



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Analisi termodinamica e di sostenibilità energetica della gassificazione di biomasse in acqua supercritica

*Massimo Migliori & Girolamo Giordano*



Report RdS/2012/287 Rev. 1

ANALISI TERMODINAMICA E DI SOSTENIBILITÀ ENERGETICA DELLA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE IN ACQUA  
SUPERCRITICA

Massimo Migliori & Girolamo Giordano (Università della Calabria)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<i>Introduzione</i> .....	5
<i>Richiami sul modello termodinamico proposto</i> .....	5
<i>Definizione del percorso di reazione</i> .....	7
<i>Calcolo della costante di equilibrio</i> .....	7
<b>Corpo del rapporto - Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>10</b>
<i>Gassificazione in acqua supercritica di gusci di mandorle</i> .....	10
<i>Gassificazione in acqua supercritica di fanghi da depurazione di acque</i> .....	12
<i>Valutazioni comparative delle prestazioni delle differenti biomasse</i> .....	14
<b>Conclusioni</b> .....	<b>18</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	Error! Bookmark not defined.

## Sommario

La presente relazione riporta i risultati delle attività di ricerca relativa all'impiego della tecnologia di gassificazione di biomasse in presenza di acqua in condizioni supercritiche (SCWG). L'obiettivo dello studio è sostanzialmente duplice:

- utilizzare un modello termodinamico semplificato ricavato nel corso dello scorso valutando gli effetti della conduzione del processo di gassificazione in condizioni supercritiche di due tipi di biomasse significative:
  - i gusci di mandorle
  - i fanghi provenienti da impianti di purificazione di acque.
- Condurre una analisi comparativa di sostenibilità dei processi per le differenti biomasse sulla base di considerazioni energetiche riferite al benchscale che prevede l'utilizzo del glucosio come biomassa modello;

I dati dell'analisi termodinamica hanno mostrato un significativo impatto della tipologia di biomassa sulle prestazioni del processo di gassificazione influenzando sia la qualità del gas in uscita, sia la sostenibilità energetica del processo.

## Introduzione

Il lavoro svolto si inquadra nel filone di indagini relativo alla possibilità di utilizzare l'acqua in condizioni di supercritica per la conduzione di processi di gassificazione volti all'ottenimento di gas di sintesi per applicazioni energetiche e la produzione di energia elettrica.

L'adozione delle condizioni di lavoro supercritiche, sebbene rappresenti un rilevante aumento dei costi di processo, legate alle alte pressioni lascia intravedere ottime possibilità di applicazione in considerazione di due elementi principali:

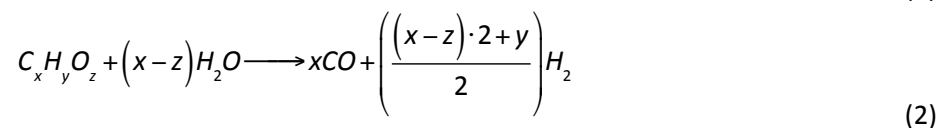
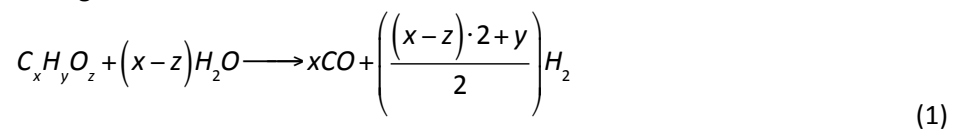
- L'adozione delle alte pressioni consente un recupero di idrogeno estremamente elevato dal momento che è possibile recuperare quote non secondarie dell'idrogeno contenuto nell'acqua attraverso le reazioni di Water gas shift;
- L'utilizzo di reagenti ad alta pressione non deve intendersi come fattore economicamente negativo e discriminante, dal momento che è possibile una integrazione energetica che prevede il recupero dell'energia di pressione a valle delle trasformazioni chimiche.

I risultati dell'analisi termodinamica condotta nello scorso anno di lavoro avevano suggerito di ampliare lo spettro di investigazione, valutando la fattibilità ed i vantaggi che si avrebbero nel sottoporre a processo di gassificazione in acqua supercritica anche altre biomasse quali ad esempio i gusci di mandorle o i fanghi provenienti da processi di depurazione di acque.

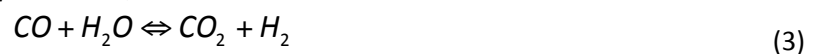
Oltre alle considerazioni di tipo termodinamico e chimico, è stato anche condotto uno studio comparativo sulla sostenibilità energetica del processo in relazione alla differente biomassa utilizzata e nelle differenti condizioni di temperatura e pressione operativa.

### Richiami sul modello termodinamico proposto

Il modello termodinamico prevede lo studio della gassificazione del glucosio in presenza di acqua in condizioni supercritiche assumendo che la biomassa venga preventivamente trasformata secondo le reazioni irreversibili [1] di reforming:



Alle quali fanno seguito, in condizioni supercritiche, le reazioni di Water Gas Shift e di metanazione.



Il modello proposto prevedeva la risoluzione dei bilanci di materia attraverso l'imposizione delle condizioni di equilibrio termodinamico tra le specie che prendono parte alle reazioni (3) e (4). Le condizioni operative, per via delle pressioni elevate impongono di valutare la deviazione del comportamento da quello di gas ideali. Lo studio termodinamico assume condizioni di equilibrio stabile che, in assenza di dissipazioni viscosi, assume la forma

$$0 = \Delta G \equiv \sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_i \quad (5)$$

Dove il potenziale chimico  $\mu_i$  necessita di un riferimento che può essere assunto alla temperatura del sistema ottenendo:

$$\mu_i = \mu_{i,ref} + RT \ln a_i \quad (6)$$

Sostituendo l'eq.5 nella 6 si ottiene:

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_i = \sum_{i=1}^N (\sigma_i \mu_{i,rif}) + RT \sum_{i=1}^N \ln a_i^{\sigma_i} = 0 \quad (7)$$

Occorre, però definire meglio il riferimento, al fine di esplicitare il termine. Pertanto si assume un riferimento al quale esplicitare  $\mu_{i,rif}$  avente le seguenti caratteristiche:

1. Temperatura del sistema e Pressione atmosferica;
2. Composti puri;
3. Comportamento ideale per i composti in fase gas.

Si osservi come queste assunzioni consentono di stabilire che la funzionalità con la pressione e con le composizioni sia presente soltanto nelle attività  $a_i$ , pertanto si giunge a definire:

$$\Delta G^0 + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} = 0 \quad (8)$$

che può essere riscritta come

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} \quad (9)$$

Introducendo la costante d'equilibrio  $K$  definita come

$$K \equiv e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (10)$$

si ottiene

$$K_a = \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} \quad (11)$$

Alla luce di quanto finora esposto appare chiaro come la costante d'equilibrio  $K$  sia funzione soltanto della temperatura.

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (12)$$

Nel caso il sistema di reazioni in fase gassosa, le attività possono essere esplicitate come fugacità

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_{i,rif}} = \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} = \frac{\bar{f}_i}{1} \quad (13)$$

dove viene scelto come riferimento il gas ideale puro ad 1atm. Se  $\bar{f}_i$  viene misurato in atm, quindi, coincide con  $\bar{f}_i$ . Pertanto si ha:

$$K_a = K_f = \prod_{i=1}^N \bar{f}_i^{\sigma_i} \quad (14)$$

Con buona approssimazione per una fase gassosa la fugacità è uguale a quella di una miscela ideale per cui:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{1atm} \cong \frac{f_i^0 y_i}{1atm} \cong \frac{\pi v_i y_i}{1atm} \quad (15)$$

Allora

$$K = K_a = K_f = K_v \cdot K_y \cdot \Pi \sum \sigma_i = K_v \cdot K_y \cdot \Pi^{\Delta \sigma} \quad (16)$$

Che si ottiene definendo:

$$K_a = K_v = \prod_{i=1}^N v_i^{\sigma_i} \quad (17)$$

dove la variazione del coefficiente stechiometrico  $\Delta \sigma$ , che compare nella costante di equilibrio, coincide con la variazione del numero di moli se tutti i componenti del sistema sono in fase gassosa. Nel caso specifico, quindi, considerando lo schema di reazioni di interesse, il modello necessita del calcolo di:

- Variazione di energia libera di Gibbs allo stato standard per il calcolo di  $\Delta G^0$ ;

- Bilancio di materia per il calcolo delle frazioni molari all'equilibrio;
- Calcolo dei coefficienti di fugacità, per portare in conto l'effetto dell'alta pressione sul comportamento delle specie tramite  $K_v$ .

### Definizione del percorso di reazione

Il modello sviluppato prevedeva l'analisi di equilibrio delle reazioni di conversione del glucosio in condizioni supercritiche. Le assunzioni prevedono la decomposizione rapida del glucosio secondo due differenti reazioni di reforming (1) (2) e, successivamente, l'instaurarsi delle condizioni di equilibrio della reazione di water gas shift (3) e di metanazione (4). Le analisi termodinamiche sul glucosio hanno mostrato che non esiste una reale sensibilità della modellazione rispetto al percorso termodinamico che preveda la formazione di Monossido o Biossido di Carbonio. La conclusione è stata tratta sulla base di uno studio di sensibilità al parametro adimensionale  $\alpha$  come:

$$\alpha = \frac{\text{Moli di glucosio convertite nella (49)}}{\text{Moli di Glucosio alimentate}} \quad (18)$$

Pertanto il lavoro oggetto della presente relazione ha previsto l'utilizzo di un valore di  $\alpha$  intermedio

$$\alpha = 0,5 \quad (19)$$

### Calcolo della costante di equilibrio

La costante d'equilibrio dipende dalla temperatura secondo l'equazione:

$$K \equiv e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (20)$$

per calcolare il valore della costante d'equilibrio è necessario, quindi, calcolare la variazione di energia libera  $\Delta G^0$  che è legata alla variazione di entropia ed entalpia allo stato standard dalla relazione:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (21)$$

Poiché i contributi sono valutati alla pressione costante di 1 atm,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  sono funzioni solo della temperatura e si può procedere ad una valutazione analitica semplice. Per la variazione di entalpia si può scrivere:

$$\Delta H^0(T) \equiv \sum_i \sigma_i \cdot \left[ \Delta H_i^0(298^\circ K) + \int_{298}^T \tilde{c}_{p,i} dT \right] \quad (22)$$

Indicando con  $\Delta c_p$  la somma algebrica dei calori specifici moltiplicati per i coefficienti stechiometrici, si ha:

$$\Delta H^0(T) \equiv \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (23)$$

Dove il termine  $\Delta H_{298}^0$  è la variazione di entalpia dovuta alla reazione allo stato standard e può essere calcolato utilizzando i calori molari standard di formazione o di combustione. Nella fattispecie, si sono utilizzati i valori dell'entalpia di formazione standard e della variazione di energia libera Standard alla temperatura di 298K [2]:

Specie	$\Delta H_{298}^0$ [J/gmol]	$\Delta G_{298}^0$ [J/gmol]
CO	-110530	-137150
H <sub>2</sub> O	-241814	-228590
CO <sub>2</sub>	-393510	-394370
H <sub>2</sub>	0	0

Tab.1: Entalpia ed energia libera di Gibbs di formazione a 298K

Per quanto riguarda il termine relativo all'entropia, ricordando che:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (24)$$

si ottiene per  $\Delta S^0$ :

$$\Delta S^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (25)$$

Nel caso in esame il calore specifico dei singoli componenti può essere espresso attraverso una polinomiale dipendente dalla sola temperatura [2]:

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (26)$$

In cui i valori delle costanti rappresentano i parametri materiali, diversi per i differenti componenti. In particolare, i dati utilizzati nel modello sono [adattato da 3]:

Specie	a	b·10 <sup>-2</sup>	c·10 <sup>-3</sup>	d·10 <sup>-4</sup>
CO	28,142	0,167	0,537	-2,220
H <sub>2</sub> O	32,217	0,192	1,055	-3,593
CO <sub>2</sub>	22,242	5,977	-3,499	7,464
H <sub>2</sub>	29,087	-0,191	0,400	-0,870

Tab.3: Parametri materiali del calore specifico

Applicando le equazioni di Maxwell, nel caso isoterma, è possibile esprimere il coefficiente di fugacità in funzione del coefficiente di compressibilità z

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p} \quad (27)$$

Per il calcolo del coefficiente di compressibilità, se è noto il fattore acentrico w in funzione dei coefficienti viriali, l'espressione è di facile deduzione, in termini di n e di grandezze ridotte rispetto alle condizioni critiche:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (28)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Ovvero:



$$\ln \frac{f}{p} = \ln v = \int_0^p \frac{B^0 + \omega B^1}{T_r} dp_r = \frac{p_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \quad (29)$$

Dove i due coefficienti viriali sono ben rappresentati dalle seguenti relazioni scritte in funzione delle variabili ridotte:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (30)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (31)$$

Nel caso specifico [2]:

Specie	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	w [-]
CO	132,920	34,990	0,048
H <sub>2</sub> O	647,096	220,640	0,345
CO <sub>2</sub>	304,210	73,830	0,224
H <sub>2</sub>	33,190	13,130	-0,216

**Tab.3: Condizioni critiche e fattore acentrico**

## Corpo del rapporto - *Descrizione delle attività svolte e risultati*

### *Gassificazione in acqua supercritica di gusci di mandorle*

I gusci di mandorle che sono stati considerati nella valutazione termodinamica hanno le caratteristiche seguenti (fornite da ENEA)

Parametro	Unità misura	valore
Umidità	% w/w	8,99
Ceneri	%	1,65
Sostanza volatile	%	77,9
Carbonio fisso	%	20,45
HHV	MJ/kg dry	20,11
LHV	MJ/kg dry	18,69
Carbonio	%	47,8
Idrogeno	%	6,3
Ossigeno	%	43,6
Azoto	%	0,44
Cloro	%	0,018
Zolfo	%	0,028
Cellulosa	%	32,3
Emicellulosa	%	30,1
Lignina	%	31,2
Estrattivi	%	4,25

**Tab.4: Caratteristiche chimico fisiche dei gusci di mandorle**

Dai dati della tabella 4 si ricava come gli elementi carbonio, ossigeno ed idrogeno assommano ad oltre il 95% della massa e ricavandone le frazioni molari è possibile associare una formula minima al sistema rispetto alla quale effettuare i calcoli ovvero  $C_4H_6O_3$ . Su questa base le reazioni di decomposizione della biomassa per effetto dello steam reforming sono:



Detto  $n_0$  il numero di moli equivalenti di gusci di mandorle alimentato ed  $n_1$  quello di acqua aggiunto, identificando con  $n_2$  il numero di moli di monossido di carbonio che si convertono nella reazione di water gas shift e con  $n_3$  il numero di moli di monossido di carbonio che si convertono nella reazione di metanazione si ottiene il seguente bilancio di materia

COMPONENTI	IN	REAGITO	OUT
$C_4H_6O_3$	$n_0$	$-n_0$	-
$H_2O$	$n_1$	$-3 n_0 - n_2 + n_3$	$n_1 - 3 n_0 - n_2 + n_3$
$CO$	-	$2 n_0 - n_2 - n_3$	$2 n_0 - n_2 - n_3$
$CO_2$	-	$2 n_0 + n_2$	$2 n_0 + n_2$
$H_2$	-	$6 n_0 + n_2 + 3 n_3$	$6 n_0 + n_2 + 3 n_3$
$CH_4$	-	$n_3$	$n_3$
$N_{tot}$	$n_0 + n_1$	$6 n_0 - 2 n_3$	$7 n_0 + n_1 - 2 n_3$

**Tab.5: Bilancio di materia sul sistema reagente con gusci di mandorle**

Indicando con I la reazione di water gas shift e con II la reazione di metanazione è possibile esprimere per ognuna di esse la  $K_y$  come:

$$K_y^I = \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} = \frac{[2n_0 + n_2] \cdot [6n_0 + n_2 + n_3]}{[2n_0 - n_2 - n_3] \cdot [n_1 - 3n_0 - n_2 + n_3]} \quad (34)$$

$$K_y^{II} = \frac{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3} = \frac{[n_3] \cdot [n_1 - 3n_0 - n_2 + n_3]}{[2n_0 - n_2 - n_3] \cdot [6n_0 + n_2 + n_3]^3} \cdot \frac{1}{[7n_0 + n_1 - 2 \cdot n_3]^2} \quad (35)$$

Queste due equazioni contengono le incognite  $n_2$  ed  $n_3$ , dalle quali si può successivamente ricavare la composizione della miscela imponendo la condizione di equilibrio simultanea, ovvero:

$$K_{eq}^I = K_v^I \cdot K_n^I \cdot \left( \frac{\Pi}{n_{tot}} \right)^{\Delta\sigma} \quad (35)$$

$$K_{eq}^{II} = K_v^{II} \cdot K_n^{II} \cdot \left( \frac{\Pi}{n_{tot}} \right)^{\Delta\sigma} \quad (36)$$

Per la risoluzione di questo sistema di equazioni non lineari è necessario calcolare i valori delle costanti di equilibrio ( $K_{eq}^I$  e  $K_{eq}^{II}$ ), funzioni della sola temperatura e dei coefficienti di fugacità  $n$  che compaiono nelle  $K_n^I$  e  $K_n^{II}$ .

Il modello è stato implementato e risolto, assumendo in partenza una concentrazione di biomassa pari a 0.1 e d acqua 0.9, attraverso un simulatore di processo UniSim Design R390.1 (Honeywell, USA) e sono state variate le condizioni operative entro gli intervalli di Tab.5, con l'obiettivo di studiare il processo nell'intorno della pressione supercritica ed a temperature che rendono valida l'ipotesi di raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

Pressioni [bar]	160	220	280	-
Temperature [k]	823	873	923	973

Tab.5: Condizioni operative assunte per le simulazioni del modello termodinamico

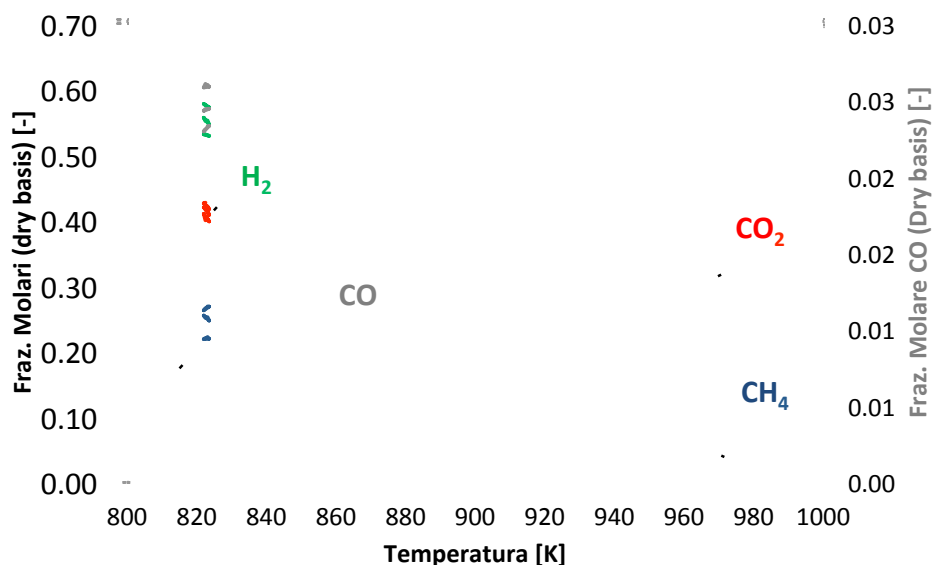


Fig.1: Effetto delle condizioni operative sulla composizione di syngas derivato da gusci di mandorle

Il risultato del modello assumendo, sulla base del bilancio di materia, è la composizione del sistema all'equilibrio e per comodità di analisi, saranno riportate le composizioni dei prodotti di interesse su base anidra. Il risultato è riportato in fig.1, dove si vede che l'aumento della pressione operativa, nella direzione delle frecce, ha un effetto leggermente penalizzante sul tenore di anidride carbonica la quale aumenta all'aumentare della pressione. Si impone, pertanto una valutazione della tipologia di gas ottenuto sulla base dei prodotti reattivi (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e l'analisi dei risultati mostra un beneficio sulla qualità del gas derivante dall'aumento della pressione in quanto aumenta il tenore di metano a scapito degli altri due componenti. Tali risultati sono perfettamente in linea con quanto già ritrovato per la biomassa modello applicando lo stesso modello termodinamico.

### Gassificazione in acqua supercritica di fanghi da depurazione di acque

I fanghi provenienti dalla depurazione di acque rappresentano una tipologia di biomassa che ha buone potenzialità in termini di gassificazione [4-5-6]. Rispetto ai gusci di mandorle hanno una maggiore variabilità di composizione che potrebbe renderne più difficile una quantificazione affidabile. Ciononostante i dati di composizione, forniti da ENEA, e riportati in Tabella, hanno evidenziato ancora la predominanza della componente Carbonio ossigeno ed idrogeno e, seppur con un minore grado di affidabilità complessiva è stato possibile stimare una formula minima del refluo come C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>

Composition of each kind of sludge is provided below:

		A	B1	B2	C	D
Dry matter (DM)	g/L	12	9	7	10	30
Volatile matter (VM)	%DM	65	67	77	72	50
pH		6	7	7	6,5	7
C	% VM	51,5	52,5	53	51	49
H	% VM	7	6	6,7	7,4	7,7
O	% VM	35,5	33	33	33	35
N	% VM	4,5	7,5	6,3	7,1	6,2
S	% VM	1,5	1	1	1,5	2,1
C/N	-	11,4	7	8,7	7,2	7,9
P	% DM	2	2	2	2	2
Cl	% DM	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
K	% DM	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al	% DM	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca	% DM	10	10	10	10	10
Fe	% DM	2	2	2	2	2
Mg	% DM	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Fat	% DM	18	8	10	14	10
Protein	% DM	24	36	34	30	18
Fibres	% DM	16	7	10	13	10
Calorific value	kWh/t DM	4 200	4 100	4 800	4 600	3 000

**Table 1:** impact of treatments on the sewage sludge composition and properties [OTV 1997]

### Tab.7: Caratteristiche chimico-fisiche dei fanghi da depurazione acque

In questo caso le reazioni di decomposizione della biomassa diventano:



Pertanto, utilizzando la stessa nomenclatura della tabella 5, è possibile ottenere seguente bilancio di materia per la decomposizione di un fango con acqua in condizioni supercritiche:

COMPONENTI	IN	REAGITO	OUT
$C_4H_6O_3$	$n_0$	$-n_0$	-
$H_2O$	$n_1$	$-4 n_0 - n_2 + n_3$	$n_1 - 4 n_0 - n_2 + n_3$
$CO$	-	$2 n_0 - n_2 - n_3$	$2 n_0 - n_2 - n_3$
$CO_2$	-	$2n_0 + n_2$	$2 n_0 + n_2$
$H_2$	-	$15/2 n_0 + n_2 + 3 n_3$	$15/2 n_0 + n_2 + 3 n_3$
$CH_4$	-	$n_3$	$n_3$
$N_{tot}$	$n_0 + n_1$	$13/2 n_0 - 2 n_3$	$15/2 n_0 + n_1 - 2 n_3$

**Tab.8: Bilancio di materia sul sistema reagente con un fango da depurazione acque**

L'espressione dell'equilibrio chimico passa attraverso il calcolo delle costanti  $K_y$ :

$$K'_y = \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} = \frac{[2n_0 + n_2] \cdot [15/2 n_0 + n_2 + n_3]}{[2 n_0 - n_2 - n_3] \cdot [n_1 - 4 n_0 - n_2 + n_3]} \quad (39)$$

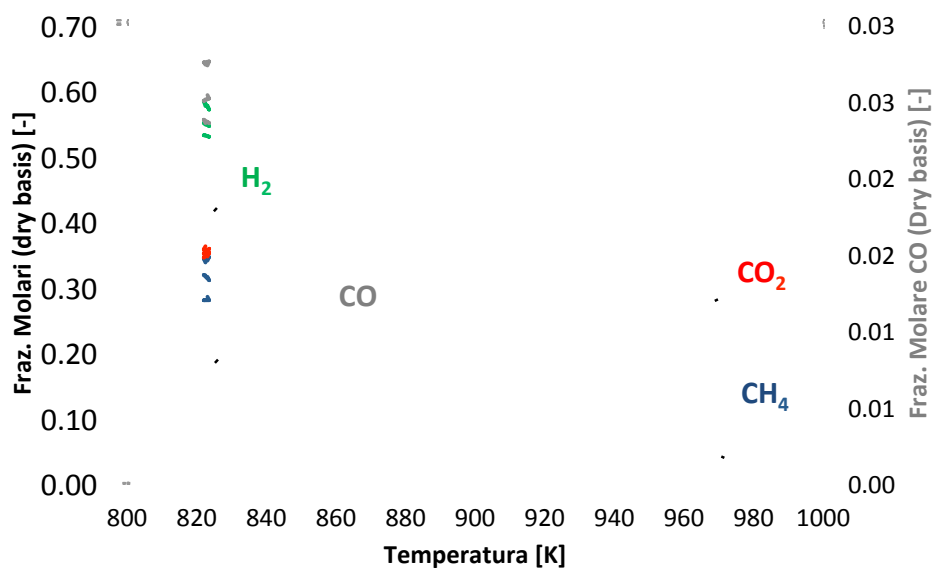
$$K''_y = \frac{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3} = \frac{[n_3] \cdot [n_1 - 4n_0 - n_2 + n_3]}{[2 n_0 - n_2 - n_3] \cdot [15/2 n_0 + n_2 + n_3]^3} \cdot \frac{1}{[15/2 n_0 + n_1 - 2 \cdot n_3]^2} \quad (40)$$

Le cui incognite  $n_2$  ed  $n_3$  sono ottenibili dalla risoluzione delle eq.ni (35) e (36).

Anche in questo caso il modello è stato risolto assumendo in partenza una concentrazione di biomassa pari a 0.1 e d acqua 0.9 variando le condizioni operative entro gli intervalli di Tab.5, con l'obiettivo di studiare il processo nell'intorno della pressione supercritica ed a temperature che rendono valida l'ipotesi di raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

I risultati di fig.2, rivelano un comportamento qualitativamente simile alle altre biomasse ma con alcuni significativi elementi di differenza.

Infatti si nota un sensibile aumento del tenore di metano a detrimento della frazione di  $CO_2$ . Ovviamente questa evidenza è favorevole nell'ottica dell'ottenimento di un gas più ricco di componenti reattivi. Per le successive trasformazioni.



**Fig.2: Effetto delle condizioni operative sulla composizione di syngas derivato da fanghi**

### Valutazioni comparative delle prestazioni delle differenti biomasse

Al fine di valutare le differenti prestazioni delle biomasse nel processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche, la figura 3 riporta la composizione del gas prodotto su base secca, calcolata utilizzando tutte e tre le biomasse assumendo una pressione operativa di 280 bar. Considerazioni analoghe a quelle che seguono possono essere fatte alle altre pressioni operative nell'intorno della pressione critica dell'acqua.

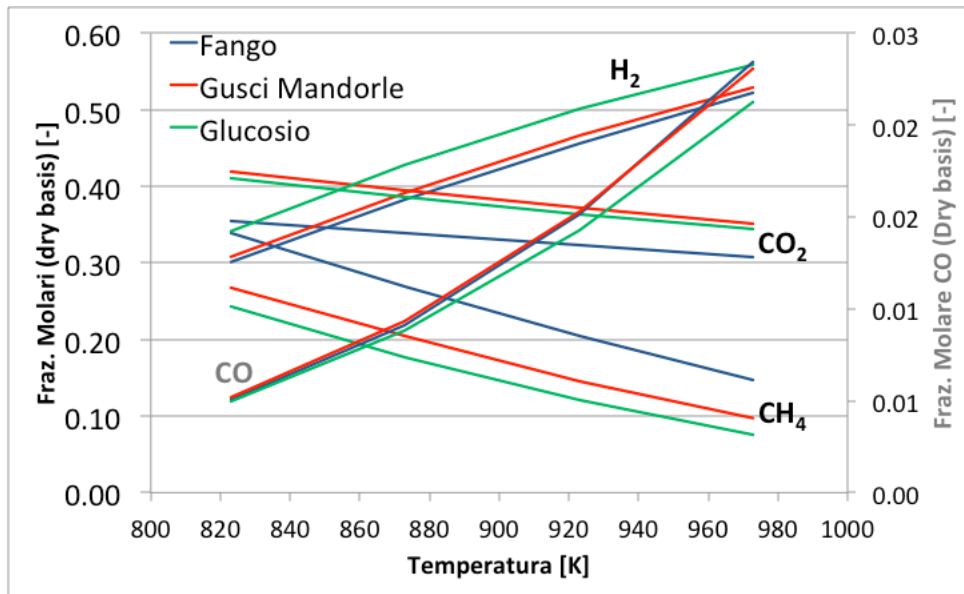


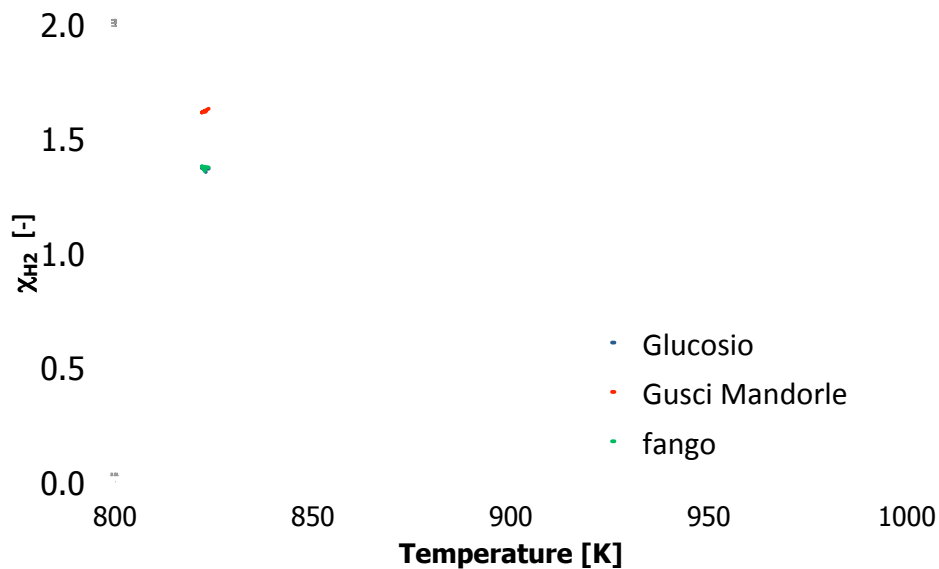
Fig.3: Composizione del gas prodotto da differenti biomasse

La figura mostra che, rispetto al glucosio, le due biomasse alternative mostrano un tenore di idrogeno significativamente minore mentre un discorso differente può essere fatto per il monossido di carbonio ed il metano. Infatti l'utilizzo di fanghi nel processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche. Determina un significativo aumento del tenore di metano prodotto, diminuendo (altro fattore estremamente positivo) il tenore di anidride carbonica. Inoltre sia i gusci di mandorle che i fanghi rivelano un effetto positivo sul tenore di monossido di carbonio alle alte temperature operative.

Tali paragoni, però, possono risentire del differente rapporto tra C:H:O che mostrano le differenti biomasse. Per eliminare questa differenza è opportuno definire degli indici di resa in grado di paragonare realmente il tenore di H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO contenuto nel gas prodotto con la composizione della biomassa di partenza. In particolare la resa in idrogeno può essere definita come:

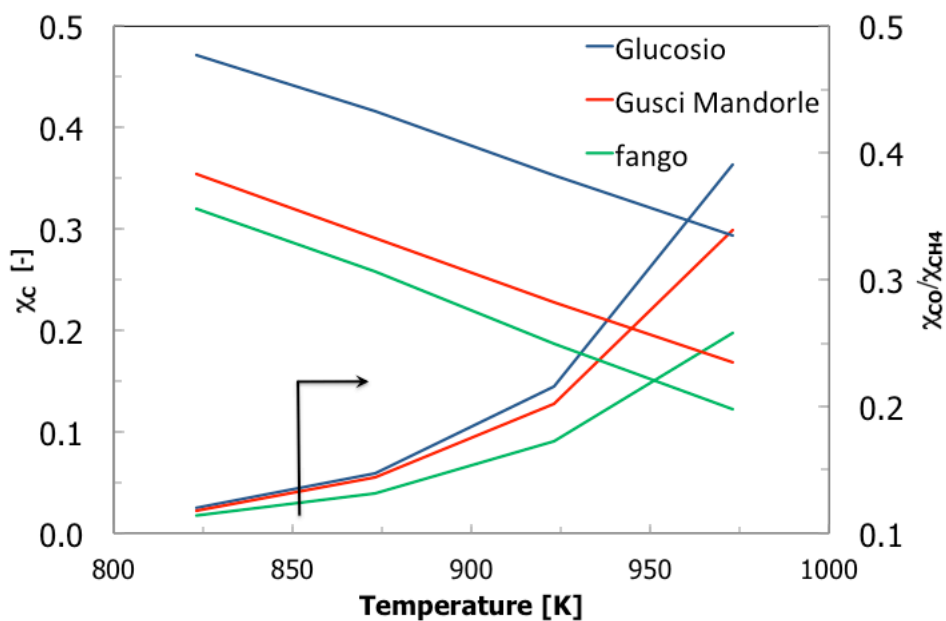
$$\chi_{H_2} = \frac{\text{Moli di idrogeno all'equilibrio}}{\text{Moli di biomassa alimentata} \cdot \left(\frac{\lambda}{2}\right)} \quad (40)$$

dove  $\lambda$  è il coefficiente stechiometrico dell'idrogeno nella formula minima della biomassa (12 per il glucosio, 7 per il fango e 6 per i gusci di mandorle). Si noti che il parametro  $\chi$  può assumere valori superiori all'unità nel momento in cui, per effetto delle reazioni di metanazione e Water Gas shift, si riesce a produrre idrogeno dall'acqua utilizzata. Ovviamente tale occorrenza rappresenta uno dei punti di forza dell'utilizzo di acqua in condizioni supercritiche.



**Fig.4: Resa in idrogeno**

I dati di figura 4 mostrano chiaramente l'efficacia delle condizioni di gassificazione in ambiente supercritico per tutte le biomasse analizzate. In tutti i casi, infatti, la resa aumenta all'aumentare della temperatura, superando il valore unitario per temperature operative comprese tra gli 870 ed i 920K. Inoltre la figura rivela come i gusci di mandorle si rivelano ottima fonte di idrogeno anche rispetto alla biomassa modello (glucosio) mostrando dati di resa significativamente maggiori.



**Fig.5: Resa in Carbonio**

Una riflessione analoga può essere fatta considerando la resa in carbonio convertito in composti di interesse ovvero metano e monossido di carbonio. Per questo è necessario definire, in analogia a quanto fatto per l'idrogeno, una resa in carbonio come:

$$\chi_c = \frac{\text{Moli di CO all'equilibrio} + \text{Moli di CH}_4 \text{ all'equilibrio}}{\text{Moli di biomassa alimentata} \cdot \left(\frac{\mu}{2}\right)} \quad (41)$$

dove  $\mu$  è il coefficiente stechiometrico del carbonio nella formula minima della biomassa (4 per il glucosio, 4 per il fango e per i gusci di mandorle). Inoltre, è necessario definire un parametro che rapportando la produzione di CO e di CH<sub>4</sub> identifichi quali sono i percorsi di reazione favoriti:

$$\frac{\chi_{CO}}{\chi_{CH_4}} = \frac{\text{Moli di CO all'equilibrio}}{\text{Moli di CH}_4 \text{ all'equilibrio}} \quad (42)$$

I dati della figura 5 mostrano come la resa in carbonio abbia un andamento decrescente con la temperatura, ovvero aumenti di T implicano una riduzione della produzione di metano e monossido di carbonio a vantaggio dell'anidride carbonica. Si tratta di un elemento penalizzante del processo che deve essere considerato, oltre che alla luce di valutazioni energetiche complessive, anche considerando l'effetto benefico opposto che l'aumento di temperatura mostra verso la resa in idrogeno. Inoltre i dati mostrano una situazione penalizzante che scaturisce dall'utilizzo di biomasse reali rispetto al glucosio dal momento che la resa in carbonio è sensibilmente minore nell'intervallo di temperature considerato.

In merito al rapporto CO/CH<sub>4</sub>, invece, tutte le biomasse hanno rivelato un aumento all'aumentare della temperatura ed i valori inferiori ottenuti per le biomasse reali suggeriscono una maggiore propensione di tali substrati verso le reazioni di metanazione.

### *Valutazioni energetiche comparative del processo con differenti biomasse*

In questa fase dell'analisi non è possibile identificare completamente i parametri che consentono una valutazione economica del processo affidabile. Infatti l'assenza di dati cinetici relegano alla sola valutazione termodinamica gli strumenti utili per definire le prestazioni ed, in tale senso, è possibile solo la quantificazione energetica del processo.

In questa ottica è stata condotta, per le differenti biomasse, una stima conservativa del fabbisogno energetico ed una successiva comparazione. In particolare la domanda energetica E del processo, per unità di biomassa entrante, è stata stimata come somma di differenti contributi

$$E = E_R + E_C + E_{CS} \quad (43)$$

Dove:

- E<sub>R</sub> è l'energia di reazione per far avvenire la decomposizione della biomassa oltre alle reazioni di equilibrio coinvolte;
- E<sub>C</sub> è l'energia di compressione necessaria per portare l'acqua in condizioni di pressione superiore alla pressione critica;
- E<sub>CS</sub> è l'energia di necessaria per il riscaldamento dei prodotti considerati fino alla temperatura finale.;

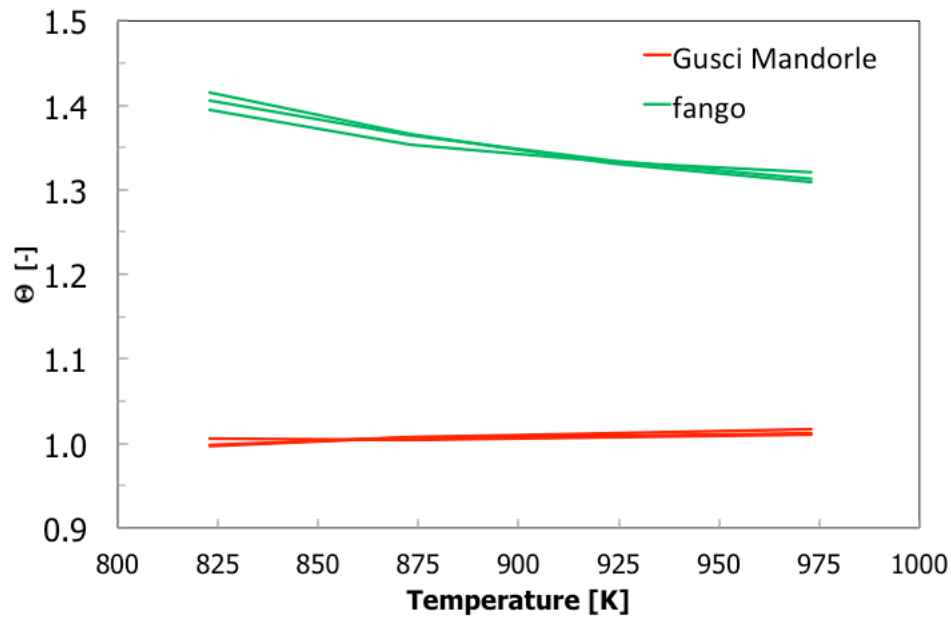
Si noti come, sebbene le pressioni siano molto elevate, sulla base dei coefficienti di fugacità calcolati il comportamento dei gas possa ancora essere assimilato a quello previsto con il modello del gas ideale.

I dati così calcolati per ognuna delle biomasse e nelle differenti condizioni operative rappresentano solo una stima abbastanza grossolana della reale sostenibilità del processo. Risulta, quindi, più interessante e più affidabile riferirsi ancora ad una valutazione comparativa tra il processo che fa uso della biomassa modello (glucosio) e quelli che utilizzano substrati reali. Pertanto è possibile definire un indice energetico  $\Theta$  come:

$$\Theta = \frac{E(\text{Biomassa})}{E(\text{Glucosio})} \quad (44)$$

Dove E(Biomassa) può essere riferita ai gusci di mandorla o ai fanghi rispettivamente.





**Fig.6: indice Energetico**

I dati di figura 6 mostrano l'indice energetico  $\Theta$  per entrambi i substrati a differenti pressioni. Il primo dato che emerge è la sostanziale indipendenza dell'indice dalla pressione operativa, testimoniato dal fatto che variando la pressione a parità di biomassa la famiglia di curve che si genera è molto vicina. Invece è un dato molto interessante come il processo che utilizza gusci di mandorle ha un impatto energetico sostanzialmente equivalente a quello che utilizza il substrato modello mentre l'utilizzo del fango proveniente dalla depurazione di acque comporta un aumento del fabbisogno energetico complessivo mai inferiore al 30%.

Occorre infine osservare come tali valutazioni non siano sufficienti ad una completa definizione del conto economico del processo in quanto la presenza di gas di uscita ad alte pressioni rappresenta comunque un importante aspetto nell'ottica di una integrazione energetica complessiva del processo.

## Conclusioni

Il lavoro svolto ha riguardato l'analisi termodinamica del processo di gassificazione in condizioni supercritiche di biomasse di potenziale interesse industriale: i gusci di mandorle ed un fango generico proveniente da un impianto di depurazione di acque.

È stato applicato, per entrambe le biomasse, un modello termodinamico sviluppato nel corso del precedente anno e sono state valutate le composizioni del gas uscente in differenti condizioni di pressione e temperatura operativa.

Il comportamento delle biomasse è stato in linea con quanto previsto per il substrato modello, anche se alcune differenze significative si sono riscontrate in merito alla composizione del gas. In particolare:

- Il tenore di idrogeno diminuisce abbandonando il substrato modello
- Aumenta significativamente il tenore di metano quando si tratta il fango.

È stato anche definito un rapporto che ha consentito di stimare le performance del processo in termini di recupero di idrogeno e carbonio ed è emerso che:

- L'adozione di condizioni supercritiche consente di aumentare significativamente il recupero attraverso la conversione anche di H<sub>2</sub> proveniente dall'acqua. Questo obiettivo si persegue aumentando la temperatura al di sopra degli 850K,
- Il recupero di carbonio in componenti di interesse diminuisce all'aumentare della temperatura (dato in controtendenza rispetto all'idrogeno), risulta però significativamente maggiore il recupero di metano rispetto al monossido di carbonio all'aumentare della temperatura di processo.

È stata inoltre proposta una stima di massima della sostenibilità del processo attraverso la valutazione del fabbisogno energetico. Si tratta di una valutazione che non sostituisce un solido conto economico ma che rappresenta la strada più affidabile sulla base dei dati a disposizione. Per ridurre ulteriormente l'incertezza derivante dai dati, è stato proposto un indice energetico come rapporto rispetto al processo con substrato modello. L'analisi di tale indice ha rivelato alcune interessanti evidenze:

- Le pressioni operative, nell'intorno della pressione critica dell'acqua, non hanno un impatto significativo sulla sostenibilità del processo;
- L'utilizzo di gusci di mandorle è notevolmente meno impattante (scarto 35%) rispetto al trattamento del fango da depurazione.

Infine la ricerca condotta ha coperto in maniera ampia gli aspetti termodinamici e modellistici del processo rivelando la sostenibilità ed i vantaggi dell'utilizzo dell'acqua in condizioni supercritiche. Sarebbe interessante adesso muovere verso l'analisi delle cinetiche reali di reazioni innestando anche l'utilizzo di catalizzatori (metallici bifunzionali) come ulteriore elemento per migliorare la resa del processo.

## Riferimenti bibliografici

1. V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P.Subramanian, "A review on gasification of biomass" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,. 13-1 (2009), pp. 179-186;
2. D. Green. R. Perry "Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th ed.)", (2007) McGraw-Hill, London;
3. O. A. Haugen, K.M. Watson, R.A. Ragatz, "Chemical Process Principles (Part-I): Material and Energy Balances", Asia Publishing House (1995).

## Appendice

### *Curriculum Responsabile scientifico dell'attività*

#### **Girolamo GIORDANO**

Nato Reggio di Calabria il 31/05/1955

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

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

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

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

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

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

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

**2000** Professore associato di Chimica Industriale e Tecnologica.

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

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

- Dal **2002** responsabile dell'unità di ricerca dell'Università della Calabria dei progetti PRIN-COFIN 2002-04, PRIN-COFIN 2004-06, PRIN-COFIN 2006-08 e PRIN-COFIN 2008-10.
- Dal novembre 2007 direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali dell'Università della Calabria.
- **2007** Visiting professor presso l'Università Pierre et Marie Curie, Parigi (Francia).
- **2010** membro dell'editorial board della rivista Applied Catalysis A: General.
- **2010** membro del Consiglio direttivo dell'Internazional Zeolite Association.
- **2012** Presidente dell'Associazione Italiana Zeoliti
- **2012** membro del Consiglio direttivo della FEZA (European federation of zeolite association).
- Vice chairman, chairman and co-chairmen of differenti conferenze internazionali (FEZA 2002, AIZ-CIS 2005, IZC 2010, IMMS 2010, FEZA post-conference school 2011).
- Dal **2000** membro dell'International Advisory Board di varie congerenze internazionali (tra le quali IZC, IMMS, ZMPC ecc.)
- Dal **1983** conduce ricerche sulla preparazione di catalizzatori zeolitici, sulla loro utilizzazione industriale e sulla catalisi eterogenea.
- Autore di 4 brevetti d'invenzione industriale, 90 articoli su riviste, 9 capitoli di libro, oltre 230 comunicazioni scientifiche a congressi e di 34 conferenze ad invito (incluse conferenze plenarie e key-note).