di k_f e D_V sono quelli proposti da Xu e Thomson [5] mentre vengono calcolati il nuovo fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione del parametro k_r , minimizzando gli scarti tra i valori sperimentali e calcolati. Si nota in Tabella 3 una sostanziale riduzione nell'energia di attivazione che risulta più che dimezzata, dimostrando che le membrane di nuova concezione sono più attive a temperature inferiori. Come mostrato in Figura 5, il modello di Tan e Li [26] con il nuovo parametro k_r è in buon accordo con i dati sperimentali.

Tabella 3. Fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione dei parametri in Eq. (31): valori proposti da Xu and Thomson [5] e nell'ultima riga il valore di k_r opportunamente modificato in base ai nuovi dati di permeazione (stato dell'arte).

Parametro	Fattore pre-esponenziale	Energia di attivazione, E_A [kJ/mol]
D_V [cm ² /s]	$1.58 \cdot 10^{-2}$	73.6
k_f [cm/atm ^{0.5} /s]	$5.90 \cdot 10^6$	226.8
k_r [mol/cm ² /s]	$2.07 \cdot 10^4$	241.3
k_r [mol/cm ² /s] (<i>state of the art</i>)	0.488	108

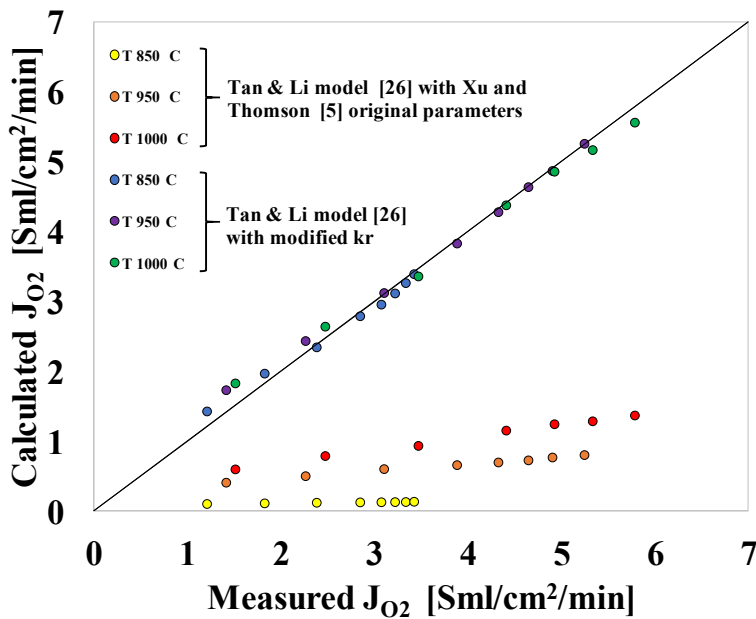


Figura 5. Parity plot dei valori di permeabilità dell'O₂ misurati e calcolati attraverso membrane tubolari di tipo BSCF: previsioni ottenute con il modello di Xu e Thomson [5] utilizzando i valori dei parametri originali ed il nuovo valore di k_r proposto in questo studio (Tabella 3).

Trasferimento di ossigeno nel letto fluidizzato accompagnato da simultanea combustione di char:

Come sarà dimostrato in seguito, il processo di combustione di piccole particelle di *char* è relativamente veloce, così che la profondità di penetrazione della concentrazione e la perturbazione di temperatura sono relativamente piccole rispetto alle dimensioni del letto fluidizzato, dell'ordine di pochi millimetri; di conseguenza si sviluppa un'analisi monodimensionale nelle coordinate radiali della membrana tubolare. Nell'equazioni del modello, la resistenza al trasporto di materia e di energia si presume abbia luogo in uno strato gassoso sullo superficie di trasferimento lato *sweeping*, e le diffusività termiche e di materia si assume siano influenzate dalla presenza di particelle solide nel letto.

La velocità di combustione globale, r_c (moli di *char* bruciate per unità di tempo e volume di letto fluidizzato) si assume dipendere linearmente dalla concentrazione di ossigeno locale:

$$r_c = k_o \cdot C_{O_2}; \quad 1/k_o = 1/(k_c \cdot a_c) + 1/(k \cdot \rho_{M,c}/\rho_{M,g}) \quad (32)$$

dove C_{O_2} è la concentrazione volumetrica di ossigeno.

La costante cinetica globale, k_o , tiene conto delle velocità di reazione intrinseche e dei fenomeni di diffusione nello strato limite al livello della particella di *char*, che sarà discusso in dettaglio nel prossimo capitolo. L'espressione cinetica adottata è coerente con uno studio dettagliato sulla combustione di *char* da biomassa [27], dove i risultati sperimentali di prove termo-gravimetriche a pressione ambiente e a quattro differenti concentrazioni di ossigeno (nel range 0.21-0.0028 frazione molare di ossigeno) indicano che il processo di combustione del *char* potrebbe essere descritto da una reazione del primo ordine. Inoltre, l'Eq. (32) è consistente con il modello cinetico proposto da Di Blasi [28].

Se il *char* viene considerato carbonio puro, la reazione stechiometrica può essere espressa come segue:



dove il valore δ è calcolato dalla relazione di Arthur, Eq.(2), in funzione della temperatura.

Per quanto riguarda il trasferimento di ossigeno dalla superficie della membrana al letto fluidizzato, si fa riferimento ad un modello pseudo-omogeneo dove il coefficiente di diffusione nella miscela di gas all'interno del gassificatore tiene conto degli effetti di tortuosità e ombreggiatura dovuta alla presenza delle particelle; la seguente relazione è utilizzata in analogia al modello per i catalizzatori porosi [29] (*random-pore model*):

$$D_{O_2}^e = D_{O_2} \cdot \varepsilon^2 \quad (34)$$

dove la diffusione di ossigeno nella miscela gassosa all'interno del gassificatore, D_{O_2} , è calcolata tenendo conto dei coefficienti di diffusione molecolari binari mediati secondo la seguente relazione [30]:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{j \neq i}^6 \frac{y_j}{D_{i,j}} \quad (35)$$

Considerando l'assenza di accumulo di ossigeno all'interfaccia membrana/letto fluidizzato, la relazione che segue esprime l'uguaglianza tra il flusso di ossigeno trasportato attraverso la membrana e quello che diffonde verso il letto fluidizzato:

$$J_{O_2} \cdot d_m = -\rho_{M,gas} \cdot D_{O_2}^e \cdot \left(\frac{dy_{O_2}}{dr}\right) \cdot 2r \text{ at } r = d_o/2 \quad (36)$$

Il profilo di concentrazione di ossigeno nello strato di letto che circonda la membrana tubolare è ottenuto integrando il bilancio molare di ossigeno su un volume differenziale cilindrico di spessore dr :

$$\rho_{M,g} \cdot D_{O_2}^e \cdot \frac{d}{dr} \cdot \left[r \cdot \left(\frac{dy_{O_2}}{dr}\right) \right] = r \cdot \delta \cdot r_c \quad (37)$$

Come è ben noto, la densità molare del gas, $\rho_{M,g}$, è inversamente proporzionale alla temperatura mentre la diffusività effettiva dell'ossigeno, $D_{O_2}^e$ in accordo alla relazione per i coefficienti di diffusione in fase gas, è direttamente proporzionale a $T^{1.75}$. In questo studio, poiché le fluttuazioni di temperatura non sono più del 3% del valore di temperatura nel letto fluidizzato, T_B , (come verrà mostrato in seguito), sulla base dell'esperienza il loro prodotto può essere ragionevolmente considerato costante.

$$\text{Condizioni al contorno: } r = d_o/2 \rightarrow y_{O_2} = P_{O_2}^H/P \quad r = \infty \rightarrow y_{O_2} = y_{O_2,bulk} = 0 \quad (38)$$

In prima ipotesi, il letto fluidizzato si considera un reattore a mescolamento perfetto, così che la concentrazione di ossigeno è ragionevolmente costante e uguale al flusso di gas uscente: questo valore è zero per un gassificatore di biomassa che opera in atmosfera riducente.

La combustione di *char* determina un aumento di temperatura nella strato di letto fluidizzato in prossimità della superficie della membrane, con conseguente aumento della temperatura della membrana, T_w , al di

sopra della temperatura nella massa del letto, T_B e miglioramento della velocità di permeazione dell'ossigeno.

Per stimare quantitativamente questa perturbazione termica, si assume che la temperatura nella massa dell'aria (lato alimentazione), T_a , del letto fluidizzato (lato *sweeping*), T_B , e quella della membrana, T_w , sono costanti, e il bilancio di energia allo stato stazionario attraverso lo strato di letto fluido che circonda la membrana è considerato insieme al bilancio molare di ossigeno, Eq. (38), corrispondente al valore medio della pressione parziale lato permeato, $P_{O_2}^I$ lungo l'altezza z del tubo membrane, ossia considerando una condizione al contorno media sulla superficie della membrana:

$$\text{Condizione al contorno: } r = d_o/2 \rightarrow y_{O_2} = \frac{\int_0^L P_{O_2}^I \cdot dz}{P \cdot \int_0^L dz} \quad (38_b)$$

Nel modello pseudo-omogeneo adottato per descrivere la sospensione delle particelle nel letto fluido, si considera che l'energia termica generata dal processo di combustione di *char* è trasferita per conducibilità termica:

$$k_t^e \cdot \frac{d}{dr} \cdot \left[r \cdot \left(\frac{dT}{dr} \right) \right] = \Delta H_r \cdot r \cdot r_c \quad (39)$$

$$\text{Condizioni al contorno } r = d_o/2 \rightarrow \frac{dT}{dr} = \frac{h_g \cdot (T_w - T_a) \cdot d_{io}}{k_t^e \cdot d_o} \quad r = \infty \rightarrow T = T_B \quad (40)$$

dove ΔH_r è l'entalpia di reazione associate alla combustione di *char*.

Sulla superficie della membrana, si assume che la velocità di trasferimento di calore dal letto fluidizzato dovrebbe essere uguale a quello che va dalla membrana al lato aria (alimentazione). In riferimento alla condizione al contorno nella massa del letto, Eq. (40), nell'integrazione numerica si assume che la temperatura raggiunge il valore T_B ad una distanza dalla superficie della membrana corrispondente al completo consumo di ossigeno: questo è ragionevole poiché i letti fluidizzati minimizzano rapidamente le differenze di temperatura non appena la perturbazione si estingue.

La conducibilità termica equivalente del letto fluidizzato è ottenuta dai corrispondenti valori nelle fase gassosa e solida:

$$k_t^e = k_{t,g}^\varepsilon \cdot k_{t,s}^{1-\varepsilon} \quad (41)$$

Un valore medio costante è assunto per la conducibilità termica equivalente per le stesse ragioni sopra menzionate in relazione al trasferimento di materia (debole dipendenza dalla temperatura [32] e piccole fluttuazioni di temperatura nel sistema in esame).

È dimostrato in letteratura [33], che il contributo dovuto al termine di irraggiamento nell'espressione del trasferimento di calore, Eq. (39), porterebbe ad aumento del trasferimento di calore globale del 10-20 % tra il tubo membrana immerso ed il letto fluidizzato. Questo potrebbe in ogni caso contribuire ad appiattire il profilo di temperatura.

In definitiva, le equazioni (26), (31), (36) in condizioni isoterme, determinano il flusso di ossigeno, J_{O_2} , e le pressioni parziali sui due lati della membrana, $P_{O_2}^I$ e $P_{O_2}^{II}$ ad una data altezza della membrane tubolare. L'integrazione lungo z del bilancio del consumo di ossigeno lato alimentazione, Eq. (24), consente di determinare la quantità di ossigeno trasferita al gassificatore. Infine, il sistema di equazioni (37) e (39) con le corrispondenti condizioni al contorno sono integrate con riferimento alla pressione parziale media sulla superficie della membrana tubolare, e le iterazioni sono eseguite fino a che la temperatura della membrana, T_w , raggiunge un valore costante che soddisfa sia i vincoli del trasferimento di materia e di energia.

Al fine di quantificare i numeri adimensionali delle equazioni sopra esposte per i fenomeni di diffusione dell'ossigeno, combustione di *char* e trasferimento di calore nel letto fluidizzato in prossimità della superficie della membrana, i seguenti valori di riferimento sono scelti per le variabili in gioco:

$$r_{ref} = d_o/2; \quad P_{ref} = P_{atm}; \quad T_{ref} = T_B; \quad z_{ref} = L \quad (42)$$

Con tali assunzioni, i profili di temperature e concentrazione di ossigeno adimensionali in funzione della distanza adimensionale dalla superficie della membrana sono descritti con le seguenti equazioni differenziali:

$$\frac{d}{dr} \left[r \cdot \frac{dy_{O_2}}{dr} \right] = \gamma^2 \cdot r \cdot y_{O_2} \quad (43)$$

$$\frac{d}{dr} \left[r \cdot \frac{dT}{dr} \right] = \gamma^2 \cdot \beta \cdot r \cdot y_{O_2} \quad (44)$$

$$\gamma = (k_O/D_{O_2}^e)^{1/2} \cdot \frac{d_o}{2}, \quad \beta = \frac{\Delta H_r \cdot D_{O_2}^e \cdot \rho_{M,g}}{(k_t^e \cdot T_B)} \quad (45)$$

Nell'espressione dei numeri adimensionali γ e β , valori medi costanti sono assunti per $D_{O_2}^e$, k_t^e e k_O sia per le ragioni discusse precedentemente e sia per le considerazioni che verranno nel prossimo capitolo per quanto riguarda la cinetica di combustione del *char*.

Le corrispondenti condizioni al contorno adimensionali sono di seguito riportate:

$$r = 1 \quad y_{O_2} = P_{O_2}^H/P; \quad \frac{dT}{dr} = \frac{d_{io}}{d_o} \cdot B_i \cdot \left(\frac{T_w}{T_B} - \frac{T_a}{T_B} \right); \quad B_i = \frac{d_o \cdot h_a}{2 \cdot k_t^e} \quad (46)$$

$$r = \infty \quad y_{O_2} = 0; \quad T = 1 \quad (47)$$

3 Risultati e discussione

3.1 Validazione del modello matematico con dati sperimentali

3.1.1 Modello di gassificazione con vapore

Per validare il modello di gassificazione precedentemente trattato, sono stati utilizzati dati sperimentali ottenuti in prove di gassificazione con vapore allo stato stazionario su scala pilota presso il Centro di Ricerca Energetica dei Paesi Bassi, ECN.

I test sono condotti in condizioni autotermiche così che il livello di temperatura del letto fluidizzato è il risultato delle condizioni operative di processo, non imponendo vincoli esterni. Nessun catalizzatore per il *reforming* del metano (catalizzatori al Ni) è posizionato nel gassificatore, pertanto nel modello di gassificazione V_{cat} (Eq. (11)) è posto uguale a zero e conseguentemente $\chi_2 = 0$ (Eq. (12)).

Le condizioni operative ed i corrispondenti risultati sperimentali sono ampiamente riportati in letteratura [23] e riassunti in Tabella 4.

Il tempo di residenza del *char* nel gassificatore non è noto, per cui i calcoli sono effettuati per tre differenti valori di tempi di residenza del solido, θ_s , ragionevoli per il caso in esame. Il confronto dei risultati sperimentali con i valori calcolati è riportato in Tabella 5. Come si può osservare, i bilanci di materia e di energia sviluppati con il modello matematico sono in buon accordo con i risultati sperimentali, con una deviazione massima di circa il 20%. Si nota l'ottima previsione della temperatura del gassificatore, particolarmente rilevante per lo scopo di questo lavoro di ricerca.

Tabella 3. Condizioni operative del gassificatore ECN [23].

Portata di biomassa	92 kg/h
Formula bruta della biomassa*	CH _{1.75} O _{0.8}
Contenuto di umidità nella biomassa	10% by weight
Portata di aria	105 Nm ³ /h
Portata di vapore	9 kg/h

Tabella 4: Confronto tra i valori calcolati ed i risultati sperimentali ottenuti con il gassificatore ECN [23].

Valori calcolati	Risultati sperimentali
------------------	------------------------

Tempo di residenza <i>char</i> [min]	$\theta_s=10$	$\theta_s=20$	$\theta_s=30$	n.a.
Volume di gas prodotto (secco), Nm ³ /h	170.6	172.1	173.2	164.4
Composizione del gas prodotto (vol % gas secco)				
CO	13.9	14.3	14.6	14.2
CO ₂	17.2	16.9	16.8	16.4
CH ₄	6.6	6.6	6.5	5.5
H ₂	12.7	13.0	13.2	11.9
N ₂	49.6	49.2	48.9	51.4
H ₂ O (vol % gas umido)	14.2	13.8	13.5	12.4
Temperatura del gassificatore, °C	852	847	845	851

3.2 Velocità di combustione del coke

Come già discusso precedentemente, nel range di condizioni rilevanti per questo studio, prove sperimentali riportate in letteratura indicano che il processo di combustione del *char* può essere rappresentato dall'espressione stechiometrica (Eq. (33)). Ad alte temperature, 800-1000 °C, il prodotto di reazione prevalente è generalmente il monossido di carbonio, tuttavia a pressione ambiente il CO brucia così vicino la superficie delle particelle di *char* che il prodotto di combustione primaria può essere considerato CO₂ [17].

La cinetica intrinseca del processo di combustione del *char* può essere espressa da una reazione del primo ordine [27]:

$$\frac{(d\chi/dt)}{(1-\chi)} = k \cdot y_{O_2} = k \cdot (P_{O_2}/P) = k \cdot (C_{O_2}/\rho_{M,g}) \quad (48)$$

$$k = 5.67 \cdot 10^9 \exp[-160/(0.0083 \cdot T)] \text{ s}^{-1} \quad (49)$$

Il termine a sinistra nell'Eq.(48) rappresenta la frazione di moli di carbonio consumata per unità di tempo; per avere le moli di carbonio consumate per unità di volume, o della particella di *char* oppure del letto fluidizzato, r_c , l'Eq. (48) dovrebbe essere moltiplicata per la densità molare del *char*, $\rho_{M,c}$.

Ad alta temperatura, il trasferimento di ossigeno sulla superficie della particella migliora la velocità del processo globale. Pertanto, come discusso nella sezione 2.2 nell'Eq. (22) è considerato un parametro cinetico globale. Il coefficiente di trasferimento di materia dell'ossigeno nella fase gassosa che circonda le particelle, k_c , può essere stimato con la correlazione di Gunn per letti di particelle [34]:

$$Sh_c = \frac{k_c \cdot d_c}{D_{O_2}} = (7 - 10\varepsilon + 5\varepsilon^2) \cdot (1 + 0.7Re^{0.2}Sc^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon + 1.2\varepsilon^2) \cdot Re^{0.7}Sc^{1/3} \quad (50)$$

La velocità relativa particelle di *coke* - gas nella fase densa è piuttosto piccola (dell'ordine della velocità di minima fluidizzazione), pertanto il contributo del termine che include il numero di Reynolds è trascurabile nella correlazione di Gunn. In aggiunta, tale relazione predice valori leggermente più alti per il coefficiente di trasferimento di materia rispetto alla correlazione di Frössling ($Sh_c = 2$) per particelle immerse in un fluido stazionario. Considerando che la superficie di particelle di *char*, a_c , è inversamente proporzionale al diametro medio delle particelle, la costante cinetica apparente dovrebbe essere inversamente proporzionale al quadrato del diametro delle particelle di *char* quando il trasferimento di materia esterno è il meccanismo controllante.

Nello studio della combustione del *coke*, si prende a riferimento un precedente lavoro sperimentale di gassificazione di sfere di legno di dimensioni controllate iniettate in un letto di particelle inerti mantenute a temperatura costante e fluidizzate con azoto, vapore o aria [35].

Si studia in funzione del tempo, la formazione di *coke* come risultato del processo di pirolisi e la sua conseguente gassificazione con vapore e combustione con aria.

Sono disponibili nello studio sperimentale, dati di combustione di *char* a $T_B=740$ °C con diametro iniziale di 4, 8, 12 e 16 mm. Quando un'espressione cinetica del primo ordine è utilizzata per interpolare i dati sperimentali e le particelle di *char* nel letto fluidizzato sono caratterizzate per età e distribuzione di conversione [19], il valore della costante cinetica apparente, k_o , è ottenuto plottando i dati in funzione dell'inverso del quadrato del diametro delle particelle di *coke* (Figura 6). Aumentando il diametro iniziale delle particelle di *char* fino a 12 mm, la costante cinetica cambia secondo una funzione quasi lineare nelle coordinate riportate in Figura 6, pertanto la cinetica di combustione osservata è ragionevolmente ben descritta essendo il trasferimento di materia il meccanismo controllante. Si nota inoltre che, con le particelle più grandi usate nello studio sperimentale l'influenza della loro dimensione iniziale diventa quasi insignificante, probabilmente perché i fenomeni di frammentazione delle particelle sono sempre più importanti nel processo di combustione.

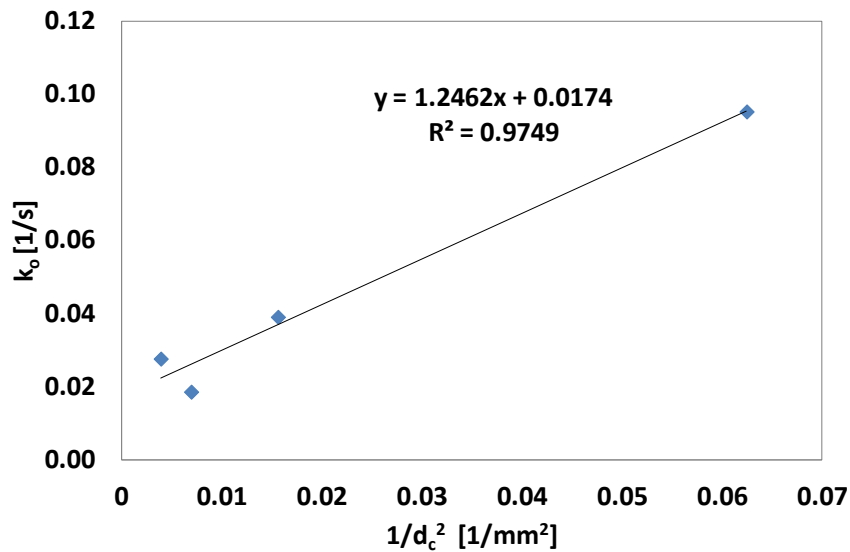


Figura 6. Costante cinetica globale per la reazione di combustione del *coke* in funzione del diametro iniziale della particella: i punti indicano i valori ottenuti dai test di combustione in letto fluidizzato di particelle di dimensioni controllate iniettate nel reattore a $T_B=740$ °C, opportunamente mediati per tener conto del tempo di residenza e della distribuzione della conversione in un gassificatore reale.

Tabella 5. Confronto delle resistenze del processo di combustione del *coke* nel reattore a letto fluidizzato e stima della costante cinetica apparente in funzione della temperatura ($w_c = 3.6$ %).

Temperatura letto, T_B [°C]	$1/(k_c \cdot a_c)$ [s]	$1/(k \cdot \rho_{M,c}/\rho_{M,g})$ [s]	$1/k_o$ [s]
740	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$
850	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
1000	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$

Nel gassificatore a letto fluidizzato assunto come caso di studio in questo lavoro, le particelle di *coke* sono molto piccole (Figura 3, Tabella 2) rispetto a quelle adottate nella ricerca sperimentale sopra discussa. Tuttavia, utilizzando l'Eq. (32) per l'espressione cinetica globale e l'Eq. (48) per le cinetiche di reazioni intrinseche si prevede che un regime di combustione controllato dalla diffusione si stabilisce anche con piccole particelle di *coke* per temperature del letto superiori a 740 °C, perché la resistenza al trasferimento di materia è molto più grande rispetto a quella della cinetica intrinseca di reazione, come è chiaramente mostrato in Tabella 6.

La superficie specifica delle particelle di *coke*, a_c , è data, in questo caso, da:

$$a_c = (6 \cdot \phi_c) / d_c \quad (51)$$

dove ϕ_c è la frazione volumetrica occupata dalle particelle di *coke* nel letto fluidizzato:

$$\phi_c = \frac{\frac{M_c}{\rho_c}}{\frac{M_{bed}}{\rho_p \cdot (1 - \varepsilon)}} \quad (52)$$

M_c e M_{bed} indicano la massa di *char* e quella del letto, rispettivamente. In questo caso, $a_c = 1125 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

A causa della resistenza di materia come meccanismo controllante (Tabella 6), la costante cinetica apparente è caratterizzata da una debole dipendenza dalla temperatura: di conseguenza il suo valore può essere considerato ragionevolmente costante nello strato di letto in prossimità della superficie della membrana dove le differenze di temperatura attese sono di qualche decina di gradi.

Infine, è possibile un confronto tra il valore di k_O a 740°C , riportato in Tabella 6 e quello previsto dallo studio sperimentale, estrapolando la retta in Figura 5 per piccole particelle di *char* e moltiplicando il valore sull'ordinata per ϕ_c (per riferire la velocità di reazione r_c al volume di letto invece che a quello delle singole particelle): un discreto accordo è stato trovato ($k_O = 294 \text{ s}^{-1}$ contro 208 s^{-1} , ottenuto dalla Tabella 6).

In risultato indica che l'approccio modellistico proposto per descrivere la combustione di particelle di *char* con l'ossigeno permeato attraverso la membrana ceramica è coerente con l'evidenza sperimentale ottenuta dal sistema a letto fluidizzato.

3.3 Risultati del modello di gassificazione con il sistema di membrane per la permeazione dell'ossigeno

Il modello descritto per un gassificatore di biomassa dotato di sistema ITM per la separazione di ossigeno attraverso membrane perovskitiche è stato implementato in MATLAB® ed i calcoli sono stati eseguiti riferendosi alla geometria della membrana illustrata in Figura 3 ed alle condizioni operative riportate in Tabella 2.

I bilanci molari e di energia nel modello di gassificazione con vapore definiscono le condizioni operative del processo, in particolare il flusso di ossigeno necessario per mantenere la temperatura nel processo autotermico. I valori trovati dal modello di gassificazione sono stati presi come riferimento nel modello di permeazione dell'ossigeno con simultanea combustione di *char*. Per ciascun valore dell'ossigeno in ingresso fornito dal processo di separazione della membrana, il modello di gassificazione viene usato per verificare la temperatura del gassificatore e le rese del gas e del *char* in modo che i parametri di permeazione possono essere regolati di conseguenza in modo da rispettare sia i vincoli di gassificazione che di permeazione dell'ossigeno. La Tabella 7 mostra i risultati del modello di gassificazione per il caso di studio in Figura 2 e secondo le specifiche del modulo membrana in Tabella 1.

Tabella 6. Risultati della simulazione di calcolo per un gassificatore di biomassa con vapore con sistema di membrane per il trasferimento di ossigeno (Figura 2).

Coefficienti stechiometrici in Eq. (1):	
Carbone, y_1	0.242
Anidride carbonica, y_2	0.059
Vapore, y_3	1.392
Monossido di carbonio, y_4	0.564
Metano, α	0.135
Conversione <i>char</i> , $\bar{\chi}_1$	0.81
Conversione metano, χ_2	0*
Temperatura letto, T_B [°C]	850

Conversione globale dell'acqua %	8.7
Residuo <i>char</i> [g/kg _{daf}]	22
Resa syngas, Nm ³ gas secco/kg _{daf}	1.41
Composizione Syngas (vol% gas secco)	
H ₂	38.4
CO ₂	29.5
CO	23.4
CH ₄	8.7
Gas (secco, privo di N ₂) LHV, MJ/Nm ³	10.3
Rendimento di gas freddo, η_{CG} %	80
ER	0.24

*nessun catalizzatore per il reforming del metano è presente nel gassificatore

I risultati del modello riportati in Tabella 7 indicano che il prototipo di gassificatore proposto in questo studio è in grado di operare autotermicamente a temperatura relativamente elevata, con il flusso di ossigeno fornito da modulo ITM nella camera di gassificazione, producendo gas di sintesi caratterizzato da un potere calorifico piuttosto elevato ed ottenendo un rendimento di gas freddo accettabile.

Le Figure 7, 8 e 9 mostrano in maggior dettaglio il valore dei parametri che caratterizzano la permeazione dell'ossigeno attraverso il modulo membrana.

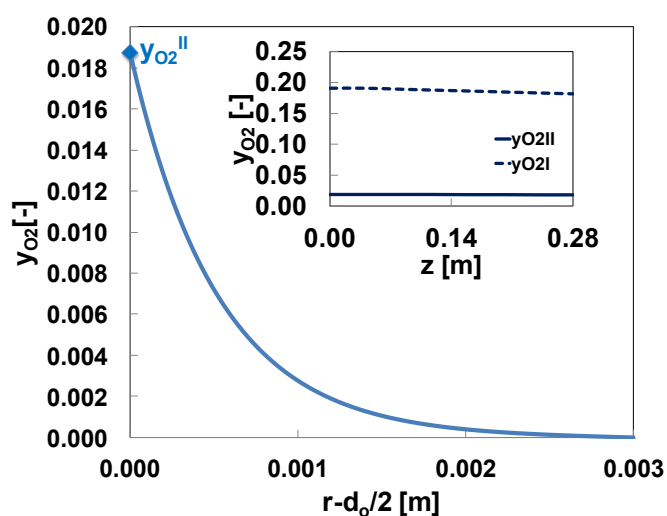


Figura 7. Frazione molare di O₂ nel letto fluidizzato calcolata in funzione della distanza radiale dalla superficie della membrana (a z=0): $u_{in}=10$ m/s, $w_c=3.6$ %, $T_w=897^\circ\text{C}$. Nel riquadro: la frazione molare di O₂ in funzione di z, sul lato alimentazione (lato aria) e lato sweeping (letto fluidizzato) della membrana, rispettivamente.

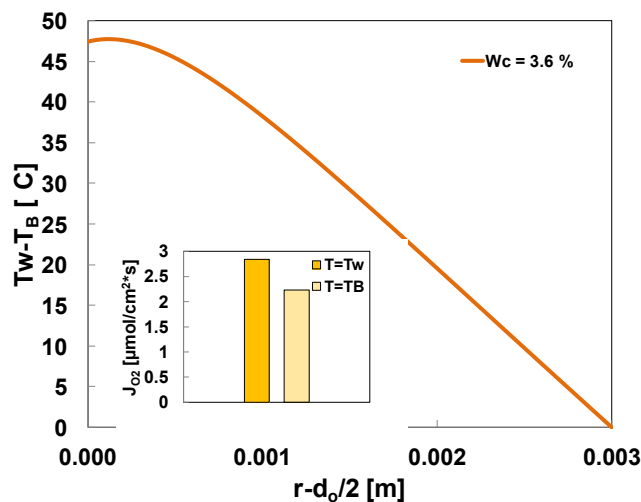


Figura 8. Profilo di temperatura in funzione della distanza radiale dalla superficie della membrana: $u_{in}=10$ m/s, $w_c=3.6$ %. Effetto dell'aumento di temperatura della membrana al di sopra della temperatura del letto sul valore medio del flusso di permeazione dell' O_2 .

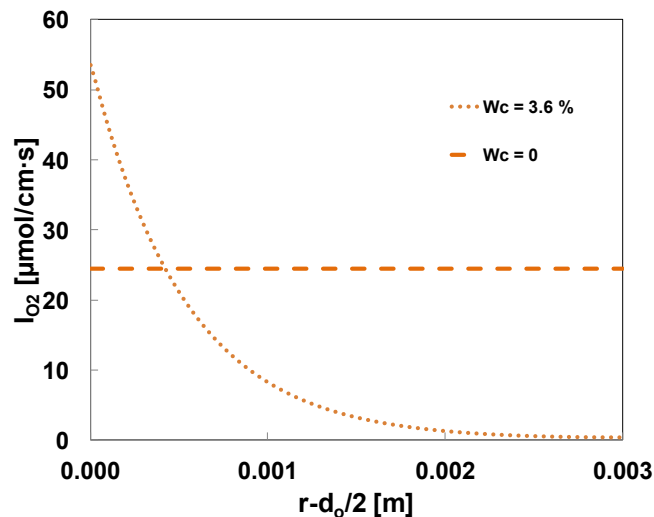


Figura 9. Portata di ossigeno calcolata per unità di altezza della membrana in funzione della distanza radiale dalla superficie della membrana, quando il *char* è presente nel letto fluidizzato e in atmosfera inerte rispettivamente. Diametro esterno della membrana = 60 mm, temperatura del gassificatore = 850 °C.

La Figura 7 mostra la frazione molare di ossigeno nel letto fluidizzato in funzione della distanza radiale dalla superficie esterna della membrana, in riferimento alla pressione parziale media sul tubo membrana e temperatura della parete calcolata dal bilancio di energia. È confermato che la concentrazione di O_2 diventa trascurabile ad una breve distanza dalla superficie della membrana (pochi mm): più grande è la concentrazione di *char*, e più ripido è il profilo di concentrazione di O_2 perché la velocità di combustione è più veloce. Inoltre la Figura 7 mostra nel riquadro la frazione molare di ossigeno in funzione di z , su lato alimentazione (aria) e lato permeato (letto fluidizzato) della membrana, rispettivamente.

In Figura 8 si riporta la perturbazione di temperatura indotta dalla reazione esotermica di combustione del *char*: la temperatura della membrana aumenta al di sopra di quella del bulk nel letto fluidizzato, con un effetto positivo sulla permeabilità della membrana essendo i parametri nell'Eq. (31) funzione della temperatura con una dipendenza di tipo Arrhenius. Il digramma a barre in Figura 8 evidenzia l'influenza della temperatura sulla permeabilità della membrana per due diverse condizioni: sistema isoterma ($T_w=T_B$), e quando viene preso in considerazione la perturbazione di temperatura sulla superficie della membrana. L'importanza della veloce reazione di combustione sul lato permeato, rispetto al processo di sola diffusione è rappresentato in Figura 9. La portata di ossigeno per unità di altezza della membrana, I_{O_2} , è riportato in funzione della distanza radiale dalla superficie della membrana. La presenza di *char* contribuisce ad

aumentare il flusso di ossigeno che proviene dalla superficie della membrana che si estingue ad una breve distanza dal processo di combustione all'interno del letto fluidizzato. Quando il *char* è assente, la portata di ossigeno verso la massa del letto fluidizzato è ovviamente costante.

4 Modello di gassificazione con vapore integrato con il sistema ITM per il trasferimento di ossigeno e sistema di filtrazione del *syngas*

4.1 Introduzione

I processi di conversione termochimica finalizzati alla produzione di combustibili gassosi, prodotti chimici e cogenerazione hanno numerosi benefici economici, politici e sociali.

Tuttavia prima di poter utilizzare il *syngas* prodotto dal processo di gassificazione per alimentare una turbina per la produzione di energia elettrica oppure essere convertito cataliticamente in prodotti chimici, il problema da superare è l'eliminazione del *tar* nel gas combustibile grezzo [36]. Inoltre, uno dei problemi connessi all'utilizzo del *syngas* contenente *tar* è la possibile condensazione che causa lo sporco delle apparecchiature dei processi a valle della gassificazione. Per risolvere questo problema vengono proposte diverse soluzioni tecniche, che variano dalla distruzione del *tar* tramite cracking termico o catalitico, al loro assorbimento in un solvente.

Recentemente sono stati ideati degli elementi per la filtrazione a caldo del gas che associano al processo una funzione catalitica [37]. Un esempio di tali elementi è rappresentato dai filtri utilizzati per la rimozione combinata del particolato e del *tar* dal *syngas* ottenuto da gassificazione di biomasse. Sono stati sviluppati dei filtri catalitici per il reforming del *tar* di due differenti tipologie; esistono, pertanto, dei filtri con integrato un letto fisso di particelle di catalizzatore, oppure filtri nei quali il catalizzatore è introdotto mediante *coating* catalitico della struttura interna porosa dell'elemento filtrante. Il concetto di questa tecnologia è riformare il *tar* in un letto fluidizzato in gas leggeri in presenza di un opportuno catalizzatore e massimizzare la produzione di *syngas*. Oltre al *tar*, anche gli idrocarburi leggeri (da C_1 a C_5) sono rimossi. In questo studio, si valuta la performance del sistema di gassificazione in presenza di un filtro catalitico consistente in una candela ceramica commerciale per la filtrazione del gas caldo integrata con catalizzatore al Ni inserita nel freeboard del gassificatore.

Nello specifico, due differenti tipi di filtri, preparati dalla PALL, sono considerati per questo studio, le cui specifiche sono riportate in Tabella 7:

- A. Candela catalitica: membrana esterna di Al_2O_3 , dove è applicato lo strato catalitico MgO – NiO.
- B. Candela filtrante con schiuma catalitica: membrana esterna di Al_2O_3 , dove è applicato lo strato catalitico MgO – NiO e sistema catalitico MgO – Al_2O_3 – NiO applicato sulla schiuma catalitica integrata.

Tabella 7. Specifiche degli elementi filtranti catalitici.

Diametro esterno, d_{out} [mm]	60
Diametro interno tipologia A, d_{av} [mm]	40
Diametro interno tipologia B, d_{in} [mm]	20
Lunghezza filtrazione effettiva, $L_{C,A}$	359
Lunghezza filtrazione effettiva, $L_{C,B}$	387

Il design che prevede una singola piastra tubiera (*single tubesheet*) è il più utilizzato nelle applicazioni di filtrazione a caldo. Convenzionalmente, le candele filtranti chiuse ad una estremità sono installate verticalmente, sospese da una piastra tubiera che separa il recipiente in una sezione destinata al "gas grezzo" ed una al gas purificato (Figura 10a). Il gas che deve essere filtrato fluisce dall'esterno all'interno delle candele, formando una torta di polveri sulla superficie esterna delle candele. I differenti gruppi di candele vengono puliti consecutivamente tramite un *back pulse* con un gas pulito proveniente da un serbatoio [38]. Pertanto il nuovo design appositamente sviluppato per la filtrazione a caldo ed il

condizionamento del syngas da gassificazione di biomasse è quello illustrato schematicamente in Figura 10b. In tal caso, gli elementi filtranti catalitici per la rimozione del *tar* e del particolato sono inseriti direttamente nel freeboard del gassificatore per avere un'unità molto compatta. Questa configurazione consente di ridurre i costi d'investimento per le apparecchiature destinate alla pulizia dei gas, oltre che lo spazio necessario per l'installazione. Un ulteriore vantaggio di questo principio sta nel fatto che la temperatura del gas si colloca esattamente nel range di temperature nelle quali avviene la reazione di *reforming* catalitico del *tar*; pertanto, non è necessario il riscaldamento ausiliario delle tubazioni e del vessel [39].

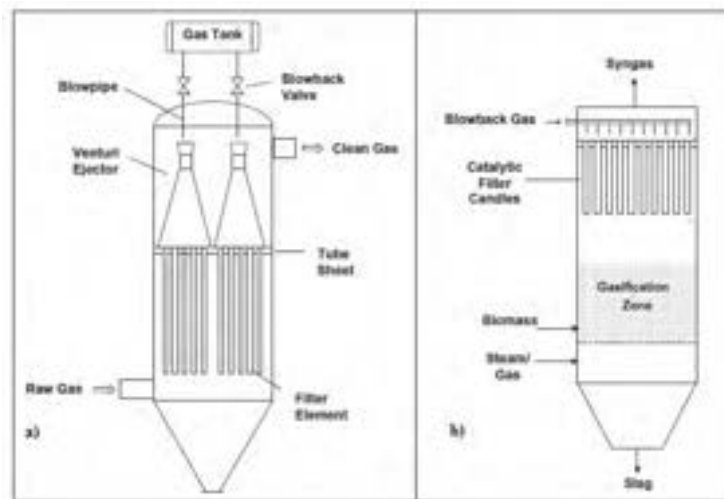


Figura 10: a) Rappresentazione schematica di un sistema filtrante con design single tubesheet; b) Schema di un gassificatore a letto fluidizzato con possibilità di integrazione di un sistema filtrante catalitico all'interno del freeboard del reattore.

4.2 Equazioni del modello integrato: bilanci elementari e vincoli cinetici e termodinamici

Un nuovo modello *short cut* che coinvolge bilanci di materia e di energia, vincoli termodinamici e cinetici è stato sviluppato per studiare il comportamento degli elementi filtranti catalitici nel sistema di gassificazione integrato con il sistema di trasferimento di ossigeno mediante membrane a trasporto ionico. Si fa riferimento alle condizioni operative riassunte in Tabella 2 e alle specifiche degli elementi filtranti in Tabella 7.

In Figura 11 è raffigurato lo schema del processo di gassificazione con sistema di filtrazione a caldo del syngas.

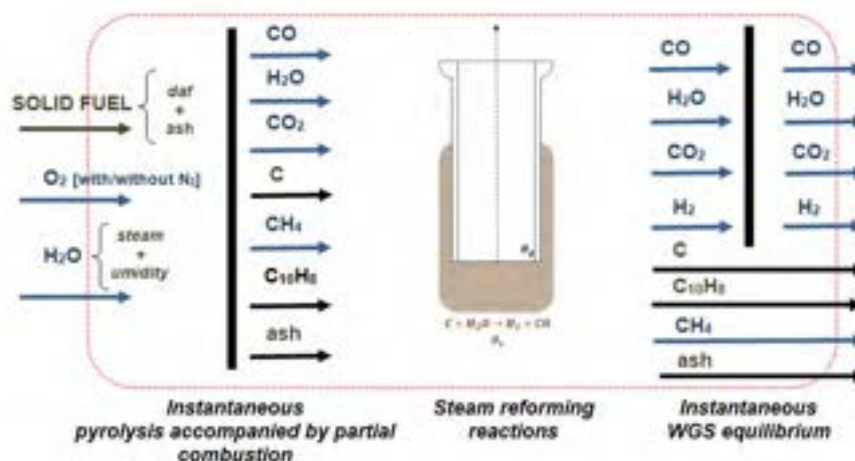
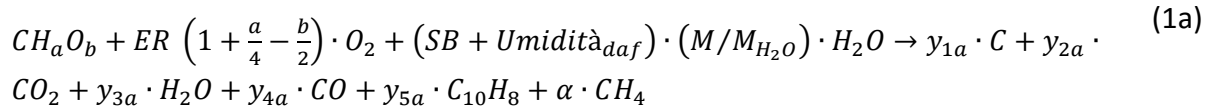


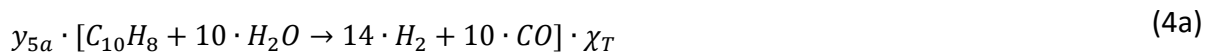
Figura 11: Schema del processo di gassificazione in un letto fluidizzato integrato con il sistema di pulizia a caldo del syngas.

- ia. Nel primo step di piro - combustione si considera anche la formazione di idrocarburi pesanti (*tar*) , non considerati nel precedente modello, pertanto l'Eq. (1) si modifica nell'espressione seguente:



Il *tar*, miscela idrocarburica, viene simulato scegliendo come componente chiave il naftalene ($C_{10}H_8$). Studi sperimentali di gassificazione [4] sono presi come riferimento per fissare la resa di *tar* pari a 9 g/kg_{daf}, così il valore di y_{5a} nell'Eq. (1a) può essere facilmente calcolato.

- ii. Il *reforming* del *char*, metano e naftalene prodotti dalla piro-combustione avvengono, rispettivamente, secondo un grado di conversione, χ_1 , χ_1 e χ_T e tramite le seguenti reazioni chimiche per produrre monossido di carbonio e idrogeno:



La gassificazione del *char*, come illustrato in Figura 11, avviene all'esterno dell'elemento filtrante e la velocità della reazione eterogenea non catalitica può essere espressa con l'Eq. (2a). Le reazioni di *reforming* del metano e naftalene avvengono invece in presenza di un opportuno catalizzatore.

Labiano et al. [40] hanno sviluppato un modello cinetico per simulare il comportamento dei filtri catalitici in diverse condizioni operative. I loro test sperimentali utilizzati per determinare i dati cinetici sono stati condotti in un impianto di gassificazione in continuo con il *tar* prodotto in situ. La reazione di *steam reforming* del metano può essere espressa dalla relazione del primo ordine nel range di temperatura di interesse per il sistema di gassificazione:

$$R_2 = k_2 \cdot C_{CH_4} [mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (5a)$$

Il modello sviluppato insieme ai dati sperimentali [40] ha determinato le costanti cinetiche per il *reforming* degli idrocarburi leggeri (principalmente metano) che avvengono all'interno del filtro catalitico. A $T = 800^\circ C$ il valore sperimentale di k_2 è $26 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$.

Utilizzando nello studio del *reforming* del metano l'espressione della costante sviluppata da Depner e Jess [20] nasce un fattore di correzione, γ , rispetto al valore proposto da Labiano et al. [40]:

$$k_2 = \gamma \cdot 6.7 \cdot 10^5 \cdot \exp[-143/(0.0083 \cdot T)] [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}], \gamma = 0.35 \quad (6a)$$

Per il *reforming* del *tar*, gli stessi autori [20] hanno proposto una più complessa espressione cinetica:

$$R_T = \frac{k_T \cdot C_{Tar}}{1 + K_T C_{Tar}} [mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (7a)$$

dove la costante cinetica k_T ed il coefficiente di adsorbimento K_T sono funzioni della temperatura con le espressioni seguenti:

$$k_T = 1.4 \cdot 10^6 \cdot \exp[-149/(0.0083 \cdot T)] [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (8a)$$

$$K_T = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[11.8 \cdot 10^3 / T] [m^3 \cdot mol^{-1}] \quad (9a)$$

Il modello di *steam reforming* del *char* è stato già ampiamente descritto nella sezione 2.1.1, dove l'espressione della conversione media delle particelle di *char* che lasciano il gassificatore modellato come un mescolatore perfetto è riportata nell'Eq. (10).

Per lo *stem reforming* del metano e del *tar*, la candela catalitica in presenza di schiuma catalitica è modellata come due reattori *plug flow* in serie, pertanto sulla base di queste ipotesi l'espressione delle conversioni del metano e del naftalene sono le seguenti:

$$\chi_{2a} = 1 - \exp[-k_2 \cdot (\overline{\theta}_g \cdot \rho_c + \overline{\theta}_{g,f} \cdot \rho_{c,f})] \quad (10a)$$

$$\chi_T = 1 - \exp[K_T \cdot C_{Tar} \cdot \chi_T - k_T \cdot (\overline{\theta}_g \cdot \rho_c + \overline{\theta}_{g,f} \cdot \rho_{c,f})] \quad (11a)$$

dove il tempo medio di contatto tra la fase gas ed catalizzatore $\overline{\theta}_g$ è calcolato come:

$$\overline{\theta}_g = V_{cat} / (Q_{g,1a} + Q_{g,2a}) \quad (12a)$$

ed in presenza di schiuma catalitica come:

$$\overline{\theta}_{g,f} = V_{cat,f} / (Q_{g,1a} + Q_{g,2a}) \quad (13a)$$

V_{cat} rappresenta il volume occupato dal catalizzatore dove il pedice f si riferisce alla presenza della schiuma catalitica, mentre $Q_{g,1a}$ e $Q_{g,5a}$ sono le portate volumetriche del gas prodotto dallo piro-combustione e dallo *steam reforming* del *char*, rispettivamente.

Oltre alle reazioni sopra citate, il profilo delle moli di metano e del *tar* all'interno dell'elemento catalitico in seguito alle reazioni endotermiche di *steam reforming* è ottenuto dall'integrazione del bilancio molare sul volume differenziale dV:

Metano:

$$\frac{dF_{CH_4}}{dV} = k_2 \cdot C_{CH_4} \cdot \rho_c \quad (14a)$$

$$\text{Condizione al contorno: } r = r_{out} \quad F_{CH_4} = \alpha \quad (15a)$$

Naftalene:

$$\frac{dF_T}{dV} = \frac{k_T \cdot C_{Tar}}{1 + K_T \cdot C_{Tar}} \cdot \rho_c \quad (16a)$$

$$\text{Condizione al contorno: } r = r_{out} \quad F_T = y_{5a} \quad (17a)$$

iii.a. Infine si suppone che sempre all'interno della candela catalitica avvenga la reazione di *water gas shift* e che questa raggiunga il proprio equilibrio chimico alla temperatura del letto.

$$y_{3a} \cdot [CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2] \cdot \chi_{H_2O} \quad (18a)$$

La condizione di equilibrio termodinamico porta a scrivere la seguente relazione:

$$K_{eq,WGS} = \frac{[(y_{1a} \cdot \chi_{1a} + 3 \cdot \alpha \cdot \chi_{2a} + y_{3a} \cdot \chi_{H_2O} + 14 \cdot y_{5a} \cdot \chi_T) \cdot (y_{2a} + y_{3a} \cdot \chi_{H_2O})]}{(y_{3a} - y_{1a} \cdot \chi_{1a} - \alpha \cdot \chi_{2a} - 10 \cdot y_{5a} \cdot \chi_T - y_{3a} \cdot \chi_{H_2O}) \cdot (y_{4a} + y_{1a} \cdot \chi_{1a} + \alpha \cdot \chi_{2a} + 10 \cdot y_{5a} \cdot \chi_T - y_{3a} \cdot \chi_{H_2O})} \quad (19a)$$

Il grado di avanzamento χ_{H_2O} necessario a raggiungere l'equilibrio è facilmente calcolabile attraverso la conoscenza della costante di equilibrio $K_{eq,WGS}$.

$$K_{eq,WGS} = \exp(-3.075 + 3410.2/T) \quad (20a)$$

4.2.1 Bilanci di energia

Come descritto precedentemente, un importante parametro che caratterizza il processo di gassificazione è la temperatura operativa del reattore che viene calcolata come risultato dei processi di reazione sopra considerati ed in condizione di autotermicità del sistema di gassificazione. Prendendo come riferito la

biomassa entrante nell'Eq. (1a), il bilancio globale di energia intorno al gassificatore può essere quindi esplicitato nella seguente formula:

$$\begin{aligned} & \int_{25}^T c_{p,b} \cdot dT + ER \cdot \left(1 + a/4 - \frac{b}{2}\right) \cdot \int_{400}^T [c_{p,O_2} + 3.76 \cdot c_{p,N_2}] \cdot dT + [(Ash \cdot M) \cdot \\ & \int_{25}^T c_{p,Ash} \cdot dT + (Umidità_{daf} \cdot M) \cdot \left(\lambda + \int_{25}^T c_{p,H_2O} \cdot dT\right) + [SB \cdot (M/M_{H_2O}) \cdot \\ & \int_{400}^T c_{p,H_2O} \cdot dT] + \Delta H_{R,T}^{(1a)} + y_{1a} \cdot \chi_{1a} \cdot \Delta H_{R,T}^{(2a)} + \alpha \cdot \chi_{2a} \cdot \Delta H_{R,T}^{(3a)} + y_{5a} \cdot \chi_T \cdot \\ & \Delta H_{R,T}^{(4a)} + y_{3a} \cdot \chi_{H_2O} \cdot \Delta H_{R,T}^{(18a)} - W_h = 0 \end{aligned} \quad (21a)$$

Una volta messo a punto il modello di gassificazione in presenza della candela ceramica per la purificazione del syngas, un nuovo modello di bilancio di energia è stato sviluppato al fine di studiare il profilo termico all'interno dell'elemento filtrante tale da quantificare l'apporto di energia necessario per la purificazione del syngas.

Il bilancio, sul raggio infinitesimo dr , tiene conto del contributo del calore per conduzione attraverso il materiale ceramico, del calore di convezione trasportato dal gas ed infine del calore generato dalle reazioni di WGS, metano e tar.

$$k_t^e \cdot \frac{d}{dr} \left[r \cdot \left(\frac{dT_C}{dr} \right) \right] + r \cdot \rho_g \cdot v_g \cdot c_{p,g} \cdot \left(\frac{dT_C}{dr} \right) = \sum_{i=3a,4a} \Delta H_{R,T}^{(i)} \cdot r_i \cdot r \cdot \rho_c + \frac{\Delta H_{R,T}^{(18a)} \cdot F_{H_2O}}{2 \cdot \pi \cdot L_C} \cdot \frac{dX_{H_2O}}{dr} \quad (22a)$$

dove:

T_C = Temperatura della candela ceramica, °C

ρ_g = Densità del gas in ingresso alla candela, $kg (m^3)^{-1}$

ρ_c = Densità del catalizzatore, $kg (m^3)^{-1}$ [Tabella 2]

v_g = Velocità del gas, $m s^{-1}$

$c_{p,g}$ = Calore specifico del gas, $kJ kg^{-1} °C^{-1}$

$\Delta H_{R,T}$ = Calore di reazione, $J mol^{-1}$

Le condizioni al contorno per la risoluzione del bilancio differenziale di energia in Eq. (22a) sono di seguito riportate:

$$\begin{aligned} r = r_{in} \quad & \frac{dT_C}{dr} = 0; \\ r = r_{out} \quad & \frac{dT_C}{dr} = \frac{h_{g,c} \cdot (T - T_C) + 4 \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot T^3 \cdot (T - T_C) + \frac{m_g \cdot c_{p,g}}{2 \cdot \pi \cdot R_e \cdot L_C} \cdot (T - T_C)}{r_{out} \cdot \rho_g \cdot v_g \cdot c_{p,g} - k_t^e} \end{aligned} \quad (36a)$$

dove T è la temperatura del gassificatore calcolata con il precedente modello (Eq. (21a)) mentre T_C è la temperatura della candela ceramica.

Come riportato nell'Eq. (36a), sulla superficie esterna della candela si impone che il trasferimento di calore dal letto fluidizzato alla candela è uguale al flusso per irraggiamento, convezione e infine a quello dovuto al movimento della massa gassosa verso l'elemento ceramico.

Il sistema è costituito, in definitiva, da dieci equazioni in dieci incognite: 5 coefficienti stechiometrici nell'Eq. (1a), tre valori di conversione (*char*, metano ed acqua) che sono, rispettivamente, legati all'avanzamento delle reazioni di *steam reforming* e all'equilibrio della WGS, la temperatura di gassificazione, ed infine, la temperatura della candela catalitica. Anche in questo caso, come discusso in precedenza, la procedura iterativa implementata in MATLAB® è stata risolta imponendo la convergenza sul valore di temperatura che soddisfa tutti i vincoli imposti dal modello.

4.3 Risultati del modello del gassificatore con sistema di membrane per la permeazione dell'ossigeno e purificazione del syngas mediante processi catalitici

I calcoli del modello sopra sviluppato si riferiscono alle condizioni operative riportate in Tabella 2, alla geometria del modulo ITM per il trasferimento di ossigeno in Figura 3 ed al sistema di pulizia a caldo del syngas mediante elementi filtranti catalitici le cui specifiche sono riportate in Tabella 7. I risultati della simulazione per il modello di gassificazione integrato con il sistema ITM e candele catalitiche nel *freeboard* sono riportati in Tabella 8. Un aspetto molto interessante nel caso di gassificazione con ossigeno è rappresentato dall'aumento dell'efficienza globale correlato al ridotto contenuto di anidride carbonica in esso presente.

Tabella 8. Risultati della simulazione di calcolo per un gassificatore di biomassa con vapore integrato con sistema ITM e purificazione a caldo del syngas.

Coefficienti stechiometrici in Eq. (1a):	
Carbonio, y_1	0.22
Anidride carbonica, y_2	0.058
Vapore, y_3	1.38
Monossido di carbonio, y_4	0.57
Naftalene, y_5	0.0017
Metano, α	0.135
Conversione <i>char</i> (steam gasification), $\bar{\chi}_1$	0.86
Conversione metano (steam reforming), χ_2	0.8
Conversione <i>tar</i> (steam reforming), χ_T	0.99
<i>Tar</i> totale [g/Nm ³ _{dry}]	0.05
Temperatura letto, T_B [°C]	860
Residuo <i>char</i> [g/kg _{daf}]	14.2
Resa syngas, Nm ³ gas secco/kg _{daf}	1.69
Composizione Syngas (vol% gas secco)	
H ₂	47.8
CO ₂	21.9
CO	28.8
CH ₄	1.5
Gas (secco, privo di N ₂) LHV, MJ/Nm ³	9.2
Rendimento di gas freddo, η_{CG} %	92
ER	0.24

Le Figure 12-15 mostrano nel dettaglio i risultati dei parametri caratterizzanti il modello della purificazione a caldo del syngas all'interno del gassificatore.

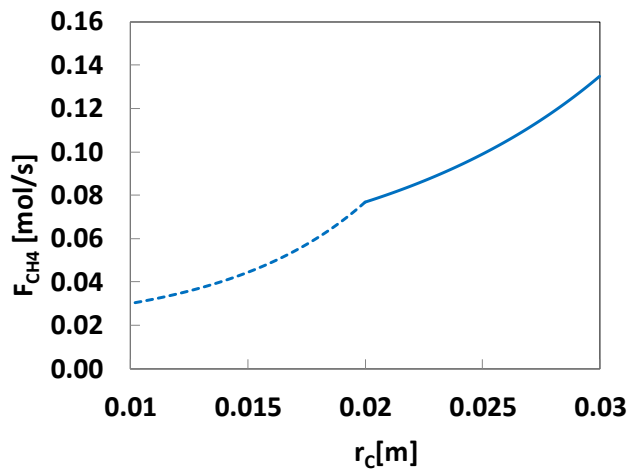


Figura 12: Profilo della portata molare di metano in funzione della distanza radiale dalla superficie esterna della candela catalitica ($d_{out}=60$ mm). Andamento in presenza dei due strati catalitici in serie (*foam* catalitico: linea tratteggiata).

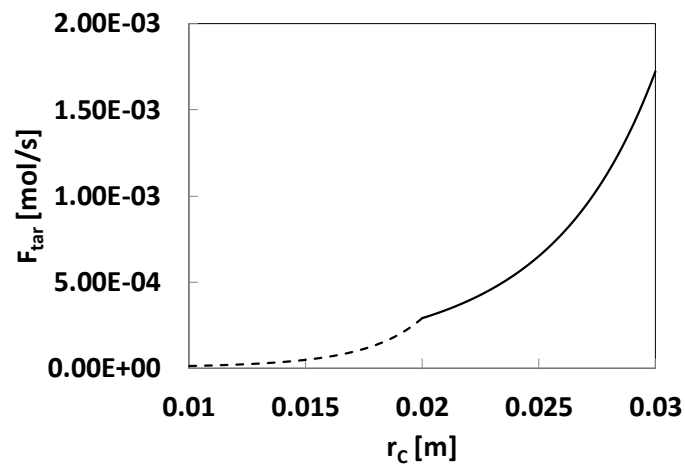


Figura 13: : Profilo della portata molare di *tar* in funzione della distanza radiale dalla superficie esterna della candela catalitica ($d_{out}=60$ mm). Andamento in presenza dei due strati catalitici in serie (*foam* catalitico: linea tratteggiata).

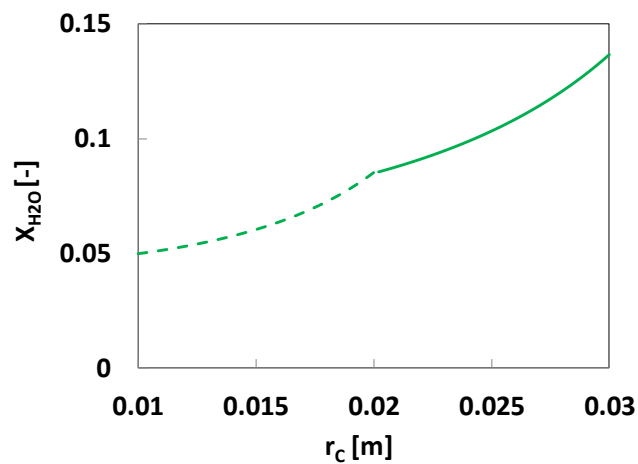


Figura 14: Profilo della conversione globale dell'acqua in funzione della distanza radiale dalla superficie esterna della candela catalitica ($d_{out}=60$ mm).

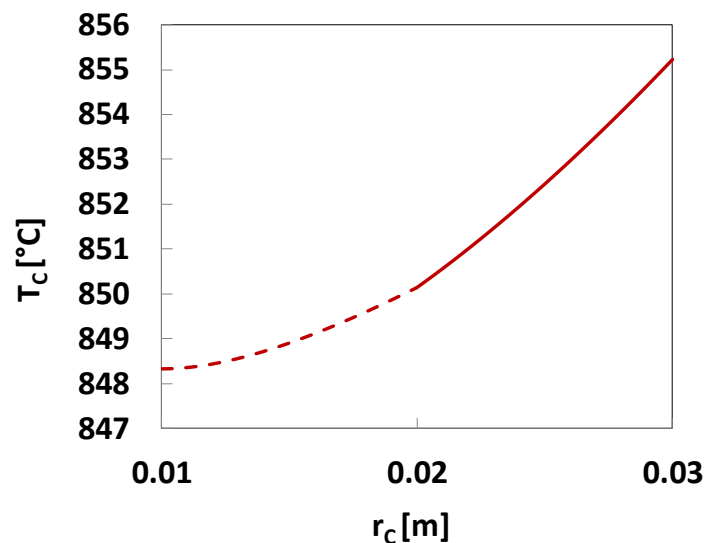


Figura 15: Profilo della temperatura all'interno della candela catalitica per effetto delle reazioni endotermiche di *steam reforming* del metano e *tar* in funzione della distanza radiale dalla superficie esterna della candela catalitica ($d_{out}=60$ mm).

L'effetto positivo della presenza di *foam* catalitico (linea tratteggiata) sullo *steam reforming* del metano è ben evidente in Figura 12 con una riduzione dell'idrocarburo leggero di circa l'80 %. La pendenza della funzione varia in relazione alla differente porosità dei due strati catalitici in serie, i cui valori sono riportati in Tabella 2.

L'importante riduzione catalitica del *tar* è mostrata in Figura 13, con una conversione del 99% in presenza dell'elemento filtrante catalitico nel *freeboard* del gassificatore. La Figura 14 mostra il profilo della conversione globale dell'acqua nei due strati catalitici in seguito alla reazione di *water-gas shift*. Infine, il profilo di temperatura in seguito alle reazioni endotermiche di *reforming* catalitico del metano e del *tar*: una riduzione di circa 7 °C è riportata in Figura 15.

5 Conclusioni

La presente attività di ricerca affronta l'importante tematica del trasporto efficiente di ossigeno in letti fluidizzati, per unità di piccola e media taglia, al fine di ottenere un gas di sintesi privo di azoto e senza la necessità di impiegare i complessi sistemi a doppio letto fluido.

A tale scopo si studia l'applicazione di membrane a trasporto ionico per separare ossigeno dall'aria ed alimentarlo al gassificatore con una portata sufficiente tale da fornire l'energia richiesta dal processo auto termico di gassificazione dove il *char* brucia con l'ossigeno permeato attraverso la membrana ceramica.

Un modello di gassificazione con vapore è stato sviluppato per definire le principali condizioni operative che entrano in gioco nel processo di permeazione. Al fine di validare i risultati di simulazione, è stato effettuato un confronto con i dati sperimentali.

Alla temperatura del gassificatore, si prevedono soddisfacenti flussi di permeazione dell'ossigeno, sufficienti ad accogliere il modulo membrana all'interno del gassificatore. L'effetto dell'aumento di temperatura in seguito alla reazione di combustione del *char* in prossimità della superficie della membrana indica che il conseguente aumento della permeabilità è sostanziale.

I risultati di simulazione condotti in questo studio indicano che lo stato dell'arte sul processo di separazione dell'ossigeno mediante membrane a trasporto ionico può essere integrato in letti fluidizzati ed assicurare il loro comportamento autotermico. Questi studi sono di notevole interesse per unità di gassificazione di piccola e media taglia operanti a pressione ambiente e con una produzione di *syngas* ad elevato potere calorifico senza la necessità di comprimere il flusso d'aria e quindi rendere l'impianto complesso nel progetto e dal punto di vista operativo.

Infine, è stato studiato un nuovo concetto di filtrazione di gas caldo integrato nel *freeboard* del gassificatore in grado di ridurre il contenuto di *tar* nel gas, massimizzare la resa di idrogeno e la produzione

di *syngas*. Il risultato finale è una notevole intensificazione dell'intero processo di gassificazione con una buona efficienza energetica.

6 Riferimenti bibliografici

1. S. Heidenreich, P.U. Foscolo, "New concepts in biomass gasification", Prog. Energy Combust. Sci. (2014) pp. 1–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002>.
2. S. Heidenreich, M. Nacken, P.U. Foscolo, S. Rapagnà, "Gasification apparatus and method for generating syngas from gasifiable feedstock materials", United States Patent No. US 8,562,701 B2 – Date of Patent Oct. 22, 2013.
3. T. Antonini, K. Gallucci, P.U. Foscolo, "A biomass gasifier including an ionic transport membrane system for oxygen transfer", Chem. Eng. Trans., 37 (2014), pp. 91–96.
4. S. Rapagnà, K. Gallucci, M. Di Marcello, M. Matt, M. Nacken, S. Heidenreich, P.U. Foscolo, "Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier", Bioresour. Technol., 101 (2010), pp. 7134–7141.
5. S.J. Xu, W.J. Thomson, "Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes", Chem. Eng. Sci., 54 (1999), pp. 3839–3850.
6. Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, "Oxygen permeation through perovskite-type oxides", Chem. Lett., (1985), pp. 1743–1746.
7. Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, "Mixed ionic-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d} perovskite-type oxides", Mater. Res. Bull., 23 (1988) pp. 51–58.
8. J. Hong, P. Kirchen, A.F. Ghoniem, "Numerical simulation of ion transport membrane reactors: oxygen permeation and transport and fuel conversion", J. Membr. Sci., 407–408 (2012), pp. 71–85.
9. VITO (Vision on technology), Catalogue Materials Technology, www.vito.be.
10. V. Anzoletti, MSc Dissertation in Chemical Engineering, University of L'Aquila, Italy, (2014).
11. J. Hong, P. Kirchen, A.F. Ghoniem, "Interactions between oxygen permeation and homogeneous-phase fuel conversion on the sweep side of an ion transport membrane", J. Membr. Sci., 428 (2013), pp. 309–322.
12. N. Jand, V. Brandani, P.U. Foscolo, "Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes", Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006), pp. 834–843.
13. M. Detournay, M. Hemati, R. Andreux, "Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles: comparison between experimental results and thermodynamic equilibrium predictions", Powder Technol., 208 (2011), pp. 558–567.
14. M.P. Arnavat, J.C. Bruno, A. Coronas, "Modified thermodynamic equilibrium model for biomass gasification: a study of the influence of operating conditions", Energy Fuels, 26 (2012), pp. 1385–1394.
15. A. Fourcalt, F. Marias, U. Michon, "Modelling of thermal removal of tars in a high temperature stage fed by a plasma torch", Biomass Bioenergy, 34 (2010), pp. 1363–1374.
16. A. Di Carlo, D. Borello, E. Bocci, "Process simulation of a hybrid SOFC/mGT and enriched air/steam fluidized bed gasifier power plant", Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013), pp. 5857–5874.
17. P. Basu, Combustion and Gasification in Fluidized Beds, 1st ed., Taylor & Francis Group, London, (2006)
18. J.R. Arthur, "Reaction between Carbon and Oxygen", Trans. Faraday Soc., 47 (1950), pp. 164–178.

19. T. Kojima, P. Assavadakorn, T. Furusawa, "Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed", *Fuel Process. Technol.*, 36 (1993), pp. 201-207
20. A. Jess, H. Depner, "Kinetics of nickel-catalyzed purification of tarry fuel gases from gasification and pyrolysis of solid fuels", *Fuel* 78 (1999), pp. 1369–1377.
21. H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice Hall Inc., New Jersey, (1992).
22. M.R. Cesário, B.S. Barros, Y. Zimmermann, C. Courson, D.M.A. Melo, A. Kiennemann, "CO₂ sorption enhanced steam reforming of methane using Ni/CaO•Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalysts", *Adv. Chem. Lett.*, 1 (2014), pp. 1-8
23. S.R.A. Kersten, W. Prins, A. van der Drift, W.P.M. van Swaaij, "Experimental Fact-Finding in CFB Biomass Gasification for ECN's 500 kWth Pilot Plant", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003), pp. 6755-6764
24. 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 Fuels*, 23 (2009), pp. 3804-3809.
25. R.E. Treybal, *Mass transfer operations*, McGraw Hill, Niri, 2003.
26. X. Tan, K. Li, "Modeling of air Separation in a LSCF hollow-fiber membrane module", *AIChE J.*, 48 (2002), pp. 1469-1477.
27. T. Kashiwagi, H. Nambu, "Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper", *Combust. Flame*, 88 (1992), pp. 345-368.
28. C.D. Blasi, "Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers", *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), pp. 2931-2944.
29. J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw Hill, Japan, (1981).
30. E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, "A new method for the prediction of binary gas-phase diffusion coefficients", *Ind. Eng. Chem.*, 58 (1966), pp. 19-27.
31. L.R. Glicksman, *Heat transfer in fluidized bed combustors*, in: P. Basu (Ed.), *Fluidized bed boilers: design and application*, Pergamon Press, Toronto, 1984, 63-100.
32. D.Q. Kern, *Process Heat Transfer*, McGraw Hill, New Delhi, 1971
33. J.C. Chen, K.L. Chen, "Analysis of simultaneous radiative and conductive heat transfer in fluidized beds", *Chem. Eng. Commun.*, 9 (1981), pp. 255-271.
34. D.J. Gunn, "Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised bed", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 21 (1978), pp. 467-476.
35. N. Jand, P.U. Foscolo, "Decomposition of wood particles in fluidized beds", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), pp. 5079–5089.
36. Z. Abu El-Rub, E.A. Bremer, G. Brem, "Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004), pp. 6911–6919.
37. S. Rapagnà, K. Gallucci, M. Di Marcello, M. Matt, M. Nacken, S. Heidenreich, P.U. Foscolo, "Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier", *Bioresource Technology*, 101 (2010), pp. 7123-7130
38. S. Heidenreich, "Hot gas filtration – A review", *Fuel* 104, (2013) 83-94.
39. M. Nacken, G.V. Baronb, S. Heidenreich, S. Rapagnà, A. D'Orazio, Katia G., J.F.M. Denayer, P.U. Foscolo, "New DeTar catalytic filter with integrated catalytic ceramic foam: Catalytic activity under model and real bio syngas conditions", *Fuel Processing Technology* 134 (2015) 98-106.

40. F.G. Labiano, J. Adánez, P. Gayán, L. F. de Diego, A. Abad, “Kinetic model of reactions in catalytic filter candle”, UNIQUE Project, FP7-ENERGY-2007-1-RTD No. 211517.

7 Abbreviazioni ed acronimi

<i>ER</i>	<i>Equivalent Ratio</i>
<i>ITM</i>	<i>Ion Transport Membrane</i>
<i>MIEC</i>	Mixed Ionic-Electronic Conducting Membrane
<i>PSA</i>	Pressure Swing Adsorption
<i>PVSA</i>	Pressure Vacuum Swing Adsorption
<i>SB</i>	Steam to Biomass ratio
<i>WGS</i>	Water Gas Shift
<i>a</i>	rapporto atomi di idrogeno/carbonio nella biomassa
<i>a_c</i>	superficie particella di <i>char</i> per unità di volume del letto [m ² /m ³]
<i>A_m</i>	superficie di permeazione ITM riferita al suo diametro medio [mm ²]
<i>b</i>	rapporto atomi di ossigeno/carbonio nella biomassa
<i>B_i</i>	numero di Biot [-]
<i>C_{O₂}</i>	concentrazione molare di O ₂ [mol/m ³]
<i>c_p</i>	calore specifico [J/mol/K]
<i>C_V</i>	concentrazione molare vacanze O ₂ [mol/m ³]
<i>C_{Tar}</i>	concentrazione molare del tar [mol/m ³]
<i>D_{O₂}</i>	coefficiente di diffusione O ₂ [m ² /s]
<i>d_{i,io,o,m}</i>	diametro caratteristico del modulo ITM [mm]
<i>D_V</i>	coefficiente di diffusione di bulk delle vacanze dell'ossigeno [cm ² /s]
<i>H</i>	entalpia [J]
<i>h_g</i>	coefficiente di trasferimento di calore [W/m ² /K]
<i>J_{O₂}</i>	flusso di permeazione O ₂ [μmol/cm ² /s]
<i>k, k_O</i>	costanti cinetiche [1/s]
<i>k_c, k_g</i>	coefficienti di trasferimento di materia [m/s]
<i>K_{eq,WGS}</i>	costante di equilibrio termodinamico WGS [-]
<i>k_f</i>	costante cinetica della reazione diretta [cm/atm ^{0.5} /s]
<i>k_r</i>	costante cinetica della reazione inversa [mol/cm ² /s]
<i>k_t</i>	conduttività termica [W/m/°C]
<i>K_T</i>	coefficiente di adsorbimento nell'Eq. (7a) [m ³ /mol]
<i>L</i>	lunghezza modulo ITM [mm]
<i>M</i>	peso molecolare [g/mol]
<i>n_{O₂}</i>	portata molare O ₂ lato retentato [μmol/s]
<i>P_{O₂}</i>	pressione parziale O ₂ [atm]
<i>Q</i>	portata volumetrica in ingresso [m ³ /s]
<i>R</i>	costante universale dei gas [-]
<i>Re</i>	numero di Reynolds [-]
<i>r</i>	coordinata radiale [m]
<i>r_{out,in}</i>	raggio esterno/interno candela catalitica [m]

r_c	velocità di combustione del <i>char</i> [mol/m ³ /s]
Sc	numero di Schmidt [-]
t	spessore membrana [mm]
T_B, T_w, T_C	temperature del letto, membrana e candela catalitica[°C]
V_{cat}	volume catalizzatore [m ³]
W_h	perdita di calore [J/s]
y_{O_2}	frazione molare di ossigeno [-]
$\gamma_{1,2,3,4,5}$	coefficienti stechiometrici in Eq. (1-1a) [-]
z	coordinata assiale [m]

Lettere greche

α	coefficiente stechiometrico del metano in Eq. (1)
δ	coefficiente stechiometrico di O ₂ in Eq. (33)
ΔH_r	entalpia di reazione [kJ/mol]
ε	grado di vuoto letto fluidizzato [-]
θ	tempo di contatto [s]
λ	entalpia di vaporizzazione [J/mol]
ρ_M	densità molare [mol/m ³]
ϕ_{char}	frazione volumetrica occupata dalle particelle di <i>char</i> [-]
χ_1	conversione del <i>char</i> nella reazione di <i>steam reforming</i> [-]
χ_2	conversione del metano nella reazione di <i>steam reforming</i> [-]
χ_3	conversione del vapore nella reazione di WGS [-]
χ_T	conversione del tar nella reazione di <i>steam reforming</i> [-]

Pedici ed apici

<i>air</i>	lato aria
<i>f</i>	<i>foam</i>
<i>g</i>	fase gassosa
<i>s</i>	fase solida
<i>I</i>	lato retentato
<i>II</i>	lato permeato