

Ricerca di Sistema elettrico



Modellazione e simulazione di un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato in pressione (LA4.3)

Alessandro Antonio Papa, Andrea Di Carlo



Modellazione e simulazione di un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato in pressione.

A. A. Papa, A. Di Carlo (Università degli studi dell'Aquila)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali*

Linea di attività: *LA 4.3*

Responsabile del Progetto: Miriam, Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Maria Luisa, Grilli, ENEA

Responsabile Linea di Attività: UNIVAQ

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Analisi dell'effetto della pressione sulla composizione del syngas	10
7.2	Test sperimentali per lo sviluppo del modello CPFDP	11
7.2.1	Test di devolatilizzazione.....	11
7.2.2	Test di gassificazione	12
7.3	Modello CPFDP: taratura e validazione a p= 1bar	13
7.4	Modello CPFDP del reattore in pressione	17
7.5	Modello freddo	21
7.6	Conclusioni	22
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	25
9	Pubblicazioni scientifiche.....	26
10	Eventi di disseminazione	27

Indice delle figure

Figura 1 – Effetto della temperatura e della pressione sulla composizione del syngas da gassificazione con cattura della CO ₂ integrata (Risultati di simulazioni termodinamiche effettuate con il software Aspen Plus®)	10
Figura 2 – Impianto sperimentale da laboratorio per lo studio del processo di devolatilizzazione	11
Figura 3 – Impianto sperimentale da laboratorio per lo studio del processo di gassificazione	12
Figura 4 – 3D model del reattore di gassificazione. Condizioni iniziali e al contorno della simulazione.	13
Figura 5 – Confronto tra i dati sperimentali del Test #1 e i risultati della simulazione ottimizzati modificando le cinetiche.	16
Figura 6 – Validazione del modello. Confronto fra i dati sperimentali del Test #2 ed i risultati della simulazione nelle stesse condizioni.	16
Figura 7 – Modello 3D del reattore di gassificazione/carbonatazione in pressione. Condizioni iniziali e al contorno della simulazione.	17
Figura 8 – Confronto tra i risultati delle simulazioni a S/B = 1, con pressione operativa pari a 1 bar (Sin #2) e 10 bar (Sim #3).	18
Figura 9 – Schema del processo sviluppato in ambiente Aspen Plus	19
Figura 10 – Modello 3D del reattore di gassificazione/carbonatazione completo dei rami per il ricircolo del letto.....	20
Figura 11 – Risultati della simulazione per lo studio della stabilità operativa in termini di composizione del syngas umido (a) e secco (b) a lungo termine (20 min).....	21

Indice delle tabelle

Tabella 1 – Caratterizzazione dei gusci di mandorla	11
Tabella 2 – Condizioni operative dei test di gassificazione migliorata con cattura della CO ₂ in situ.	12
Tabella 3 – Reazioni implementate nel modello CPFD sviluppato con il software Barracuda VR® e relativi riferimenti bibliografici per le cinetiche considerate (riportate in Tabella 4)	14
Tabella 4 – Cinetiche delle reazioni considerate nel modello e relativi parametri cinetici.	15

1 Risultati attesi

Progettazione di un gassificatore in pressione per la produzione di H₂ da biomasse residuali. In particolare, saranno sviluppate simulazioni Euleriane-Lagrangiane con il fine di accoppiare il reattore di gassificazione/carbonatazione sviluppato nella Fase 1, con il reattore di combustione/calcinazione sviluppato in attività/progetti precedenti.

Saranno quindi simulate differenti condizioni di flusso e differenti geometrie e volumi dei serbatoi con il fine di valutare le condizioni operative ottimali per garantire il corretto ricircolo di materiale solido fra i due reattori. Infatti, per poter assicurare un processo complessivamente autotermico, sarà necessario un adeguato trasferimento di materia (CaO per le fasi di carbonatazione) e di calore fra i due reattori.

Contemporaneamente sarà fondamentale verificare, sempre tramite tali simulazioni, che non avvengano eccessivi trafileamenti di gas tra i due reattori.

I risultati dei modelli numerici verranno corroborati da modelli freddi del sistema gassificatore/calcinatore. In tale modello freddo, non avverranno le reazioni chimiche, ma si riprodurranno fedelmente i regimi fluidodinamici che si instaurano all'interno del sistema in fase di progettazione e che regolano la fluidizzazione. Il modello freddo sarà quindi costruito secondo criteri di similitudine dinamica che rendano le analisi sperimentali effettuate su di esso riportabili al sistema reale. La modellizzazione sarà realizzata mediante quattro grandezze adimensionali che dovranno risultare uguali tra il modello reale (prototipo in via di realizzazione) e il modello freddo da laboratorio.

Tali numeri adimensionali sono il numero di lunghezza (Le), il numero di Archimede (Ar), il numero di densità (De) e il numero di flusso (Fl). In questo modo sarà possibile realizzare un sistema in plexiglass (che usa aria a T ambiente) che ha dimensioni dell'ordine di $\frac{1}{4}$ rispetto quelle del prototipo. Grazie a tale sistema saranno verificate le scelte geometriche effettuate tramite la progettazione di massima e saranno validate e verificate le analisi CFD.

Tali risultati verranno riportati nei seguenti milestone:

- Simulazioni del gassificatore in pressione per la produzione di H₂ da biomasse con integrata cattura di CO₂;
- Progettazione preliminare del circuito di connessione gassificatore/carbonatore combustore/calcinatore;
- Progettazione di un modello freddo per la validazione sperimentali di modelli a doppio letto fluido.

I risultati finali verranno presentati al mese 36 nell'unico rapporto tecnico: "Modellazione e simulazione di un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato in pressione".

2 Risultati ottenuti

Simulazioni del gassificatore in pressione per la produzione di H₂ da biomasse con integrata cattura di CO₂.

Analisi preliminare del circuito di connessione tra i reattori di gassificazione e combustione.

Progettazione del modello freddo del gassificatore.

3 Prodotti attesi

Il progetto non prevedeva la realizzazione di prodotti hardware/software.

4 Prodotti sviluppati

Il progetto non prevedeva la realizzazione di prodotti hardware/software.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono stati scostamenti rispetto alle attività previste dal progetto.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività hanno riguardato lo sviluppo con il software Barracuda VR® del modello CPFD di un gassificatore in pressione ($p=10$ bar), da accoppiare a un calcinatore operante a 1 bar in un sistema a doppio letto fluidizzato.

Il modello, con cinetiche calibrate con dati sperimentali ottenuti a $p=1$ bar, risulta accurato ed è stato validato. Inoltre, le simulazioni a 10 bar hanno fornito risultati coerenti con la letteratura, confermando la robustezza e l'affidabilità del modello.

Le simulazioni in pressione sono state ulteriormente sviluppate includendo i rami dedicati alla circolazione del letto tra i due reattori. Sono stati studiati e validati sia la stabilità operativa del gassificatore sia l'efficacia del sistema di circolazione del materiale per garantire il funzionamento stabile e continuo del sistema.

Inoltre, è stato progettato il modello freddo del gassificatore.

I modelli sviluppati saranno la base per le successive fasi di progettazione e implementazione del gassificatore.

7 Dettaglio delle attività svolte

Questo rapporto mostra i risultati principali ottenuti per lo sviluppo del modello CPFD di un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato in pressione. Le attività hanno riguardato:

- (i) Test di devolatilizzazione e SEG su reattori a scala di laboratorio operanti a pressione atmosferica
- (ii) Simulazione con software CPFD (Computational Particle Fluid Dynamics) del processo SEG a pressione atmosferica con tuning delle cinetiche a partire dai dati sperimentali
- (iii) Scelta della pressione operativa del reattore di gassificazione
- (iv) Scelta e ottimizzazione della geometria del carbonatatore mediante simulazioni CPFD.

7.1 Analisi dell'effetto della pressione sulla composizione del syngas

Al fine di valutare l'effetto della pressione è stata condotta un'analisi all'equilibrio termodinamico utilizzando il software Aspen Plus® i cui risultati sono riportati in Figura 2.

L'aumento della pressione operativa consente di ridurre l'effetto della temperatura sulla reazione di carbonatazione. Infatti, nelle simulazioni effettuate a 650 e 700°C si osserva che, all'aumento della pressione, si ottengono composizioni sempre più simili tra loro con elevato contenuto di idrogeno e CO e CO₂ trascurabili. L'effetto dell'ulteriore aumento della temperatura a 750°C, invece, non viene compensato dalla pressione nell'intervallo investigato. Inoltre, pressioni troppo elevate favoriscono la produzione di metano attraverso la reazione di metanazione.

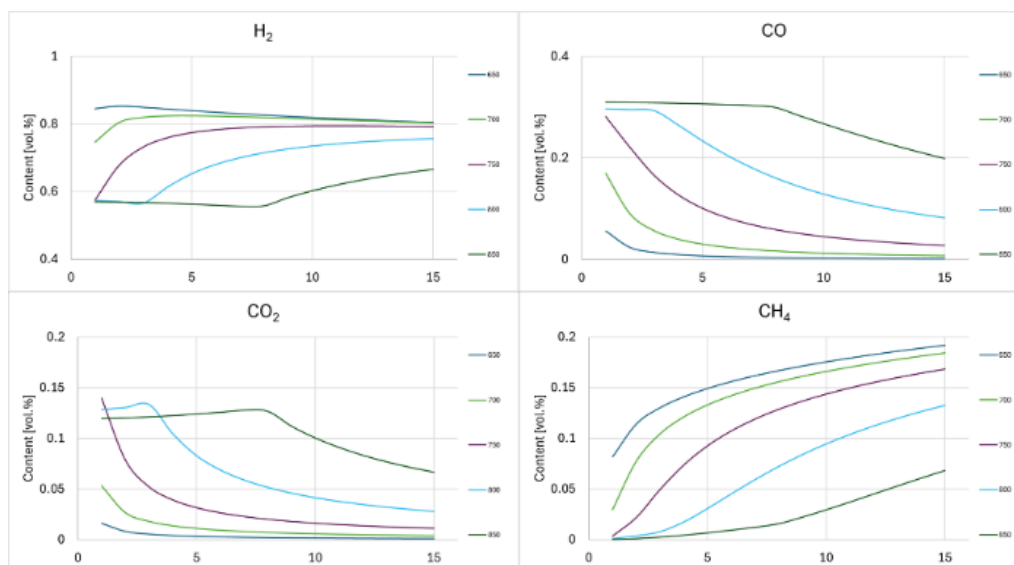


Figura 1 - Effetto della temperatura e della pressione sulla composizione del syngas da gassificazione con cattura della CO₂ integrata (Risultati di simulazioni termodinamiche effettuate con il software Aspen Plus®)

In particolare, è interessante notare che l'aumento di pressione, consentendo di lavorare a temperature maggiori senza limitare la reazione di carbonatazione, consentirebbe di ottenere una maggior conversione di char e tar.

A valle dell'analisi di sensitività condotta, si è scelto come valore di compromesso, la pressione di 10 bar, che, come mostrato in Figura 2 consentirebbe, teoricamente, di ottenere un syngas con contenuto di idrogeno superiore all'80%, sia a 650°C che a 700°C, con contenuto di CO₂ inferiore al 2%.

7.2 Test sperimentali per lo sviluppo del modello CPFD

La simulazione con software di fluidodinamica computazionale rappresenta un valido strumento per riprodurre i complessi fenomeni che si verificano in reattori di gassificazione a letto fluidizzato consentendo di prendere in considerazione anche le reazioni chimiche coinvolte [1], [2], [3], [4], [5]. Tuttavia, l'ottenimento di risultati affidabili richiede che siano utilizzate cinetiche di processo per la simulazione della decomposizione termica della biomassa (devolatilizzazione) e delle reazioni di gassificazione [6], [7].

Per tali ragioni, le attività iniziali hanno riguardato test sperimentali di devolatilizzazione e gassificazione effettuati con impianti a scala di laboratorio utilizzando gusci di mandorla, opportunamente caratterizzati con proximate e ultimate analysis (Tabella 1).

Tabella 1 - Caratterizzazione dei gusci di mandorla

Proximate analysis	wt. %_dry	Ultimate analysis	(wt. %_dry-ash free)
Moisture	7.69	C	49.90
Volatile matter	70.62	H	6.30
Fixed Carbon	20.21	N	0.51
Ash	1.48	S	0.02
		O	43.27

7.2.1 Test di devolatilizzazione

L'impianto sperimentale (Figura 2) è costituito da un reattore a letto fluidizzato.

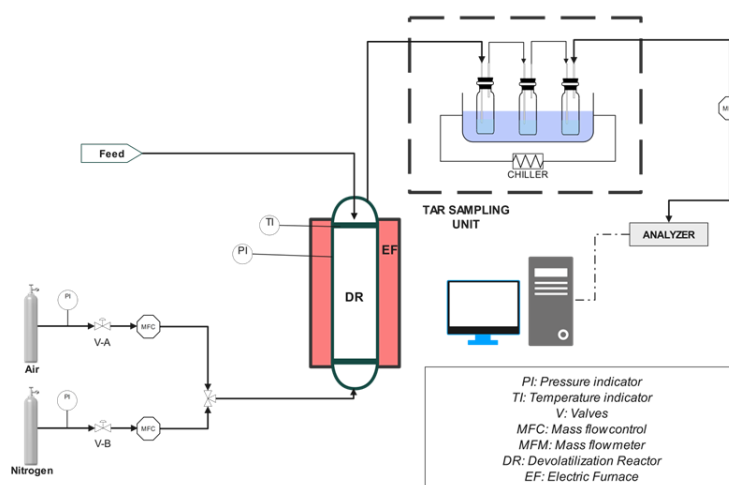


Figura 2 - Impianto sperimentale da laboratorio per lo studio del processo di devolatilizzazione

La biomassa è alimentata dall'alto attraverso un sistema a doppia valvola e cade direttamente all'interno del letto. In questo modo il riscaldamento avviene molto velocemente e, date le dimensioni contenute ($d_{3,2}^{GUSCI} = 3\text{mm}$), essiccamento e devolatilizzazione possono considerarsi simultanei. Il processo è stato modellato utilizzando una cinetica del primo ordine, ricavando i parametri dell'espressione cinetica attraverso test con alimentazione batch della biomassa e misura del tempo di devolatilizzazione. N_2 e aria sono utilizzati, rispettivamente nella fase di devolatilizzazione in quella di combustione, come agenti fluidizzanti con portata controllata attraverso mass flow meter (MFC in Figura 3).

Durante il processo, i principali costituenti della biomassa (cellulosa, emicellulosa e lignina) si decompongono termicamente producendo progressivamente volatili con la formazione di specie gassose permanenti (CO , CO_2 , CH_4 , H_2), idrocarburi leggeri (non condensabili) (C_nH_m), specie condensabili che includono composti aromatici e acqua, e materiale solido ricco di

carbonio (char). La determinazione dei prodotti avviene con test in semi-continuo. La misura di portata e composizione dei gas durante la fase di devolatilizzazione della biomassa e quella di combustione del char residuo, consente di ottenere la distribuzione dei prodotti.

La procedura operativa completa è descritta in dettaglio nel lavoro di Vitale et al. [8].

7.2.2 Test di gassificazione

L'impianto di gassificazione (Figura 3) è composto da

- reattore a letto fluidizzato (ID = 0.1 m e h= 0.85 m).
- sistema di acquisizione e controllo di temperature e portate.
- sistema di stoccaggio e alimentazione della biomassa.
- una serie di condensatori per il raffreddamento del syngas.
- unità di campionamento dei tar.

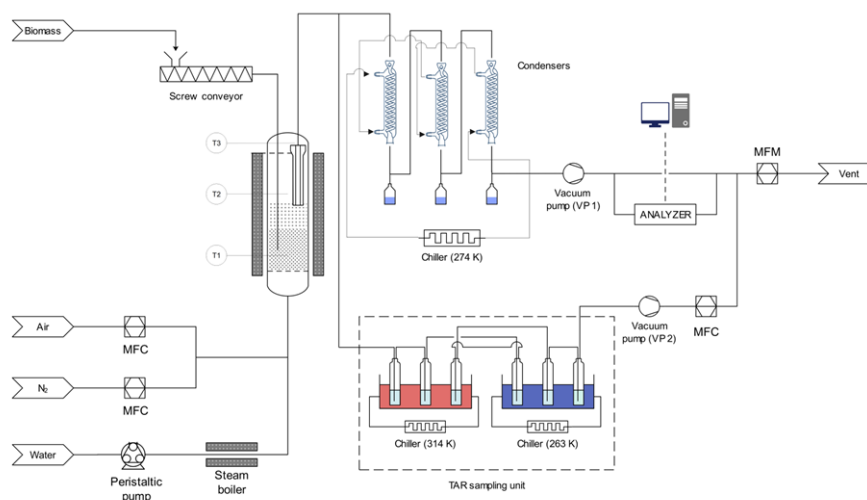


Figura 3 - Impianto sperimentale da laboratorio per lo studio del processo di gassificazione

Le condizioni operative ed i risultati principali dei test sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2 - Condizioni operative dei test di gassificazione migliorata con cattura della CO₂ in situ.

Test	#1	#2
Portata di biomassa (g/min)	10.6	10.6
Composizione letto (wt. %)	50 % Dolomite 50 % Olivina	50 % Dolomite 50 % Olivina
Temperatura test (°C)	670	670
Rapporto vapore/biomassa (wt. %)	0.5	1
Portata biomassa (g/min)	5.4	5.4
Durata campionamento tar (min)	30	30
Resa di gas (Nm ³ /kg)	0.80	0.76
Resa di char (g/gC_Biomassa)	36.0	39.6
Contenuto di tar (g/Nm ³)	11.6	9.5
Conversione dell'acqua (wt. %)	29.5 %	40.8 %
H ₂ (vol. % _{Dry_N2free})	78.8 %	70.2 %
CO ₂ (vol. % _{Dry_N2free})	3.8 %	7.0 %
CO (vol. % _{Dry_N2free})	5.6 %	2.3 %
CH ₄ (vol. % _{Dry_N2free})	8.9 %	8.1 %
C _n H _m (vol. % _{Dry_N2free})	2.9 %	3.2 %

7.3 Modello CPFD: taratura e validazione a $p=1\text{ bar}$

La Figura 4 mostra il modello 3D del reattore di gassificazione descritto in precedenza. Le simulazioni sono state sviluppate utilizzando il software Barracuda VR®.

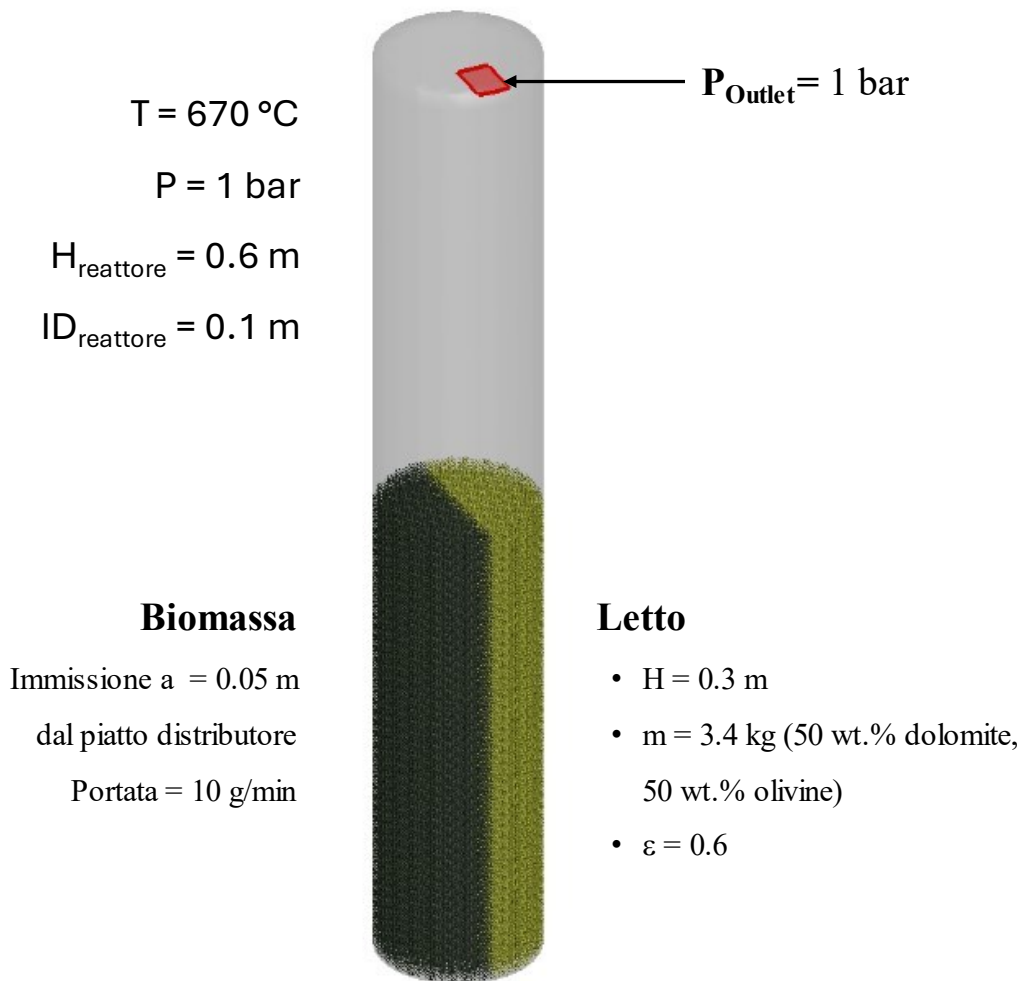


Figura 4 - 3D model del reattore di gassificazione. Condizioni iniziali e al contorno della simulazione.

Le principali ipotesi del modello sono:

- Le ceneri sono considerate inerti
- Condizioni isotermitiche
- Composti aromatici raggruppati in: benzene, toluene e naftalene.

In Tabella 3 sono riportate le reazioni implementate nel modello CPFD.

R0 e R1 rappresentano il bilancio di materia durante la fase di devolatilizzazione con i coefficienti α_i e la distribuzione dei prodotti volatili ottenuti sulla base dei risultati sperimentali nella Sezione 7.2.1; R15 è la reazione di adsorbimento della CO_2 , mentre tutte le altre fanno riferimento al processo di gassificazione.

Tabella 3 – Reazioni implementate nel modello CPFD sviluppato con il software Barracuda VR® e relativi riferimenti bibliografici per le cinetiche considerate (riportate in Tabella 4)

R0	$Biomass \rightarrow \alpha_1 Volatiles + \alpha_2 Char + \alpha_3 Ash$	$(\sum \alpha_i = 1)$	
R1	$Volatiles \rightarrow Permanent\ gas + Light\ hydrocarbon + Tar + Moisture + Pyrolytic\ water$		
R2	$C(s) + H_2O \rightarrow CO + H_2$		[9], [10]
R3	$C(s) + CO_2 \rightarrow 2CO$		[10], [11]
R4f	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$		[12]
R4r	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$		[12]
R5	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$		[12]
R6f	$0.5 C(s) + H_2 \rightarrow 0.5CH_4$		[13]
R6r	$0.5CH_4 \rightarrow 0.5 C(s) + H_2$		[13]
R7	$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$		[14]
R8	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2$		[14]
R9	$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$		[14]
R10	$C_6H_6O + 5H_2O \rightarrow 6CO + 8H_2$		[15]
R11	$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 7CO + 11H_2$		[15]
R12	$C_{10}H_8 + 10H_2O \rightarrow 10CO + 14H_2$		[15]
R13	$C_6H_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO + 9H_2$		[15]
R14	$C_6H_6 + H_2O \rightarrow 3C + 2CH_4 + CO$		[13]
R15	$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$		[16]

In Tabella 4 sono riportate le cinetiche di reazione utilizzate ed i relativi parametri cinetici ricavati a valle del processo di tuning. Tale procedura ha previsto la modifica dei parametri cinetici con un approccio "trial and error": il valore dei fattori pre-esponenziale è stato modificato iterativamente fino ad ottenere risultati comparabili con il Test #1. Il risultato della fase di tuning è mostrato nella Figura 6.

Il confronto tra la resa, la composizione del syngas e il contenuto di tar, riportato in Figura 5, conferma l'accuratezza del modello nel descrivere il processo. Le differenze tra i risultati simulati e i dati sperimentali sono inferiori al 10%, ad eccezione delle concentrazioni di CO e CO₂. In particolare, il contenuto di CO₂ è sovrastimato nella simulazione, con un valore pari al 7.3% rispetto al 3.8% ottenuto sperimentalmente. Nonostante questa discrepanza, il modello prevede con sufficiente accuratezza la resa totale di gas, la produzione di idrogeno e la sua concentrazione.

Tabella 4 – Cinetiche delle reazioni considerate nel modello e relativi parametri cinetici.

R0-R1	$\frac{dm_i}{dt} = -1.1529 \exp\left(-\frac{27438}{RT}\right) \cdot m_i$
	$r_2 = \frac{k_{w1}[H_2O]}{1+(k_{w1}/k_{w3})[H_2O]+(k_{w2}/k_{w3})[H_2]}$
R2	$k_{w1} = 1336 \exp(24500/T)$
	$k_{w2} = 0.00785 \exp(6530/T)$
	$k_{w3} = 1.64 \cdot 10^9 \exp(29200/T)$
	$r_3 = \frac{k_{c1}[CO_2]}{1+(k_{c1}/k_{c3})[CO_2]+(k_{c2}/k_{c3})[CO]}$
R3	$k_{w1} = 1350 \exp(-22600/T)$
	$k_{w2} = 0.0378 \exp(-10600/T)$
	$k_{w3} = 8.83 \cdot 10^7 \exp(-27100/T)$
R4f	$r_{4f} = 1395 \exp(-1513/T)[CO][H_2O]$
R4r	$r_{4r} = 78945 \exp(-910/T)[CO_2][H_2]$
R5	$r_5 = 1.3 \cdot 10^{-2} \exp(-4350/T)[CH_4][H_2O]$
R6f	$r_{6f} = 0.01368 m_s T \exp(-8078/T - 7.087)[H_2]$
R6r	$r_{6r} = 0.151 m_s T^{0.5} \exp\left(-\frac{13578}{T} - 0.372\right)[CH_4]^{0.5}$
R7	$r_7 = 0.24 \exp\left(-\frac{2058}{T}\right)[C_2H_4][H_2O]$
R8	$r_8 = 0.24 \exp(-2058/T)[C_2H_6][H_2O]$
R9	$r_9 = 0.24 \exp(-2058/T)[C_3H_8][H_2O]$
R10	$r_{10} = 3.55 \times 10^{12} \exp(-24100/T)[C_6H_6O]$
R11	$r_{11} = 5.8 \times 10^5 \exp(-10000/T)[C_7H_8]$
R12	$r_{12} = 1.2 \times 10^{13} \exp\left(-4.43 \times 10^5/RT\right)[C_{10}H_8]$
	$r_{13} = \frac{k_{1C_6H_6}[C_6H_6]}{1+(k_{2C_6H_6})[H_2]+(k_{3C_6H_6})[H_2O]}$
R13	$k_{1C_6H_6} = 1.58 \cdot 10^{12} \exp(-23700/T)$
	$k_{2C_6H_6} = 4.24 \cdot 10^{-7} \exp(-12600/T)$
	$k_{3C_6H_6} = 6.99 \cdot 10^{-7} \exp(-6520/T)$
	$r_{14} = k_{4C_6H_6} [C_6H_6]^{1/3} [H_2]^{-0.4} [H_2O]^{0.2}$
R14	$k_{4C_6H_6} = 2 \cdot 10^{26} \exp(-53284/T)$
R15	$r_{15} = \frac{N_{CaO}^0 \sigma_{CaO}^0 k_{CBN} (1-X_{CaO})^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{1 + \frac{N_{CaO}^0 k_{CBN}}{2D_{pl}} \delta_{CaO}^0 \sqrt[3]{1-X_{CaO}} \left(1 - 3 \sqrt[3]{\frac{1-X_{CaO}}{1-X_{CaO} + \zeta X_{CaO}}}\right)}$

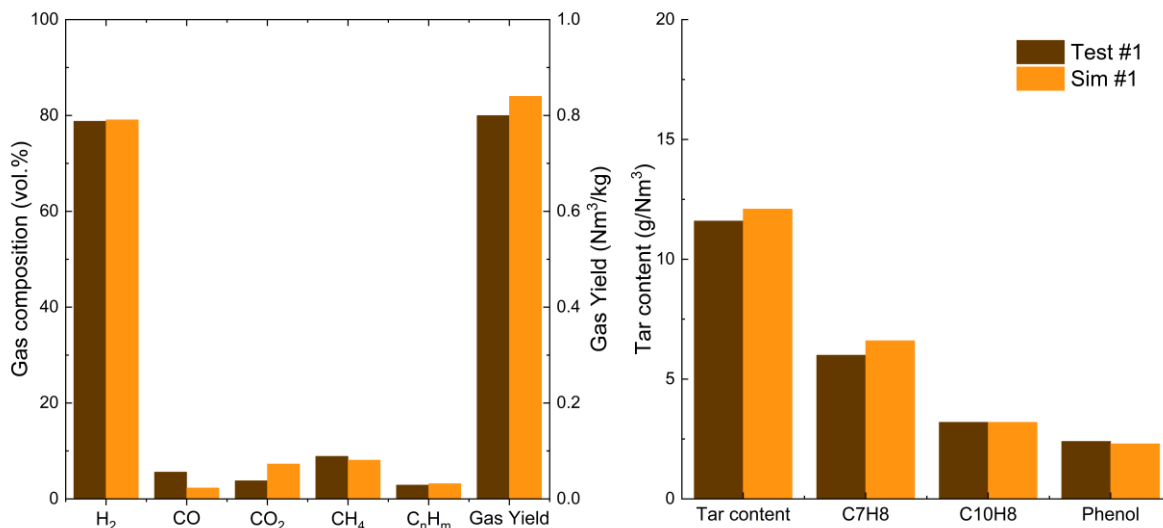


Figura 5 - Confronto tra i dati sperimentali del Test #1 e i risultati della simulazione ottimizzati modificando le cinetiche.

La Figura 6 presenta i risultati della simulazione nelle condizioni operative nel Test #2, utilizzato validare il modello.

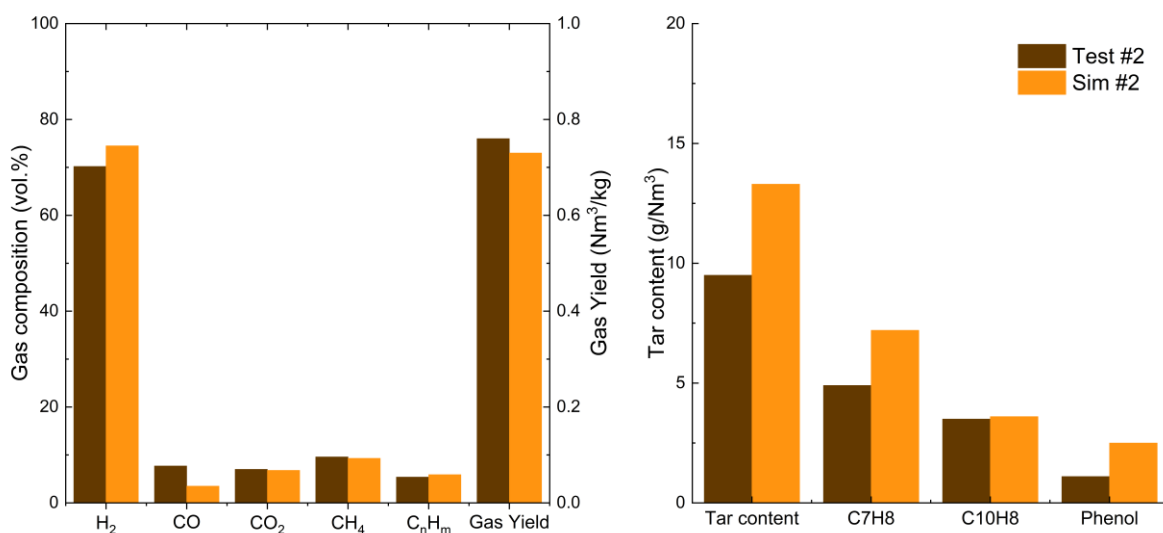


Figura 6 - Validazione del modello. Confronto fra i dati sperimentali del Test #2 ed i risultati della simulazione nelle stesse condizioni.

Il confronto evidenzia la capacità del modello sviluppato di prevedere con buona accuratezza il processo di gassificazione con cattura della CO₂ in situ, anche in condizioni operative diverse da quelle del Test #1.

Le maggiori discrepanze si osservano in relazione al contenuto di tar. Questo è probabilmente dovuto alle cinetiche implementate nel modello, che considerano solo le reazioni di reforming con vapore, escludendo altri fenomeni. Come riportato in letteratura, infatti, nelle condizioni operative considerate avvengono fenomeni complessi di formazione, cracking e riarrangiamento dei tar.

Nonostante le discrepanze, il modello ottenuto risulta in grado di esplorare scenari diversi e ottimizzare i parametri operativi mantenendo un equilibrio tra complessità modellistica e utilità pratica come strumento utile alla progettazione.

7.4 Modello CPFDF del reattore in pressione

La Figura 7 mostra il modello 3D del reattore di gassificazione in pressione ($p= 10\text{bar}$), sviluppato e utilizzato per le simulazioni con il software Barracuda VR®.

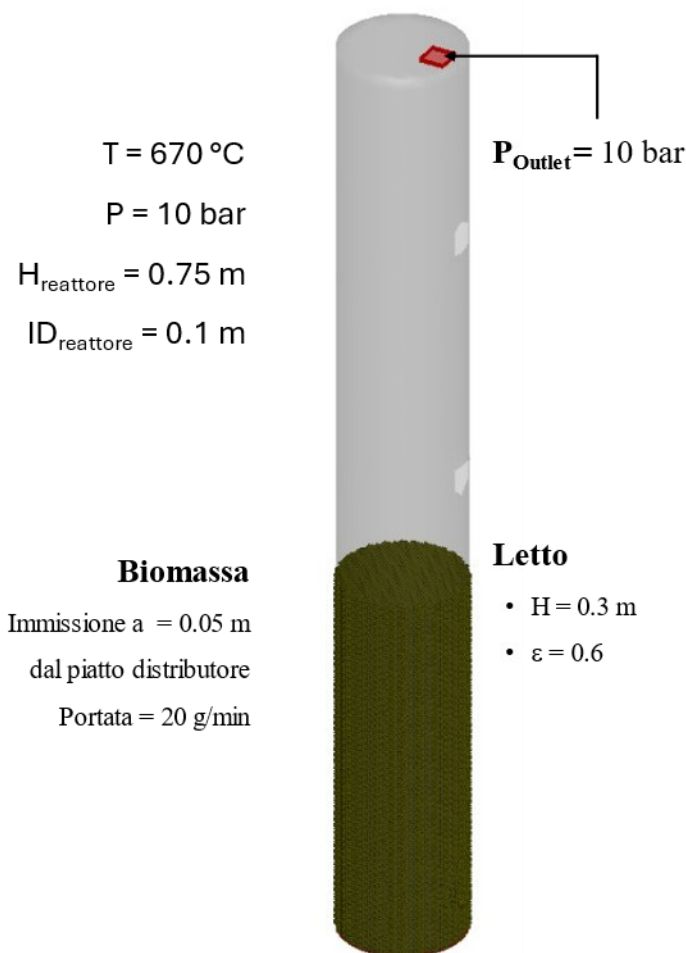


Figura 7 - Modello 3D del reattore di gassificazione/carbonatazione in pressione. Condizioni iniziali e al contorno della simulazione.

Le simulazioni sono state condotte implementando le reazioni e le relative cinetiche validate a pressione atmosferica (Tabella 3 e Tabella 4). Come mostrato in Figura 8, l'aumento della pressione operativa comporta un incremento del contenuto di H_2 dal 74.5% all'88.1%.

Questo risultato è coerente con i dati di letteratura, che riportano come l'incremento della pressione favorisce la reazione di carbonatazione e conseguentemente la reazione di water gas shift [17].

In particolare, la maggiore pressione sposta l'equilibrio della reazione di carbonatazione verso i prodotti, migliorando l'assorbimento della CO_2 da parte del CaO . Questo fenomeno favorisce indirettamente la reazione di water gas shift, spostandone l'equilibrio verso i prodotti e incrementando la produzione di H_2 .

Il modello CPFDF utilizzato ha riprodotto accuratamente queste tendenze, mostrando una riduzione delle frazioni di CO_2 e CO e un aumento del contenuto di H_2 , con una resa che passa da 59 a 69 g/kg di biomassa. Questo risultato conferma l'affidabilità del modello nel prevedere l'evoluzione del processo, grazie all'utilizzo di cinetiche chimiche validate con dati sperimentali ottenuti a pressione atmosferica.

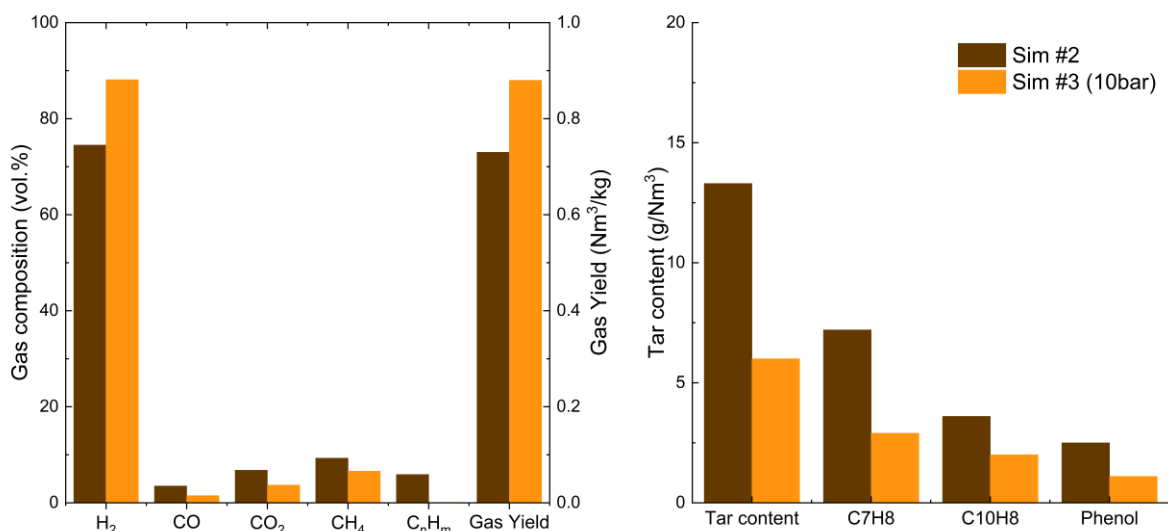


Figura 8 – Confronto tra i risultati delle simulazioni a S/B = 1, con pressione operativa pari a 1 bar (Sim #2) e 10 bar (Sim #3).

Per quanto riguarda il metano, il modello prevede una riduzione del suo contenuto con l'aumento della pressione, in contrasto con quanto osservato da Han et al., i quali riportano un incremento del 12 %, attribuito all'intensificazione delle reazioni di metanazione a pressioni elevate [18].

Tale discrepanza potrebbe essere attribuibile a limitazioni nelle cinetiche implementate nel modello CPFD, suggerendo la necessità di ulteriori studi volti a migliorare la descrizione cinetica delle reazioni di metanazione in condizioni di pressione elevata.

I risultati della simulazione sono stati utilizzati per valutare il consumo di CaO e, determinare la portata di reintegro del letto calcinato necessaria.

I dati ottenuti sono stati integrati in un modello termodinamico sviluppato con il software Aspen Plus® (Figura 9), in cui il processo è stato suddiviso in quattro sottoprocessi principali:

- Devolatizzazione, primo step della gassificazione;
- Gassificazione con cattura della CO₂ a pressione atmosferica che include le reazioni in fase omogenea dei gas prodotti e la cattura della CO₂ generata;
- Gassificazione con cattura della CO₂ a 10 bar;
- Combustione del char residuale, finalizzata a fornire il calore necessario alla calcinazione del letto ed alle reazioni di gassificazione.

Nelle simulazioni, la biomassa è stata modellata come componente non convenzionale, utilizzando un reattore RYield (DEC) per scomporla in composti convenzionali sulla base delle analisi proximate ed elementale (corrente BIO-GAS).

Dalla corrente così ottenuta sono state separate le ceneri, considerate inerti nel modello, mentre i restanti componenti sono stati inviati a un ulteriore reattore R-Yield, in cui le rese sono state definite in termini di gas (H₂, CO, CO₂ e CH₄), tar e char, in accordo con quanto ottenuto sperimentalmente nei test di devolatizzazione (COMP-2).

Il char residuale, definito sulla base dei test sperimentali di gassificazione, è stato separato dalla corrente COMP-2 e alimentato al combustore, come previsto dal funzionamento del sistema a doppio letto fluidizzato. L'aria necessaria alla combustione è stata calcolata con un eccesso del 20 % rispetto al fabbisogno stechiometrico.

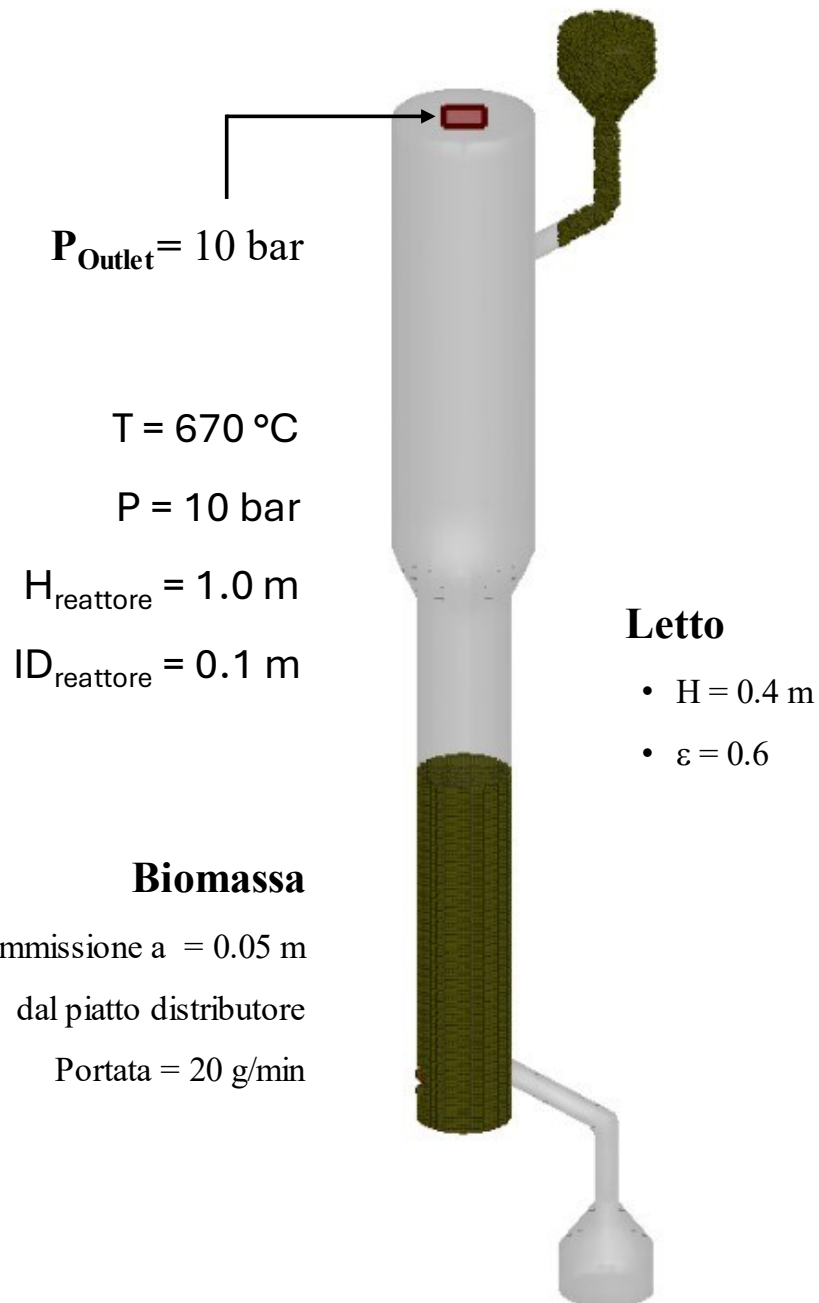


Figura 10 - Modello 3D del reattore di gassificazione/carbonatazione completo dei rami per il ricircolo del letto

La Figura 11 riporta i risultati delle simulazioni, evidenziando la stabilità operativa del carbonatatore e confermando che la portata di reintegro adottata è sufficiente a mantenere l'equilibrio del sistema.

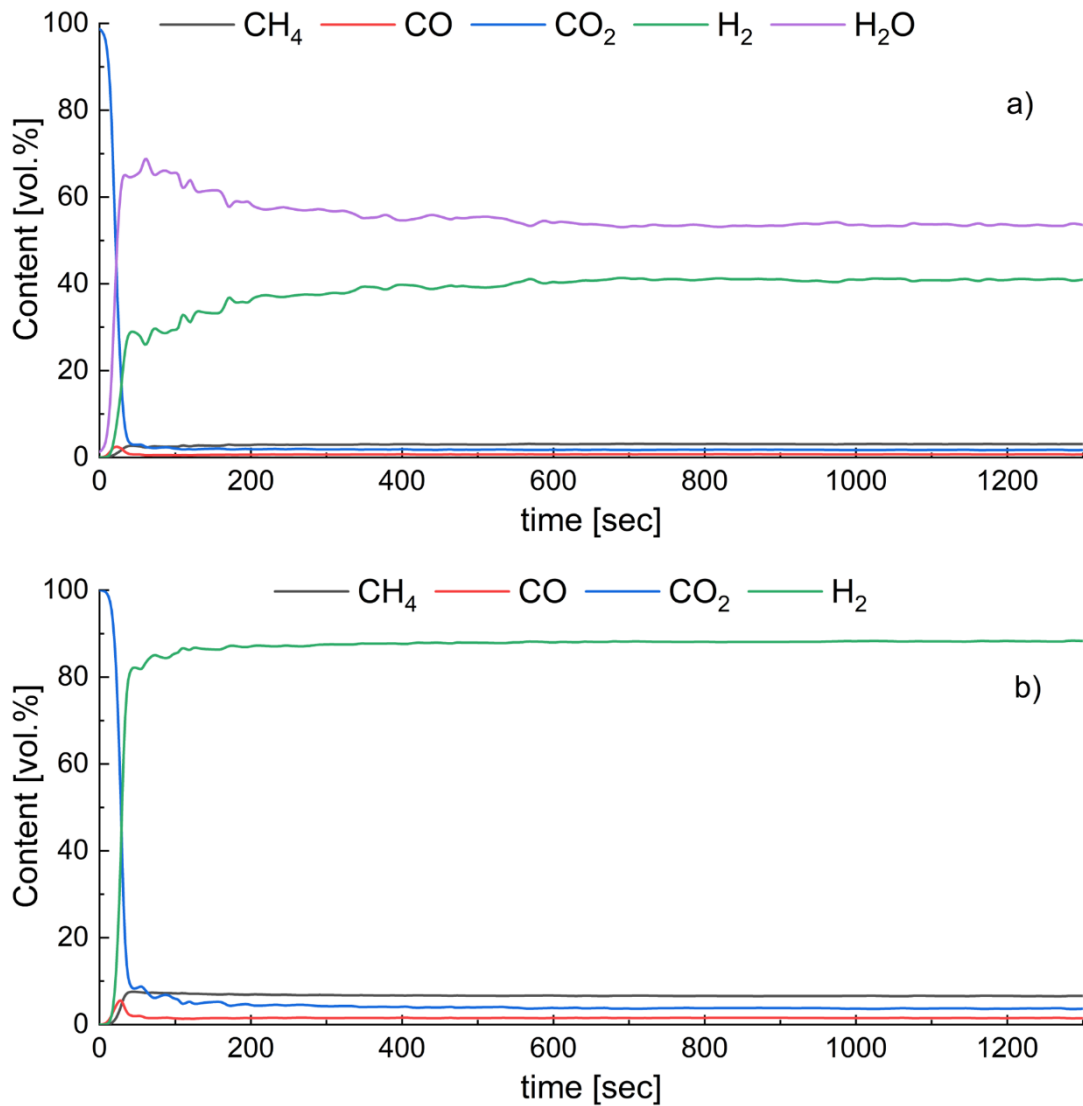


Figura 11 – Risultati della simulazione per lo studio della stabilità operativa in termini di composizione del syngas umido (a) e secco (b) a lungo termine (20 min)

7.5 Modello freddo

La progettazione del modello freddo è stata eseguita adottando regole di scala che garantiscono l'equivalenza del comportamento fluidodinamico con il reattore reale [19]. In questo modo è possibile studiare il comportamento del gassificatore reale con test sperimentali con un reattore di dimensioni ridotte e a temperatura ambiente. Il reattore sarà provvisto di punti di prelievo del materiale del letto a diverse altezze per lo studio del sistema di ricircolo.

La Figura 12 riporta i dettagli costruttivi e le dimensioni principali del modello.

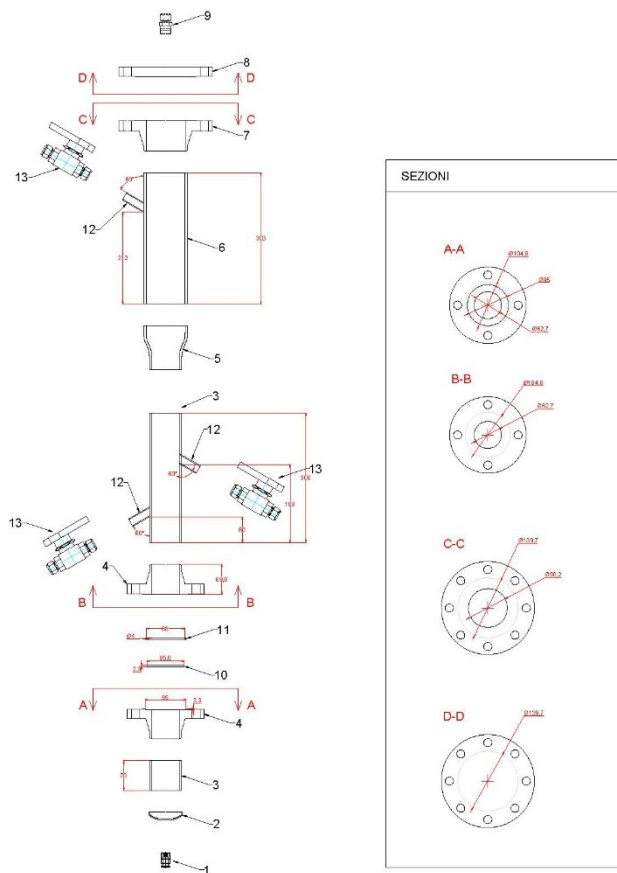


Figura 12. Dimensioni principali del modello freddo.

Tabella 5. Descrizione delle apparecchiature principali richieste per la realizzazione del modello freddo.

ID	Materiale
1	Raccordo pneumatico a saldare, Connettore Dritto a Pressare (Push-In), Male thread R1/2, 14 bar, For tubing outer diameter of 12 mm
2	Fondo bombato a saldare DN65 (2 1/2")
3	Tubo acciaio (2 1/2")
4	Flangia ASME 150 lb a collarino (2 1/2")
5	Riduzioni a saldare in acciaio inox AISI 316 schedula 40 (3 1/2" – 2 1/2")
6	Tubo acciaio (3 1/2") schedula 40
7	Flangia ASME 150 lb a collarino (3 1/2")
8	Flangia ASME 150 lb cieca (3 1/2")
9	Stainless Steel Swagelok Tube Fitting, Bored-Through Male Connector, 12 mm Tube OD x 1/2 in. Male NPT
10	Disco filtrante in acciaio inox sinterizzato (D= 85.6 mm - h= 2.9 mm)
11	O-ring 88.0 x 4.0 mm
12	Metric Stainless Steel Seamless Tubing Swagelok (OD = 16 mm - s = 2 mm)
13	Stainless Steel 3-Piece High Pressure Alternative Fuel Service Ball Valve, 12.4 Cv, 16 mm Swagelok Tube Fitting

7.6 Conclusioni

È stato sviluppato il modello CPFD di un reattore di gassificazione in pressione ($p = 10$ bar) che ha permesso di analizzare il processo SEG, tenendo conto dei complessi fenomeni multifase che caratterizzano i letti fluidizzati fornendo dettagli sull'interazione tra il materiale del letto, la biomassa ed i prodotti della gassificazione.

La calibrazione delle cinetiche con i dati sperimentali ha permesso di ottenere un modello accurato come dimostra la validazione con i dati ottenuti a pressione atmosferica. Inoltre, le simulazioni a 10 bar hanno prodotto risultati in linea con le evidenze in letteratura, confermando la robustezza e l'affidabilità del modello.

Le simulazioni in pressione sono state ulteriormente sviluppate includendo nel modello 3D i rami dedicati al ricircolo del materiale del letto tra i due reattori. Ulteriori sviluppi saranno necessari per il dimensionamento accurato del sistema di circolazione del letto in condizioni discontinue.

I risultati ottenuti confermano l'efficacia delle simulazioni CPFD come strumento per l'ottimizzazione dei parametri operativi e la validazione del design di reattori a letto fluidizzato.

Inoltre, è stato progettato il modello freddo del gassificatore.

Questo lavoro pone le basi per le successive fasi di progettazione e implementazione del reattore.

- [1] G. Dziva, Q. Cheng, K. Liu, and L. Zeng, "Hydrogen production through two-stage sorption-enhanced biomass gasification: process design and thermodynamic analysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 98, pp. 38602–38616, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.216.
- [2] J. Fuchs, J. C. Schmid, S. Müller, and H. Hofbauer, "Dual fluidized bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 107, pp. 212–231, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.03.013.
- [3] S. Kraft, F. Kirnbauer, and H. Hofbauer, "CPFD simulations of an industrial-sized dual fluidized bed steam gasification system of biomass with 8 MW fuel input," *Appl Energy*, vol. 190, pp. 408–420, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.APENERGY.2016.12.113.
- [4] A. Di Nardo, G. Calchetti, A. Di Carlo, and S. Stendardo, "Sorption enhanced steam methane reforming in a bubbling fluidized bed reactor: Simulation and analysis by the CPFD method," *Comput Chem Eng*, vol. 169, p. 108080, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.COMPCHEMENG.2022.108080.
- [5] A. Di Nardo, E. Savuto, G. Calchetti, and S. Stendardo, "Computational particle fluid dynamics 3D simulation of the sorption-enhanced steam methane reforming process in a dual fluidized bed of bifunctional sorbent-catalyst particles," *Powder Technol*, vol. 424, p. 118568, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.POWTEC.2023.118568.
- [6] D. Tokmurzin *et al.*, "Three-Dimensional CFD simulation of waste plastic (SRF) gasification in a bubbling fluidized bed with detailed kinetic chemical model," *Energy Convers Manag*, vol. 267, p. 115925, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2022.115925.
- [7] X. Zhu, Z. Wang, R. Ocone, and H. Wang, "MP-PIC simulation on CO₂ gasification of biomass in a pilot plant circulating fluidized bed gasifier," *Fuel*, vol. 332, p. 125992, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.125992.
- [8] A. Vitale *et al.*, "Devolatilization of Polypropylene Particles in Fluidized Bed," *Energies* 2023, Vol. 16, Page 6324, vol. 16, no. 17, p. 6324, Aug. 2023, doi: 10.3390/EN16176324.
- [9] M. Barrio, B. Gøbel, H. Rimes, U. Henriksen, J. E. Hustad, and L. H. Sørensen, "Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical

Kinetics," *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, pp. 32–46, Apr. 2008, doi: 10.1002/9780470694954.CH2.

- [10] J. Konttinen, A. Moilanen, J. Vepsäläinen, S. Kallio, M. Hupa, and E. Kurkela, "Modelling and experimental testing of gasification of biomass char particles," 2003, Accessed: Oct. 21, 2024. [Online]. Available: <http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc/>
- [11] M. Barrio and J. Hustad, "CO₂ Gasification of Birch Char and the Effect of CO Inhibition on the Calculation of Chemical Kinetics," *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, pp. 47–60, Apr. 2008, doi: 10.1002/9780470694954.CH3.
- [12] Y. Wang and C. M. Kinoshita, "Kinetic model of biomass gasification," *Solar Energy*, vol. 51, no. 1, pp. 19–25, Jul. 1993, doi: 10.1016/0038-092X(93)90037-0.
- [13] M. Syamlal and L. A. Bissett, "METC Gasifier Advanced Simulation (MGAS) model," *Other Information: PBD: Jan 1992*, Jan. 1992, doi: 10.2172/10127635.
- [14] I. Barbarias, G. Lopez, M. Artetxe, A. Arregi, J. Bilbao, and M. Olazar, "Kinetic Modeling of the Catalytic Steam Reforming of High-Density Polyethylene Pyrolysis Volatiles," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 11, pp. 12645–12653, Nov. 2017, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B01909.
- [15] A. Di Carlo, D. Borello, and E. Bocci, "Process simulation of a hybrid SOFC/mGT and enriched air/steam fluidized bed gasifier power plant," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 14, pp. 5857–5874, May 2013.
- [16] S. Stendardo and P. U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent," *Chem Eng Sci*, vol. 64, no. 10, pp. 2343–2352, May 2009, doi: 10.1016/J.CES.2009.02.009.
- [17] J. Guan, Q. Wang, X. Li, Z. Luo, and K. Cen, "Thermodynamic analysis of a biomass anaerobic gasification process for hydrogen production with sufficient CaO," *Renew Energy*, vol. 32, no. 15, pp. 2502–2515, Dec. 2007, doi: 10.1016/J.RENENE.2007.01.002.
- [18] L. Han, Q. Wang, Z. Luo, N. Rong, and G. Deng, "H₂ rich gas production via pressurized fluidized bed gasification of sawdust with in situ CO₂ capture," *Appl Energy*, vol. 109, pp. 36–43, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.APENERGY.2013.03.035.
- [19] A. Di Carlo, M. Moroni, E. Savuto, V. Pallozzi, E. Bocci, and P. Di Lillo, "Cold model testing of an innovative dual bubbling fluidized bed steam gasifier," *Chemical Engineering Journal*, vol. 377, p. 119689, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.08.075.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Il progetto non ha richiesto attività di consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

Papa, A.A., Vitale, A., Pasqual Lacerdura, U., Di Nardo, A., Calchetti, G., Di Carlo, A. Rapagnà, S., Three-dimensional Computational Fluid-Dynamic simulation of sorption enhanced gasification, *Chemical Engineering Journal*, *Under review*

10 Eventi di disseminazione

Oral presentation: "CPFD Simulation of Sorption Enhanced Gasification in a Pressurized Fluidized Bed System" to the International Symposia on Chemical Reaction Engineering (ISCRE28), Turku/Åbo, June 18, 2024