

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica



Tesi di Laurea

**APPLICAZIONE DI STRUMENTI DI  
CALCOLO AVANZATI PER LO STUDIO  
DI PROCESSI DI PIROLISI DI BIOMASSE**

Relatore:

Prof. Dott. Ing. Leonardo TOGNOTTI

Dott. Mariano FALCITELLI

Prof. Dott. Ing. Claudio SCALI

Candidato:

Simone PELLEGRINI

Anno Accademico 2005-2006



# Indice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduzione</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1 Fonti di Energia Rinnovabili</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1 Introduzione . . . . .   | 5         |
| 1.2 Fonti rinnovabili . . . . .  | 6         |
| 1.2.1 Idroelettrica . . . . .  | 7         |
| 1.2.2 Eolica . . . . .   | 10        |
| 1.2.3 Geotermica . . . . .   | 11        |
| 1.2.4 Biomasse . . . . .   | 12        |
| 1.2.5 Maree e moto ondoso . . . . .  | 13        |
| 1.2.6 Solare . . . . .   | 15        |
| 1.3 Normativa nazionale per quanto concerne la produzione di<br>energia elettrica da fonti rinnovabili . . . . . | 18        |
| 1.4 Energia da fonti rinnovabili in Italia . . . . .   | 19        |
| <b>2 Le Biomasse Come Fonte Rinnovabile</b>  | <b>23</b> |
| 2.1 Introduzione . . . . .   | 23        |
| 2.2 Motivazioni e vantaggi dell'energia da biomasse . . . . .  | 27        |
| 2.3 Tipi di biomassa . . . . .   | 29        |
| 2.4 Caratteristiche e composizione delle piante . . . . .  | 30        |
| 2.5 La fotosintesi . . . . .   | 36        |
| 2.6 Tipi di piante . . . . .   | 38        |
| 2.7 Proprietà delle biomasse . . . . .   | 40        |
| 2.7.1 Contenuto di umidità . . . . .   | 41        |
| 2.7.2 Potere calorifico . . . . .  | 42        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.7.3    | Proporzione tra carbonio fisso e materiale volatile . . .                              | 43        |
| 2.7.4    | Contenuto di ceneri (Ash) . . . . .  | 44        |
| 2.7.5    | Contenuto di metalli alcalini . . . . .  | 46        |
| 2.7.6    | Rapporto cellulosa/lignina . . . . .   | 46        |
| 2.7.7    | Densità di massa . . . . .   | 48        |
| 2.8      | Raccolta della biomassa . . . . .  | 48        |
| 2.9      | Rendimento delle colture energetiche . . . . .   | 50        |
| 2.10     | Conclusioni . . . . .  | 51        |
| <b>3</b> | <b>Tecnologie di conversione</b>   | <b>53</b> |
| 3.1      | Introduzione . . . . .   | 53        |
| 3.2      | Conversione bioenergetiche: opzioni di processo . . . . .                              | 53        |
| 3.3      | Conversione termo-chimica . . . . .  | 55        |
| 3.3.1    | Combustione . . . . .  | 55        |
| 3.3.2    | Gassificazione . . . . .   | 56        |
| 3.3.3    | Pirolisi . . . . .   | 57        |
| 3.3.4    | Altri processi . . . . .   | 60        |
| 3.4      | Conversione bio-chimica . . . . .  | 61        |
| 3.4.1    | Fermentazione . . . . .  | 61        |
| 3.4.2    | Digestione anaerobica . . . . .  | 62        |
| 3.5      | Conversione meccanica-chimica . . . . .  | 63        |
| 3.6      | Sistemi totalmente bio-energetici, rapporti energetici e rese<br>energetiche . . . . . | 63        |
| 3.6.1    | Rapporto energetico . . . . .  | 65        |
| 3.6.2    | Resa energetica . . . . .  | 66        |
| 3.7      | Conclusioni . . . . .  | 68        |
| <b>4</b> | <b>Modelli di pirolisi per biomasse</b>  | <b>70</b> |
| 4.1      | Introduzione . . . . .   | 70        |
| 4.2      | Modello SFOR (Singola reazione del primo ordine) . . . . .                             | 74        |
| 4.3      | Modelli più complessi . . . . .  | 78        |
| 4.3.1    | DAEM (Distribution Activation Energy Model) . . . . .                                  | 78        |
| 4.3.2    | DAEP e LUMPED MODELS . . . . .   | 80        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.4      | CPD . . . . .   | 83         |
| <b>5</b> | <b>Modello CHL</b>  | <b>91</b>  |
| 5.1      | Introduzione . . . . .  | 91         |
| 5.2      | Sviluppo del modello . . . . .  | 94         |
| 5.3      | Pirolisi dei componenti . . . . .   | 97         |
| 5.4      | Schema cinetico . . . . .   | 99         |
| 5.5      | Equazioni del modello . . . . .   | 102        |
| 5.6      | Utilizzo del modello . . . . .  | 107        |
| <b>6</b> | <b>Modello CPD, modificato per le biomasse</b>                                | <b>115</b> |
| 6.1      | Modello di devolatilizzazione a percolazione chimica . . . . .                | 115        |
| 6.2      | La statistica reticolare nella devolatilizzazione . . . . .                   | 119        |
| 6.3      | Schema cinetico . . . . .   | 126        |
| 6.4      | Conservazione di massa e condizioni iniziali . . . . .                        | 130        |
| 6.5      | Parametri cinetici . . . . .  | 131        |
| 6.6      | Frazioni in peso di gas leggeri, tar e char . . . . .                         | 132        |
| 6.7      | Rilascio di tar . . . . .   | 136        |
| 6.7.1    | Legge di Raoult . . . . .   | 137        |
| 6.7.2    | Tensioni di vapore di molecole organiche ad alto peso<br>molecolare . . . . . | 138        |
| 6.7.3    | Distillazione Flash . . . . .   | 141        |
| 6.8      | Crosslinking . . . . .  | 143        |
| 6.9      | Applicazione del modello alle biomasse . . . . .                              | 145        |
| 6.10     | Modifiche al CPD . . . . .  | 145        |
| 6.10.1   | Popolazione di frammenti . . . . .  | 145        |
| 6.10.2   | Cross-linking . . . . .   | 157        |
| 6.10.3   | Tar cracking secondario . . . . .   | 159        |
| <b>7</b> | <b>Risultati ottenuti</b>   | <b>160</b> |
| 7.1      | Introduzione . . . . .  | 160        |
| 7.2      | Cellulosa . . . . .   | 161        |
| 7.3      | Risultati per la cellulosa . . . . .  | 165        |
| 7.4      | Emicellulosa . . . . .  | 168        |

|          |                                       |            |
|----------|---------------------------------------|------------|
| 7.5      | Risutati per l'emicellulosa . . . . . | 169        |
| 7.6      | Lignina . . . . .                     | 171        |
| 7.7      | Risultati parametrici . . . . .       | 171        |
| 7.8      | Validazione con biomasse . . . . .    | 173        |
| 7.9      | Conclusioni . . . . .                 | 174        |
| <b>8</b> | <b>Conclusioni</b>                    | <b>176</b> |
|          | <b>Conclusioni</b>                    | <b>176</b> |
|          | <b>Bibliografia</b>                   | <b>178</b> |

# Introduzione

La produzione di energia da fonti rinnovabili ha visto negli ultimi decenni un costante progresso. In particolare i vantaggi ambientali che derivano potenzialmente dall'utilizzo di combustibili di origine biologica hanno dato impulso alla ricerca di tecnologie di conversione energetica volte a massimizzarne la resa. Una porzione significativa di questi sforzi è stata indirizzata allo sviluppo di modelli matematici multidimensionali di caldaie, reattori, gassificatori, pirolizzatori etc. che possono essere adoperati per progettare ed analizzare i processi di produzione e/o conversione energetica. Questi modelli rappresentano spesso strumenti indispensabili per caratterizzare i processi affiancando e in qualche caso sostituendo l'attività sperimentale con modelli numerici "equivalenti". I modelli più affermati hanno la caratteristica di essere "comprensivi", cioè di includere il maggior numero dei fenomeni fisico-chimici bilanciando opportunamente accuratezza e efficienza computazionale. Tra i sottomodelli inclusi nei modelli "comprensivi" un ruolo fondamentale è assunto dalla pirolisi, che costituisce lo stadio iniziale per una vasta gamma di processi di trattamento di combustibili (fossili e non). Obiettivo del presente lavoro di tesi è stato lo sviluppo di un modello generale di pirolisi per le biomasse in condizioni di interesse industriale, adatto ad essere implementato in RNA [1] (codice di calcolo "comprensivo" sviluppato nell'ambito della collaborazione tra Consorzio Pisa Ricerche, ENEL e Dipartimento di Ing. Chimica dell'Università di Pisa).

Come base di partenza è stato adottato un modello strutturale, già incluso in RNA per la pirolisi dei carboni, per le sue caratteristiche di flessibilità e generalità. Trattasi del modello CPD (Chemical Percolation Devolatilization model [2] che, nella versione originale, simula il carbone come un reticolo

di macromolecole soggetto ad un processo statistico di depolimerizzazione (frammentazione), per degradazione termica. Il rilascio di gas incondensabili, di vapori di tar e la formazione di una fase liquida (metaplast) e di una fase solida (char) deriva dall'evoluzione della rottura dei legami in competizione con la ricombinazione dei polimeri tramite legami stabili (crosslinking). Recentemente alcuni studi hanno mostrato l'applicabilità di modelli strutturali con caratteristiche diverse dal CPD anche alla devolatizzazione delle biomasse. Ciò suggerisce che anche il CPD può essere esteso in questa direzione e alcuni risultati sono stati già ottenuti per la lignina che ha una struttura simile al carbone di basso rango. Tuttavia ad oggi, ad eccezione del carbone e della lignina, nessun modello CPD valido per la pirolisi delle biomasse in generale (includendo le altre componenti cellulosa e emicellulosa) è stato ancora proposto.

Arrivare a definire un modello CPD generale, valido anche per le biomasse, può contribuire in maniera rilevante all'ampliamento del campo di applicazione dei codici di combustione "comprensivi". Per conseguire tale obiettivo il lavoro di tesi è stato sviluppato nel seguente modo. Dopo un fase di studio delle caratteristiche delle biomasse come fonte energetica, volto ad evidenziare il ruolo della pirolisi nelle tecnologie di processo e le caratteristiche delle biomasse che ne condizionano maggiormente la resa (Cap. 1, 2, 3), l'attenzione è stata rivolta ai modelli attualmente disponibili per la pirolisi. Dalla valutazione dei vari modelli, presentata nel Cap. 4, è emerso il modello CHL [3] che si presenta particolarmente adatto alla pirolisi delle biomasse ad alte temperature e velocità di riscaldamento (flash pirolisi). Come discusso nel Cap 5, il CHL è un modello molto complesso che include uno schema cinetico multistep di reazione (per ciascuna componente: cellulosa, emicellulosa, lignina) in un modello dettagliato di scambio termico e di materia, per una particella porosa che rilascia gas. Il modello CHL, per la sua complessità, non si presta ad essere incluso direttamente in codici di combustione "comprensivi", tuttavia essendone stata dimostrata la validità su di un ampio intervallo di condizioni sperimentali e di tipologie di biomasse, è stato utilizzato come strumento di sviluppo per il modello CPD.

Le caratteristiche del CPD originario sono state presentate nel Cap. 6, dalla



discussione si evince che mentre per la lignina è possibile accordare i parametri del modello senza sostanziali modifiche, per la cellulosa e per l'emicellulosa insorgono ostacoli importanti.

Essendo la struttura polimerica della cellulosa ben nota, la definizione dei parametri strutturali del modello non lascia margine di incertezza. Tuttavia i primi calcoli mostrano seri limiti del CPD a trattare questo tipo di reticolo, rivelando addirittura gravi incongruenze sui bilanci di massa. E' stato necessario riformulare le equazioni del modello che traducono l'evoluzione della rottura e ricombinazione dei legami nelle masse delle varie componenti (reticolo non frammentato, frammenti polimerici in fase liquida, gas incondensabili, vapori tar e char solido). A tal fine è stato introdotto uno schema originale di bilancio di popolazione tra i frammenti polimerici che ha richiesto una modifica sostanziale del ciclo di calcolo e la riscrittura del codice FORTRAN.

Con la nuova versione del modello (detto bio-CPD) messa a punto negli aspetti matematici ed informatici è stato affrontato il lavoro di accordo dei parametri del modello (strutturali, cinetici e pressioni di vapor saturo) per le singole componenti: cellulosa, emicellulosa, lignina. Il metodo seguito, discusso nel Cap. 7, è il seguente: si parte da una stima iniziale dei parametri per ciascuna componente cellulosa, emicellulosa e lignina, proposta in base a considerazioni teoriche; successivamente i valori dell'intero set vengono ottimizzati adoperando il bio-CPD in combinazione con una routine di minimizzazione per funzioni non lineari con parametri condizionati. La base dati per l'ottimizzazione consiste in vari profili temporali di riscaldamento e rilascio di gas e tar per la cellulosa e l'emicellulosa su un ampio intervallo di temperature finali. Tali profili sono stati prodotti dal CHL, adoperato come generatore di esperimenti "numerici" equivalenti per una particella "ideale" monocomponente sufficientemente piccola da trascurare i fenomeni di trasporto interno.

La procedura di ottimizzazione ha prodotto un set di parametri (strutturali, cinetici e tensioni di vapor saturo) per ciascuna componente che consente di sovrapporre al meglio i profili predetti dal CPD con quelli del CHL in tutto l'intervallo di condizioni considerato.

L'ultima fase del lavoro ha affrontato la validazione del bio-CPD con dati sperimentali di pirolisi di biomasse reali, di cui è nota la composizione nei termini di cellulosa, emicellulosa e lignina. Mantenendo fisso i set di parametri per ciascuna componente, prodotti nella precedente fase di ottimizzazione, il bio-CPD è stato adoperato in maniera predittiva simulando diverse condizioni sperimentali. Nei casi considerati i prodotti di pirolisi calcolati dal bio-CPD sono risultati in notevole accordo qualitativo e quantitativo con le misure, inoltre alle alte temperature le previsioni del bio-CPD sono risultate anche migliori del CHL. Tale risultato costituisce una prima conferma della importanza dell'approccio perseguito in questa tesi. Ovviamente sarà necessario estendere la qualifica del modello ad un intervallo più ampio di condizioni sperimentali per affermare la generalità dei parametri proposti.

# Capitolo 1

## Fonti di Energia Rinnovabili

### 1.1 Introduzione

L'energia gioca un ruolo fondamentale nella vita di tutti i giorni, ed è importante per il futuro del mondo. L'energia è il fattore principale per cui possiamo ai nostri giorni poter godere del benessere, è elemento indispensabile per lo sviluppo economico; senza energia il mondo si ferma, poiché tutto è incentrato su questa fonte tanto pregiata di cui non si può fare a meno.

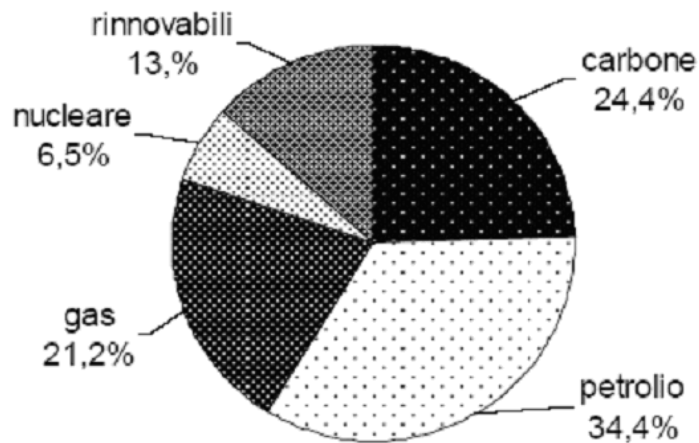
E' storicamente dimostrato che c'è una relazione forte tra la disponibilità di energia e l'attività economica e sociale. Le fonti energetiche allo stato attuale si possono inquadrare in tre grandi gruppi(Fig.1.1):

- Combustibili fossili (petrolio e suoi derivati,carbone e gas);
- Rinnovabili;
- Nucleari.

La decisione su quale di queste fonti energetiche dovrebbe essere utilizzata è una scelta che ha le sue basi su considerazioni di tipo economico, sociale, ambientale e di sicurezza.

Tra queste fonti energetiche, le rinnovabili, chiamate molto spesso risorse alternative, vanno a incidere sempre più sulla produzione mondiale di energia; la motivazione di questo incremento è da imputare ai benefici ambientali che

ne derivano, poiché si va ad abbattere sensibilmente l'inquinamento dell'aria ("fonti a zero emissioni"), e si pone un freno ai gas responsabili dell'effetto serra ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ).



Fonte: IEA Renewables Information 2005

Figura 1.1: Offerta di energia primaria nel mondo. Anno 2003 [4]

## 1.2 Fonti rinnovabili

Per fonti rinnovabili di energia si intendono tutte quelle fonti energetiche che si distinguono dalle convenzionali e dalle nucleari (Fig.1.2), le principali sono:

- Idroelettrica;
- Eolica;
- Geotermica;
- Biomasse;
- Maree e moto ondoso;

- Solare.

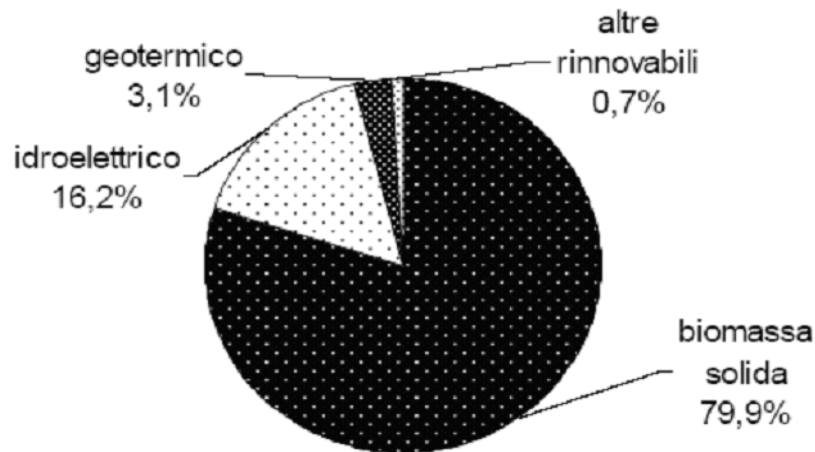
Tra tutte queste, la fonte rinnovabile più antica e peculiare è l'idroelettrica. Negli ultimi venti anni, si è assistito ad una ricerca e ad uno sviluppo nel campo dell'energie rinnovabili, che ha portato a nuove tecnologie e sistemi per produrre energia. Alla fine del 2001 la capacità installata, di sistemi a fonte rinnovabile, era equivalente al 9 % sul totale dell'elettricità generata. Nella visione di un mondo in cui si consuma globalmente fonti rinnovabili, si potrebbe ipotizzare di raggiungere una produzione elettrica, nel 2050, di 318 EJ (1ExaJoule =  $10^{18}$ J) [5].

### 1.2.1 Idroelettrica

Energia idroelettrica è un termine usato per definire l'energia elettrica ottenibile a partire da una caduta d'acqua, convertendo con appositi macchinari l'energia meccanica (potenziale) contenuta nella portata d'acqua trattata. Gli impianti sfruttano l'energia potenziale meccanica contenuta in una portata di acqua disponibile ad una certa quota rispetto a quella in cui sono posizionate le turbine.

Circa il 20% dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili nel mondo è di origine idroelettrica. Questa percentuale non rende bene l'idea dell'importanza che questa fonte di energia ha svolto nello sviluppo di molti Paesi, ove è stata a lungo l'unica risorsa energetica. In Svizzera, Austria, Norvegia, Svezia, Islanda e Italia (ma anche in Francia, Giappone e Canada) il maggiore impulso all'industrializzazione, all'inizio del secolo, è stato dato proprio dalla possibilità di disporre di centrali idroelettriche. In Italia, la quota dell'energia idroelettrica, che adesso è del 15 -18% della produzione totale, era di oltre l'80% all'inizio della seconda guerra mondiale e di quasi il 70% nel 1963, all'atto della nazionalizzazione del settore elettrico. In alcune nazioni a forte sviluppo (Norvegia, Islanda, Svizzera, Austria, Canada, ecc.) l'energia idraulica rimane ancora la principale fonte elettrica. In Cina, poi, l'energia idroelettrica ha un ruolo particolare: oltre ad alcuni grandi impianti, esiste un gran numero(oltre centomila) di mini e micro centrali, con potenze comprese tra 10 e 200 kW, utilizzate per alimentare comunità agricole isolate.

In pratica circa l'80% della popolazione rurale di questo Paese soddisfa i fabbisogni di energia elettrica con questa fonte, che viene anche utilizzata per l'irrigazione, cioè per scopi agricoli e artigianali.



Fonte: IEA Renewables Information 2005

Figura 1.2: Quote di produzione di energia da fonti rinnovabili nel mondo. Anno 2003.

Le centrali idroelettriche possono essere classificate in base a vari elementi:

1. altezza del salto disponibile (centrali a bassa, media, e alta caduta a seconda che il salto sia rispettivamente compreso fino a 50 metri, 250 metri o superiori);
2. portata utilizzabile (centrali di piccola, media, e grande portata in base ad una portata d'acqua rispettivamente fino ad una decina di  $m^3$ /secondo, un centinaio  $m^3$ /secondo o superiore);
3. per tipologia, ossia per il sistema di utilizzazione dell'acqua (impianti ad acqua fluente, a bacino, a serbatoio, ad accumulo mediante pompaggio nelle ore di scarsa richiesta).

I primi impianti ad essere costruiti furono di tipo fluente (così detti perché il flusso dell'acqua non può essere regolato a piacimento), realizzati sbarrando i corsi d'acqua con traverse che creano salti limitati e non influiscono in modo apprezzabile sul corso a monte. Allo scopo di garantire una potenza costante dell'impianto durante tutto l'anno, sono in genere dimensionate sulla portata minima; ciò implica la non utilizzazione di portate maggiori e quindi perdite energetiche. Quando le portate sono molto variabili nell'anno si possono realizzare bacini o serbatoi con la costruzione di apposite dighe che permettono l'accumulo di acqua per sfruttarla nei momenti di maggiore richiesta. Su questa linea sono poi nate le moderne centrali di accumulo per pompaggio (dette anche semplicemente centrali a pompaggio). Esse prevedono due bacini uno posto a monte e l'altro a valle. La possibilità di accumulare acqua in quota consente di seguire la notevole variabilità del carico della rete (domanda): nelle ore diurne di punta, quando la richiesta è maggiore, l'acqua è fatta fluire dal bacino superiore a quello inferiore passando dalle turbine accoppiate ai generatori elettrici in parallelo alla rete; nelle ore notturne e nei giorni festivi, quando la domanda di elettricità è minima, l'acqua viene ripompata al bacino superiore, in modo da ricostituire l'invaso occorrente al successivo ciclo di funzionamento. In pratica le centrali di pompaggio assorbono corrente poco pregiata (prevalente la produzione di base notturna proveniente dal parco termoelettrico), per restituirne una quantità minore (circa il 70%, a causa delle perdite del ciclo) ma di maggior pregio nelle ore di punta. Esse costituiscono un elemento di grande importanza per la gestione della rete elettrica: infatti possono entrare in servizio rapidamente per far fronte ad aumenti della domanda e sono in grado di seguire l'andamento del carico, anche nelle ore di punta; inoltre garantiscono un'elevata disponibilità poiché sono svincolate dall'idrologia (si devono solo reintegrare le perdite per evaporazione). I Paesi di montagna presentano caratteristiche favorevoli per la realizzazione di centrali con pompaggio. In Italia sono stati realizzati impianti di tal genere fino a potenze unitarie superiori a 1000 MW.

## 1.2.2 Eolica

La tecnologia in questo settore ha raggiunto livelli tali da permettere di produrre energia elettrica, si parla di kWh, a costi competitivi con quelli delle fonti fossili convenzionali. Nei Paesi industrializzati con la sperimentazione su nuovi prototipi e differenti materiali, si va ad incrementare le prestazioni delle macchine eoliche.

Le macchine eoliche più comuni sono due ad:

- asse orizzontale;
- asse verticale.

Una macchina è ad asse orizzontale quando l'asse del rotore è parallelo alla direzione del vento e le pale ruotano perpendicolarmente ad esso, mentre è ad asse verticale, quando il rotore è perpendicolare alla direzione del vento. Le macchine ad asse verticale sono più adatte per sfruttare venti più variabili e richiedono una struttura e sistemi di controllo meno sofisticati. Le macchine ad asse orizzontale hanno bisogno invece, di sistemi più complessi di gestione della tensione e della frequenza, ma hanno un rendimento aerodinamico maggiore, per cui sono quelle più utilizzate.

Gli attuali aerogeneratori non hanno nulla in comune con i classici mulini a vento o con gli apparecchi utilizzati in agricoltura per il pompaggio dell'acqua: sono invece macchine sofisticate ( a due o tre pale), costruite con materiali idonei a sopportare le sollecitazioni, che nel caso delle macchine più grandi, sono confrontabili a quelle delle ali di aeroplani. Le estremità delle ali raggiungono velocità superiori anche di cinque volte a quelle del vento, quando siamo in presenza di raffiche anomale o tempeste si potrebbero raggiungere, sui bordi, anche velocità vicine a quelle supersoniche. Nessun aerogeneratore potrebbe sopportare tali sollecitazioni, ecco allora che vengono forniti di sistemi automatici di frenata o di messa in "panne" delle pale. Negli ultimi anni il costo del kWh eolico si è notevolmente abbassato ed è quindi logico attendersi lo sviluppo di tale fonte, che assicura risparmi di combustibili fossili e zero emissioni inquinanti. Tali centrali per raggiungere potenze significative, devono coprire aree estese ( per sostituire una centrale



convenzionale da 1000MW occorrerebbero 2-3000 aerogeneratori, che devono essere posizionati a una distanza sufficiente tra di loro per sfruttare utilmente il vento - si raggiungono densità medie di potenza di  $10 \text{ MW/km}^2$  ) e risultano acusticamente e paesaggisticamente non sempre tollerati dalla popolazione. Altre controindicazioni che si possono rilevare sono le possibili interferenze elettromagnetiche.

### 1.2.3 Geotermica

La trasformazione di energia geotermica in elettrica è avvenuta per la prima volta a Larderello (Italia), nel 1913. Si trattava di una centrale di modesta potenza (250 kW, che poi fu potenziata con tre gruppi da 2.5MW ognuno) che sfruttava i soffioni boraciferi derivanti dal sottosuolo a temperature di 140-250 °C e pressioni tra 5 e 25 atm. La strada intrapresa in Italia, fu seguita anche in Giappone e Stati Uniti dove si cerco, con perforazioni di tipo sperimentale, soffioni per la produzione di energia elettrica. Per quasi cinquanta anni la centrale geotermica di Larderello ( che nel 1939-40 fu potenziata a 126 MW) rimase la predominante al mondo, fino al 1959, quando entro in servizio la centrale di Wairakei, in Nuova Zelanda.

Quando il prezzo delle fonti convenzionali non risulta poi eccessivo, la produzione di elettricità per via geotermica presenta scarse attrattive, a causa degli investimenti di impianto onerosi (non giustificabile nemmeno per il fatto che il fluido geotermico è quasi gratuito, e quindi va ad incidere poco sull'investimento iniziale). I maggiori sviluppi geotermici sono pertanto attesi in quei Paesi con rilevanti anomalie termiche del sottosuolo in regioni isolate, nelle quali sarebbe oneroso trasportare elettricità prodotta da altre fonti. Infatti un notevole sviluppo geotermico è in corso nelle Filippine e in Indonesia (isola di Giava), ove si registrano le caratteristiche sovra citate.

Le caratteristiche di centrale dipendono dal tipo di fluido disponibile, che può essere a vapore dominante ( a volte a vapore secco) oppure ad acqua dominante.

Nel primo caso il vapore viene inviato direttamente nelle turbine (talora a condensazione) e scaricato nell'ambiente. I campi a vapore dominante attual-

mente sfruttati sono una decina nel mondo, oltre a quelli di Larderello e The Geysers (California, USA) ( questi due alimentano una potenza installata di circa 1000 MW).

Nel secondo caso, più frequente, di campi ad acqua dominante, il sistema prevalente di sfruttamento prevede una fase di separazione dell'acqua dal vapore che viene successivamente utilizzato per azionare il turboalternatore. Si stanno perfezionando macchine bifasi che utilizzano direttamente il fluido (acqua + vapore) endogeno.

Si deve ricordare che i fluidi geotermici ad acqua dominante, oltre a contenere inquinanti per l'aria il suolo e le acque di superficie, contengono molto spesso sostanze corrosive o incrostanti che rendono onerose le spese di manutenzione degli impianti e che costringono a specifici accorgimenti progettuali su ogni singolo campo, con conseguente ripercussione sui costi e sui tempi di realizzazione.

I rischi che si incontrano in geotermia sono assai maggiori che in altre attività di esplorazione del sottosuolo, a causa delle maggiori difficoltà di conoscere, prima della trivellazione, il grado di fertilità del pozzo e la composizione chimica del fluido.

#### 1.2.4 Biomasse

L'utilizzo della biomassa per combustione diretta può aver luogo in modo diretto nei casi in questa abbia un sufficiente potere calorifico per essere utilizzata come combustibile; è il caso del legno e degli scarti di alcuni processi industriali, che possono essere bruciati direttamente in apposite caldaie per produrre vapore.

In genere però le biomasse hanno un elevato tenore di umidità, perciò talvolta è necessario preliminarmente essicarla. Oppure nel caso di biomasse derivanti da rifiuti solidi urbani, occorrono varie fasi di separazione per eliminare inerti, plastiche, vetro e metalli.

Attualmente la combustione della biomasse viene realizzata su griglia (fisse o mobili) o in letti fluidi (bollenti o circolanti) inseriti in una tradizionale camera di combustione provvista di evaporatori e successivi surriscaldatori

di vapore.

Tra le due, quella su griglia risulta più economica dal punto di vista realizzativo e dei costi, mentre il letto fluido risulta più vantaggioso per quanto concerne il controllo delle emissioni inquinanti, particolarmente in termini di CO.

Per tutte e due le tecnologie è possibile effettuare la co-combustione, cioè insieme alle biomasse per esempio lignocellulosiche, di altri combustibili più o meno pregiati (dal carbone ai fanghi industriali).

Gli impianti utilizzati per la combustione diretta delle biomasse hanno tagli di decine di MW elettrici: in Italia esistono vari esempi di impianti a biomassa (a Cutro, Pozzilli, e nel Cadore) di circa 10-20 MW, per lo più alimentate con rifiuti lignocellulosici, cippato di legno, sansa, residui agricoli, ecc. Uno degli esempi più importanti, a livello mondiale, è la centrale della Mc Neil (Vermont-USA) con un impianto a griglia da circa 60 MW elettrici. Molti impianti a griglia e a letto fluido sono presenti in Finlandia, Norvegia, e Danimarca.

Mentre per digestione anaerobica si va ad utilizzare quella biomassa umida che non può essere bruciata, se non preventivamente essiccata. Composti organici possono dar luogo, in condizioni di anaerobiosi, a produzione di gas metano e la notevole diffusione in natura di tale gas, conferma quanto frequenti siano state le condizioni di digestione anaerobica spontanea.

### 1.2.5 Maree e moto ondoso

L'unica centrale di taglia industriale che sfrutta l'energia del mare per la produzione di elettricità è quella francese costruita nel 1966 in Bretagna, tra le città di Dinard e Saint-Malo, sull'estuario del fiume Rance. Essa sfrutta l'onda di marea, che in tale località raggiungono i 13 metri.

La centrale è formata da una diga costruita in un punto del fiume largo 760 metri, a 3 km dall'estuario; il bacino si estende per 20 km verso l'entroterra e ha una capacità di 170 milioni di m<sup>3</sup> di acqua. All'interno della diga, a circa 10 metri sotto il livello minimo di area, sono state installate 24 condotte con turbogeneratori da 10 MW, per una potenza complessiva di 240 MW.

La centrale ha funzionamento discontinuo: infatti quando l'acqua del bacino e quella del mare hanno un dislivello minimo le turbine restano ferme.

La successione di fasi per produrre l'energia è la seguente: quando l'oceano è al livello minimo si aprono le paratoie della diga e l'acqua defluisce verso il mare finché i due livelli si eguagliano.

Le paratoie quindi vengono chiuse mentre il mare sale. Quando la marea è sufficientemente alta, l'acqua viene fatta entrare nel bacino finché il dislivello diventa minimo. I turboalternatori quindi producono energia elettrica per tutto il tempo in cui c'è dislivello sufficiente tra interno ed esterno, in quanto le turbine sono reversibili (possono girare nei due sensi).

La centrale di Rance produce circa 540 GWh l'anno, cioè circa un quarto della produzione di una centrale della medesima potenza ad acqua fluente che funzionasse tutte le ore dell'anno.

Centrali maremotrici, come quella di Rance, possono produrre una maggiore potenza se viene previsto anche il pompaggio. Per poter sfruttare le onde marine, le configurazioni dei diversi impianti sperimentati realizzati puntano essenzialmente ad utilizzare in maniera continua il moto ondoso (variazioni periodiche, di energia cinetica e potenziale) attraverso sistemi di accumulo che permettono di restituire l'energia delle onde in tempi e modi voluti.

Le sperimentazioni prevalenti si basano sulla trasformazione dell'energia cinetica in energia di compressione dell'aria, oppure direttamente in energia meccanica tramite macchine rotanti. I principali sistemi proposti prevedono: boe oscillanti con ancoraggio, compressione in campane galleggianti, compressione d'aria tramite sistemi deformabili immersi, boe con eliche operanti in risonanza. Interessante una proposta italiana, del prof. C. Caputo, mirata allo sfruttamento anche delle onde relativamente piccole, come quelle dei bacini chiusi.

Per lo sfruttamento del gradiente termico marino è stato finora realizzato solo qualche prototipo di piccolissima taglia; in particolare è stata proposta una centrale sommersa a ciclo chiuso Rankine, ad ammoniacca come fluido di lavoro, che passando dallo stato liquido a quello gassoso in funzione delle variazioni di temperatura esterna, si espande azionando una turbina o un motore alternativo.

Di una centrale simile, ma a ciclo aperto, l'industria francese aveva iniziato la costruzione in Costa d'Avorio, ma poi tale progetto fu abbandonato quando il paese fu reso indipendente. Il progetto prevedeva di utilizzare come fluido di lavoro direttamente l'acqua del mare, che doveva essere fatta evaporare sotto "vuoto parziale"; il vapore prodotto doveva alimentare una turbina prima di essere ricondensato mediante acqua marina prelevata in profondità.

### 1.2.6 Solare

L'energia solare può essere utilizzata per produrre energia elettrica in una duplice maniera: convertire l'energia radiante del sole, opportunamente concentrata, in energia termica conseguentemente convertita in energia elettrica attraverso comuni cicli termodinamici (solare termico) o attraverso dispositivi fotovoltaici che consentono di convertire l'energia radiante del sole direttamente in energia elettrica, sfruttando l'effetto fotovoltaico, ossia la generazione di una differenza di potenziale, tra due elettrodi di un semiconduttore, da parte di un flusso di fotoni che interagiscono con il materiale.

Il primo tipo è una tecnologia che permette la conversione diretta dell'energia solare in energia termica (calore). Il calore che si ricava può essere utilizzato per riscaldare abitazioni, per la produzione di energia elettrica, per raffreddare, per muovere motori, per la produzione di idrogeno, ecc. L'applicabilità di maggior convenienza e accessibilità è per il riscaldamento domestico, anche se negli ultimi anni si sta studiando la sua applicabilità anche nel campo della produzione industriale di energia elettrica. A questo proposito, in Italia ENEL e ENEA stanno lavorando al progetto Archimede, che consiste nella realizzazione di un impianto sperimentale, a Priolo Gargallo [6], in cui, per mezzo di specchi parabolici lineari, si concentra la luce diretta del sole su un tubo ricevitore (dentro il quale scorre il fluido termovettore), che assorbe l'energia raggiante e la converte in calore ad alta temperatura. Il fluido riscaldato (a  $550^{\circ}\text{C}$ ) viene convogliato in un serbatoio "caldo", che costituisce l'accumulo di fluido caldo ad alta temperatura. Da qui, il fluido caldo viene convogliato ad un scambiatore in cui cede parte del suo calore, con il quale si genera vapore che alimenta un sistema convenzionale di produzione

di energia elettrica. Il fluido conclude la sua corsa in un serbatoio “freddo”, a 290°C da dove viene convogliato nel ciclo di partenza (Fig.1.3).

Il solare fotovoltaico, con la scoperta dell'effetto fotovoltaico che risale al 1839, ha avuto le prime applicazioni pratiche solo nella seconda metà del '900, quando sono state sviluppate celle fotovoltaiche al silicio per rifornire di energia elettrica i satelliti artificiali inviati nello spazio.

Si trattava di dispositivi molto costosi, che trovavano la loro applicabilità solo in ambito di progetti spaziali. Dopo la crisi energetica del 1973 si cominciò a pensare ad un'applicazione terrestre delle celle fotovoltaiche e iniziò una frenetica ricerca anche nelle tecnologie dei materiali, che ha portato a considerare il fotovoltaico come una possibile opzione per la fornitura di elettricità commerciale.

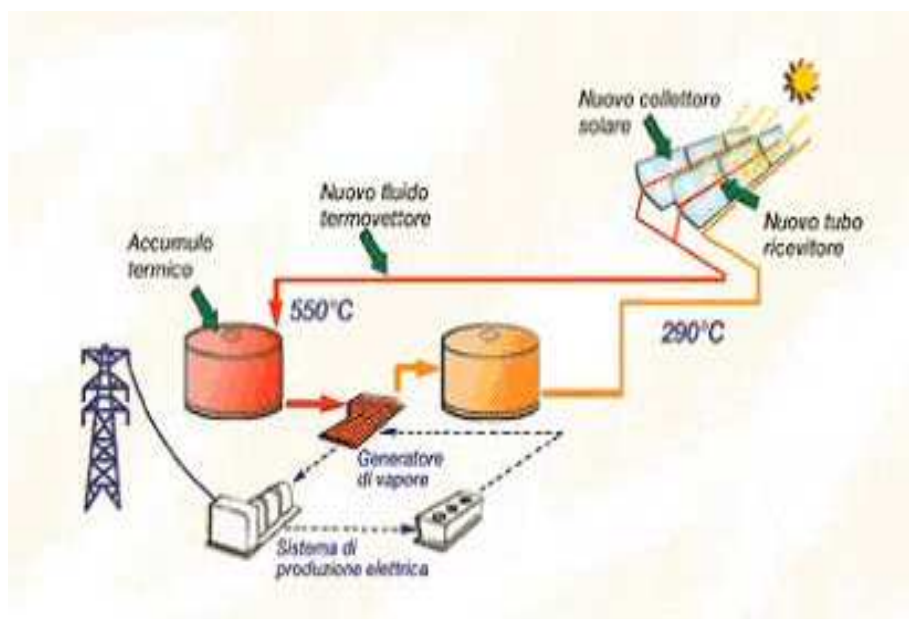


Figura 1.3: Schematizzazione dell'impianto a concentrazione progettato da ENEA.

Oggi le celle fotovoltaiche hanno trovato la competitività economica in alcune nicchie di mercato, dove è richiesta una modesta potenza elettrica e non sia disponibile l'alimentazione dalla rete (piccole utenze isolate, alimentazione

di particolari orologi, calcolatori, ecc.).

Le celle fotovoltaiche hanno potenza inferiore ad 1 watt e singolarmente non possono essere utilizzate per scopi pratici, esse vengono pertanto montate in serie per formare dei moduli composti da alcune centinaia di celle. Più moduli, a loro volta, sono inseriti in pannelli che sono poi assemblati insieme per formare il campo fotovoltaico (centrale). Poiché i pannelli producono corrente continua, in generale è necessario abbinare ad essi delle apparecchiature di conversione della corrente continua in alternata (inverter); inoltre, con l'eccezione dei moduli funzionanti in parallelo con la rete elettrica, sono necessari sistemi di accumulo per rendere disponibile l'elettricità nelle ore senza sole. L'energia fotovoltaica presenta indubbi vantaggi:

- la conversione della radiazione solare in elettricità è diretta e senza inquinamento ambientale;
- una volta installate le celle solari, che hanno una vita media di circa 15 anni, non comportano oneri di esercizio e manutenzione;
- l'installazione può essere effettuata sul luogo ove l'energia è necessaria e non vi sono quindi oneri di trasporto dell'energia;
- infine gli impianti sono modulari e quindi la potenza può essere aumentata nel tempo.

Gli svantaggi sono legati alla bassa intensità e discontinuità dell'energia solare ( le celle non funzionano di notte e hanno rendimenti bassi nelle ore poco soleggiate o con cielo coperto), e al basso rendimento di conversione dei fotoni in elettroni (questo richiede la copertura di vaste aree per disporre di potenze significative). A ciò va aggiunto il problema del costo, che attualmente è ancora di un ordine di grandezza superiore a quello del kWh prodotto da fonti convenzionali (può risultare anche 10-15 volte superiore per forniture elettriche isolate, che necessitano di sistemi di accumulo). Nella Tab.1.1 proponiamo i principali impieghi delle fonti rinnovabili presentate in precedenza, con lo scopo di presentare in maniera sintetica l'utilizzo di queste risorse.

| Risorsa energetica alternativa | Conversione energetica e possibile applicabilità della risorsa   |
|--------------------------------|--|
| Idroelettrica                  | Generazione di potenza elettrica   |
| Biomassa                       | Generazione di potenza elettrica e di calore, pirolisi, massificazione, digestione   |
| Geotermica                     | Riscaldamento urbano, generazione elettrica, hydrothermal, hot dry rock  |
| Solare termica                 | Sistemi solari per il riscaldamento domestico, e prototipi di accumulo di energia da utilizzare per generare potenza elettrica |
| Solare fotovoltaica            | Generazione di potenza termica, riscaldamento acqua, fotovoltaico  |
| Vento                          | Generazione di potenza, pompaggio acqua  |
| Maree e onde marine            | Sfruttamento energia delle maree tramite barriere, generazione di potenza elettrica  |

Tabella 1.1: Principali fonti rinnovabili e loro applicazioni.

### 1.3 Normativa nazionale per quanto concerne la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili

Il decreto Bersani (D.Lgs. 16 marzo 1999, n. 79, art.11), in conformità alla direttiva europea 96/92/CE, ha posto particolare attenzione al problema energetico dal punto di vista economico e ambientale, incentivando lo sviluppo di fonti rinnovabili e andando incontro ai vincoli di emissione dei gas serra imposti dal protocollo di Kyoto.

Tale decreto prevede, che ogni produttore di energia elettrica, debba immettere in rete una quantità di energia, derivante da fonti rinnovabili, pari al 2%.

Una volta che un impianto è qualificato come “alimentato da fonte rinnovabile”, la sua produzione annua gli conferirà il diritto di assegnazione, da parte del gestore della rete nazionale (GRTN per l'Italia), di un certificato verde per ogni 100 MWh annualmente prodotti, per i primi 8 anni di esercizio dell'impianto, successivi al periodo di collaudo ed avviamento.



L'adempimento all'obbligo di produzione del 2% di energia elettrica da fonti rinnovabili può avvenire secondo tre modalità:

- Acquisto di certificati verdi (pari alla quota soggetta all'obbligo) attribuiti ai produttori di energia elettrica da nuovi impianti a fonti rinnovabili;
- Messa in opera di nuovi impianti a fonte rinnovabile (ai quali verranno concessi i relativi certificati verdi);
- Importazione di nuova energia rinnovabile proveniente da paesi che adottano analoghi incentivi su basi di reciprocità.

Inoltre, i titoli possono essere emessi:

- a preventivo, su richiesta del produttore in base alla producibilità degli impianti;
- a consuntivo, in base all'energia effettivamente prodotta.

Lo Stato Italiano, in quanto aderente al protocollo di Kyoto, è tenuto a dover abbassare le emissioni di gas serra. Tale riduzione, per i paesi della comunità Europea nel loro insieme, deve essere dell'8%.

## 1.4 Energia da fonti rinnovabili in Italia

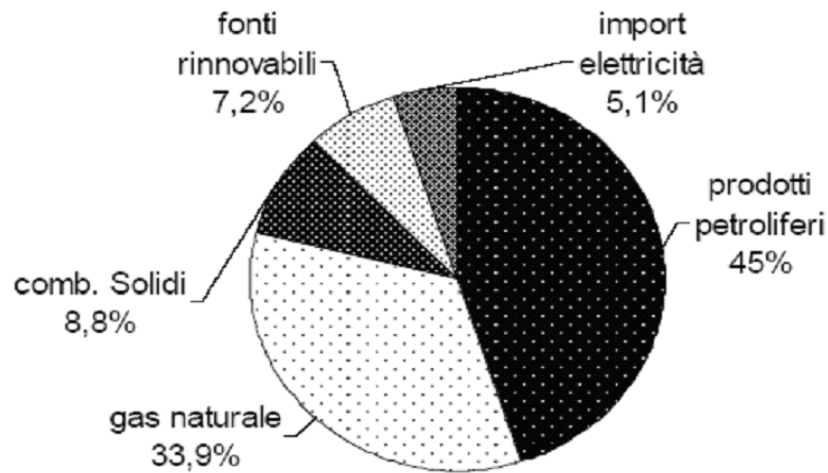
Nel 2004 le fonti rinnovabili di energia hanno contribuito complessivamente al consumo interno lordo<sup>1</sup> (CIL) italiano per una percentuale di poco superiore al 7% (Fig.1.4).

D'altra parte, considerato l'elevato tasso di dipendenza energetica dall'estero, le fonti rinnovabili costituiscono, con il 45% circa della produzione interna totale di energia, la principale fonte di energia endogena.

In Fig.1.5 si riporta l'andamento negli ultimi cinque anni del contributo delle diverse fonti al bilancio nazionale. Si rileva una crescita contenuta del

---

<sup>1</sup>Consumo interno lordo: somma dei quantitativi di fonti primarie prodotte, di fonti primarie e secondarie importate e della variazione delle scorte di fonti primarie e secondarie presso produttori e importatori, diminuita delle fonti primarie e secondarie esportate.



Fonte: elaborazioni dai dati MAP (Bilancio di Sintesi 2004)

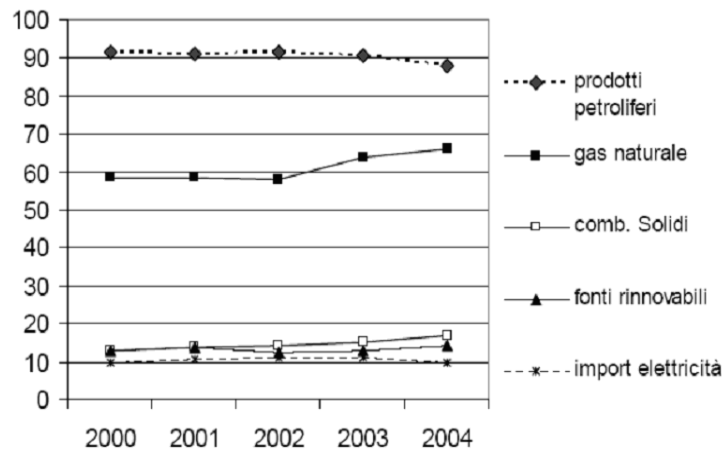
Figura 1.4: Consumo interno lordo per fonte di energia. Italia 2004.

contributo da fonti rinnovabili, mentre appare evidente il minor ricorso ai prodotti petroliferi a vantaggio del gas naturale e, in piccola misura, anche dei combustibili solidi.

In Fig.1.6 sono riportati i dati relativi alla produzione di energia da fonti rinnovabili negli ultimi cinque anni.

Si nota come l'incremento percentuale più significativo, pur restando su valori assoluti molto bassi, provenga da fonti quali l'eolico, il fotovoltaico, i rifiuti e le biomasse che passano, sul totale delle rinnovabili, da poco più del 14% del 2000 a quasi 26% del 2004. La Fig.1.7 mostra il contributo energetico, in termini di ktep (migliaia di tonnellate equivalenti di petrolio) di energia primaria sostituita, fornito negli ultimi 5 anni da alcune tipologie di fonti rinnovabili.

Si vede come l'idroelettrico, che fornisce la quota più rilevante, sia caratterizzato da una forte fluttuazione da attribuire a fattori idrici, mentre la



Fonte: elaborazioni ENEA su dati MAP

Figura 1.5: Consumo interno lordo di energia per fonte. Anni 2000-2004.

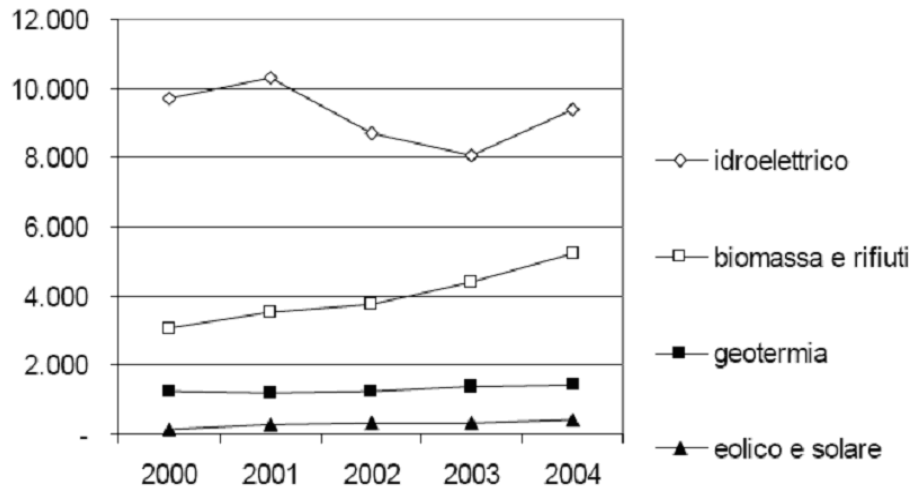
| Fonti Energetiche                | 2000          | 2001          | 2002          | 2003          | 2004          |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Idroelettrico <sup>1</sup>       | 9.725         | 10.299        | 8.694         | 8.068         | 9.404         |
| Eolico                           | 124           | 259           | 309           | 321           | 406           |
| Fotovoltaico                     | 4             | 4             | 4             | 5             | 6             |
| Solare Termico                   | 11            | 11            | 14            | 16            | 18            |
| Geotermia                        | 1.248         | 1.204         | 1.239         | 1.388         | 1.409         |
| Rifiuti                          | 461           | 721           | 818           | 1.038         | 1.305         |
| Legna ed assimilati <sup>2</sup> | 2.344         | 2.475         | 2.489         | 2.814         | 3.300         |
| Biocombustibili                  | 95            | 146           | 189           | 255           | 280           |
| Biogas                           | 162           | 196           | 270           | 296           | 335           |
| <b>Totale</b>                    | <b>14.173</b> | <b>15.314</b> | <b>14.026</b> | <b>14.202</b> | <b>16.463</b> |

<sup>1</sup> Solo energia elettrica da apporti naturali valutata a 2.200 kcal/kWh

<sup>2</sup> Non include risultati indagine ENEA sul consumo di legna da ardere nelle abitazioni

Fonte: elaborazione ENEA su dati di origine diversa

Figura 1.6: Energia da rinnovabili in equivalente fossile sostituito (ktep). Anni 2000-2004.



Fonte: elaborazione ENEA su dati di origine diversa

Figura 1.7: Produzione di energia da rinnovabili (ktep).Italia 2000-2004.

geotermia mostra un aumento del 10 % sull'intero periodo.

Per quanto riguarda le altre fonti rinnovabili si evidenzia il buon incremento della produzione da biomassa e rifiuti, comunque attestata su valori ancora molto lontani da quelli tipici dei Paesi europei, mentre la produzione da eolico e fotovoltaico non ha subito incrementi apprezzabili, come si può rilevare dal grafico.

## Capitolo 2

# Le Biomasse Come Fonte Rinnovabile

### 2.1 Introduzione

Con il termine biomassa si intende tutto quel materiale organico che è presente sottoforma di vegetazione (quindi alghe, alberi e piantagioni). La biomassa è prodotta da piante verdi, per mezzo della fotosintesi, reazione in cui si converte la luce solare in nuovo materiale vegetale, ne fanno parte quindi piante di tipo acquatico e terrestre, e tutti gli scarti vegetali.

La fonte energetica biomassa può essere considerata come materiale organico in cui si immagazzina l'energia luminosa emessa dal sole sottoforma di legami chimici. Quando questi legami sono rotti per digestione, combustione o decomposizione, queste sostanze rilasciano energia accumulata nei legami chimici.

La biomassa è da sempre una delle principali fonti energetiche per l'umanità, allo stato attuale essa contribuisce per il 10-14% al fabbisogno mondiale di energia. E' quindi importante incoraggiare l'utilizzo di questa risorsa potenziale, con i conseguenti benefici che se ne possono trarre. La sua applicabilità può essere inquadrata come un combustibile supplementare a quelli convenzionali per produrre energia elettrica, oppure usato come rifornimento del gas naturale, o come gas d'accensione di motori.

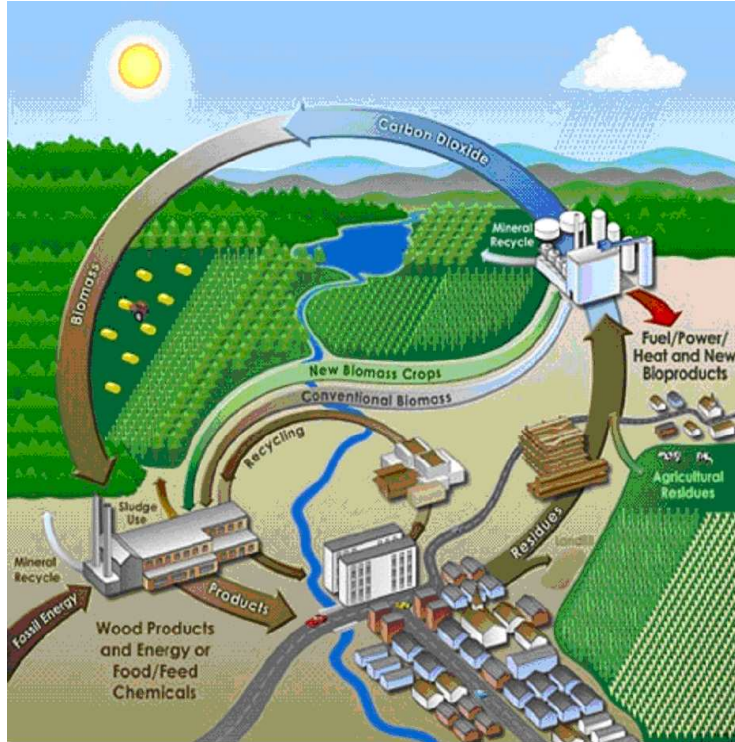


Figura 2.1: Ciclo del carbonio.

La conversione della biomassa in energia può essere realizzata in diversi modi, la scelta del processo da utilizzare è condizionata molto dal tipo di combustibile più adatto per l'applicazione finale a cui sarà destinato; ad esempio se la biomassa sarà sfruttata come gas d'accensione dei motori, il combustibile dovrà essere fornito sotto forma di gas o di liquido. La produzione di gas combustibile da biomassa può realizzarsi con l'applicazione di diverse tecnologie, ognuna delle quali con le proprie peculiarità, con i suoi vantaggi e i suoi svantaggi (gassificazione, pirolisi, digestione anaerobica).

La biomassa è il materiale vegetale che deriva dalla reazione, denominata fotosintesi, fra CO<sub>2</sub> presente nell'aria, l'acqua e la luce. Proprio attraverso il processo di fotosintesi, l'energia solare è trasformata in energia chimica, che è rappresentata dall'energia dei legami chimici delle molecole ottenute con questa reazione. I prodotti di reazione non sono altro che carboidrati che

vanno a costituire le basi sui cui si costruisce la biomassa.

Tipicamente la fotosintesi converte meno dell'1% della luce solare disponibile, per poi immagazzinarla come energia di legame. La luce solare non è altro che il catalizzatore della reazione in cui i reagenti sono convertiti in nuovi legami chimici, da cui hanno origine i componenti strutturali delle biomasse. Se i processi con cui si vuole ottenere energia dalla biomassa sono pensati efficacemente, in modo chimico o biologico, i prodotti che se ne ricavano, combinati con l'ossigeno, daranno nuovamente come prodotto finale  $\text{CO}_2$  e acqua. Si viene quindi a creare un processo ciclico, in cui l'anidride è sia il reagente di partenza, sia il prodotto finale (Fig.2.1), disponibile successivamente a produrre nuova biomassa.

Il valore di un particolare tipo di biomassa dipende dalle proprietà chimiche e fisiche delle molecole di cui è fatta. Per millenni gli uomini utilizzavano l'energia immagazzinata nei legami chimici, bruciando la biomassa come combustibile per riscaldarsi, e mangiando tutta quella parte di vegetazione con elevato contenuto nutrizionale, per il fatto che le piante sono ricche di zucchero e di amido.

Negli ultimi decenni le biomasse sono state utilizzate sottoforma di biomassa fossile, come carbone e olio, ma tali fonti di energia richiedono per essere rinnovate milioni di anni, quindi in questo senso non si possono reputare le biomasse fossili come un fonte rinnovabile, poiché la scala di tempo per il loro riutilizzo non è paragonabile a quella umana.

Bruciando combustibili fossili si utilizza biomassa "vecchia", e si genera  $\text{CO}_2$  "nuova", senza un bilanciamento nel breve periodo tra il consumo e la produzione di gas, con conseguente accumulo d'anidride carbonica, questo fatto va a contribuire all'effetto serra e all'esaurimento di una risorsa non rinnovabile. La combustione della biomassa non contribuisce ad apportare nuova  $\text{CO}_2$  all'atmosfera, poiché assicurando la crescita di nuovi raccolti si garantisce che l'anidride carbonica possa essere assorbita dalla vegetazione stessa, per dar luogo nuovamente al ciclo del carbonio.

Un fattore molto importante, che viene molto spesso trascurato quando si considera la biomassa come un rimedio al surriscaldamento della terra, è il tempo di ritardo che intercorre tra l'istante in cui si ha il rilascio della  $\text{CO}_2$

per combustione di combustibili fossili e il suo eventuale assorbimento come biomassa, questo tempo può molte volte richiedere decine di anni.

Uno dei dilemmi per lo sviluppo del mondo è il bisogno di rintracciare questo tempo di attesa e pianificare le appropriate azioni per mitigare questo ritardo. Un dilemma altrettanto stringente che affligge il mondo è il consumo di biomassa, con gli indiscussi benefici che comporta, senza tener conto di implementare un programma d'inserimento di nuove piantagioni per rimpiazzare quelle sfruttate.

Numerosi tipi di raccolti sono stati proposti e sono stati testati per dare luogo ad un'agricoltura che ha come obiettivo quello di produrre energia.

I raccolti energetici potenziali includono raccolti boschivi e piantagioni erbacee (tutti raccolti perenni), raccolti di amido (granturco), zucchero (canna da zucchero) e semi oleiferi (girasoli).

In genere le caratteristiche del raccolto energetico ideale sono:

- Alta resa (massima produzione di materiale secco per ettaro);
- Bassa energia impiegata per prodotto;
- Basso costo;
- Composizione del raccolto con pochi contaminanti;
- Richiesta di pochi fertilizzanti.

Le caratteristiche desiderate dipendono anche dalle condizioni climatiche locali e dalle caratteristiche del terreno che può essere più o meno adatto. Il consumo di acqua può essere talvolta una limitazione di molte aree del mondo, tanto che un importante fattore è la resistenza di particolari raccolti alla carenza di acqua. Altri fattori importanti per le colture sono la resistenza ai pesticidi e la richiesta di fertilizzanti.



## 2.2 Motivazioni e vantaggi dell'energia da biomasse

Negli ultimi dieci anni, a livello mondiale, l'interesse sempre più crescente per le fonti rinnovabili, ha incentivato la ricerca per le biomasse viste come risorsa energetica.

Ci sono alcune ragioni al riguardo:

- Le tecnologie sviluppate sulla conversione, sulla produzione dei raccolti, ecc, promettono l'applicabilità delle biomasse a basso costo e con un'efficienza di conversione più alta di quella precedentemente possibile. Per esempio, quando la biomassa residua a basso costo è usata come combustibile, il costo dell'elettricità diviene competitivo con la produzione di energia da fonti convenzionali. Opzioni più avanzate per produrre elettricità stanno andando sempre più ad incentivare l'effettivo uso delle piantagioni energetiche, per esempio la produzione di metanolo e idrogeno per mezzo di processi di gassificazione;
- Lo stimolo da parte del settore agricolo, specialmente nell' Europa dell'est e negli Stati Uniti, il quale è produttore di eccedenze alimentari. Questa situazione ha portato ad una politica che prevede che le terre siano messe in disuso con l'intento di ridurre l'esubero delle scorte alimentari. Problemi relativi, così come l'abbandono delle zone rurali e il pagamento di significative sovvenzioni per tenere in buono stato la terra, ha stimolato lo sviluppo di raccolti destinati a produrre energia. La domanda di energia farà crescere sempre più il mercato dei raccolti energetici in funzione anche alla potenzialità degli appezzamenti in disuso;
- La potenziale minaccia dei cambiamenti climatici, dovuti alle emissioni di gas responsabili dell'effetto serra, ha portato a prendere in considerazione fonti di energia rinnovabile. La biomassa emette approssimativamente per conversione una quantità di anidride carbonica che risulta quella necessaria per la crescita di nuove piante. Quindi

in definitiva l'uso delle biomasse non contribuisce ad accumulare CO<sub>2</sub> nell'atmosfera.

L'interesse crescente per le biomasse non deriva soltanto dallo stimolo di queste tre questioni principali: la biomassa infatti è una risorsa che presenta anche numerosi vantaggi. È una fonte energetica indigena per molti Paesi, per i quali comporta un incremento di produzione, al quale fa seguito un aumento d'impiego di persone, andando inoltre a rimpiazzare un'agricoltura più intensiva con una produzione di raccolti energetici controllata e diversificata, ci potranno essere dei benefici ambientali, così da ovviare ad alcuni problemi come la lisciviazione dei fertilizzanti e l'utilizzo di pesticidi. Infine, con un accurata selezione dei raccolti, è possibile recuperare appezzamenti di terreno degradati.

La biomassa è disponibile su base rinnovabile, o da processi naturali, o dall'attività umana come rifiuto organico. La potenza energetica mondiale derivante da biomassa sottoforma di foreste e residui agricoli è stimata di circa 30EJ/anno, comparata con una domanda di energia mondiale al di sopra di 400EJ. Affinché le biomasse possano apportare un grosso contributo al fabbisogno mondiale di energia, è necessario andare a sfruttare quei terreni marginali non utilizzati per le coltivazioni alimentari e quei terreni soltanto lavorati, ma non utilizzati.

Lo scenario mondiale delle energie rinnovabili suggerisce che, per il 2050, metà dell'attuale consumo di energia primaria può essere coperto dalle biomasse, e che il 60% del mercato dell'energia elettrica può essere rifornito da fonti rinnovabili, delle quali la biomassa è uno dei componenti principali.

La biomassa può essere convertita, tramite opportuni trattamenti, in tre principali tipi di prodotto:

- Energia elettrica e termica;
- Combustibile per i trasporti;
- Materia prima per la chimica.

Lo stadio iniziale di molti processi di conversione di biomasse è la pirolisi, ovvero il trattamento termico in assenza di reagenti ossidanti. Se interessa

la produzione di bio-combustibili, (olio e gas) o la produzione di adesivi, resine e altri composti finali, la pirolisi deve avvenire ad alte temperature e alte velocità di riscaldamento. Tuttavia, ancora oggi, le condizioni ottimali di pirolisi per molte applicazioni sono afflitte da ampi margini di incertezza, per cui lo sviluppo di modelli matematici accurati, che è l'obbiettivo del presente lavoro, riveste un ruolo importante allo scopo di migliorare la progettazione dei dispositivi di processo.

## 2.3 Tipi di biomassa

I ricercatori caratterizzano in differenti modi i vari tipi di biomasse, che si possono raggruppare sotto quattro tipi principali, cioè:

- Residui forestali e dell'industria del legno;
- Colture energetiche;
- Piante acquatiche;
- Residui agroindustriali e concimi.

Dentro questa suddivisione, c'è da distinguere tra biomasse ad alto e basso contenuto di umidità. Molte applicazioni sono dirette verso il tipo a basso contenuto di umidità, come del resto il nostro studio. Ad esempio le piante acquatiche e i concimi sono intrinsecamente dei materiali ad alto contenuto di umidità, e quindi risultano più adatte per tecniche in cui si applicano processi a umido.

Per selezionare il tipo di biomassa si fa riferimento al suo contenuto di umidità, perché da questo si può dettare quale sia il processo di conversione energetica più favorevole a cui potrà essere sottoposta.

Biomasse con elevato contenuto in umidità, così come la parte verde della canna da zucchero, si prestano per conversioni a umido, che coinvolgono reazioni biologiche, come ad esempio la fermentazione, mentre una biomassa secca, come trucioli di legno, è più adatta per processi come la gassificazione, la pirolisi, e la combustione.

I processi acquosi vengono presi in considerazione quando il contenuto di umidità del materiale è così elevato, che l'energia necessaria per essiccarlo, sarebbe più elevata di quella che si ottiene dal prodotto finale di processo. Ci sono comunque altri fattori da considerare per la scelta del processo a cui sottoporre la biomassa, specialmente nei casi in cui la biomassa si trova a cavallo tra un materiale umido e uno secco, alcuni esempio sono: il contenuto in ceneri; il contenuto in alcali; il contenuto in cellulosa, il quale influenza i processi di fermentazione; ecc.

## 2.4 Caratteristiche e composizione delle piante

Le biomasse vegetali sono costituite da composti ad alto peso molecolare, quali la cellulosa, l'emicellulosa, la lignina e da altri, relativamente più semplici, come gli estrattivi di natura organica ed inorganica. Le loro quantità relative variano a seconda della specie e dell'età della pianta (Fig.2.2).

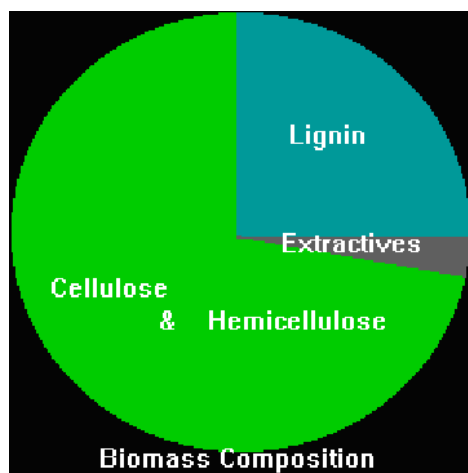


Figura 2.2: Composizione delle biomasse.

Le piante lignocellulosiche sono caratterizzate tipicamente da crescita lenta e sono composte da fibre legate fra loro fortemente, dando una superficie esterna dura, mentre le piante erbacee sono usualmente perenni, con fibre legate

più mollemente, indice di un basso tenore di lignina, la quale lega insieme le fibre di cellulosa. Entrambi i componenti sono esempi di polisaccaridi, cioè polimeri naturali a catena lunga.

La quantità relativa tra cellulosa e lignina è un fattore determinante per identificare la bontà di una specie vegetale come coltura energetica, relativamente alla sua resa nei processi cui viene sottoposta successivamente.

La cellulosa (Fig.2.3) è il maggiore costituente delle biomasse lignocellulosiche (30-60% in peso) ed è costituita da catene lineari di glucosio legato attraverso legami di tipo 1-4  $\beta$  glucosidici, con un peso molecolare medio attorno a 100.000. L'instaurarsi di legami ad idrogeno tra le catene determina la formazione di domini cristallini che impartiscono resistenza ed elasticità alle fibre vegetali.

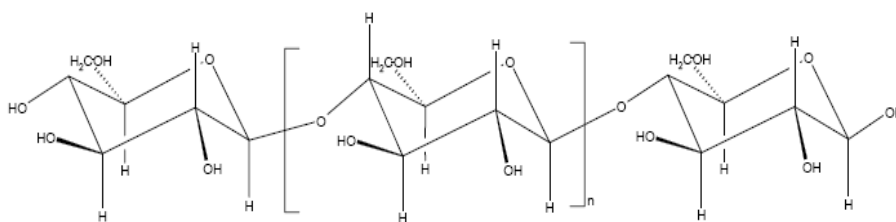


Figura 2.3: Struttura della cellulosa.

La formula chimica del monomero della cellulosa è  $(C_6H_{10}O_5)_n$  dove n rappresenta il grado di polimerizzazione che può variare non solo da vegetale a vegetale, ma anche nello stesso vegetale.

La cellulosa è idrolizzata completamente a glucosio da acidi concentrati, mentre gli acidi diluiti, gli alcali e le sostanze ossidanti esercitano un'azione meno drastica, ma sufficiente a ridurre il suo grado di polimerizzazione.

In natura si trova allo stato puro solo nelle piante annuali come cotone e lino, mentre nelle piante legnose è sempre accompagnata da emicellulosa e lignina. L'emicellulosa (Fig.2.4) costituisce il 10-40% della biomassa lignocellulosica, si presenta come polimero misto, relativamente corto (da 10 a 200 moleco-

le) e ramificato, formato sia da zuccheri a sei atomi di carbonio (glucosio, mannosio, galattosio) sia da zuccheri a cinque atomi di carbonio (xilosio e arabinosio) (Fig.2.5).

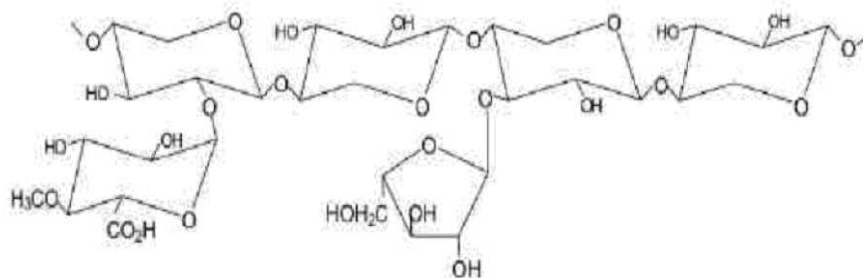


Figura 2.4: Struttura schematica dell'emicellulosa.

Il legame caratteristico è 1-4, ma sono presenti anche legami 1-6 e 1-3. L'emicellulosa è incorporata allo stato amorfo nella parete cellulare più esterna delle fibre ed è associata alla cellulosa dalla quale può essere separata, anche se non completamente, per azione delle basi e degli acidi.

A differenza della cellulosa, che è essenzialmente un omopolimero, la composizione dell'emicellulosa può variare considerevolmente da pianta a pianta perché gli zuccheri monometrici e la loro quantità relative possono essere molto diverse.

Alla presenza dell'emicellulosa si devono alcune importanti proprietà delle fibre, la principale è quella di favorire l'imbibizione delle fibre, quando è presente l'acqua, che ne provoca il rigonfiamento.

L'imbibizione e il rigonfiamento determinano la lubrificazione degli strati interni della fibra che ne aumenta la flessibilità. Il rigonfiamento aumenta anche il volume specifico e l'area di legame tra le varie fibre.

L'emicellulosa presenta proprietà adesive, pertanto tende a cementare o a diventare di consistenza cornea con la conseguenza che le fibre diventano rigide e si imbibiscono più lentamente.

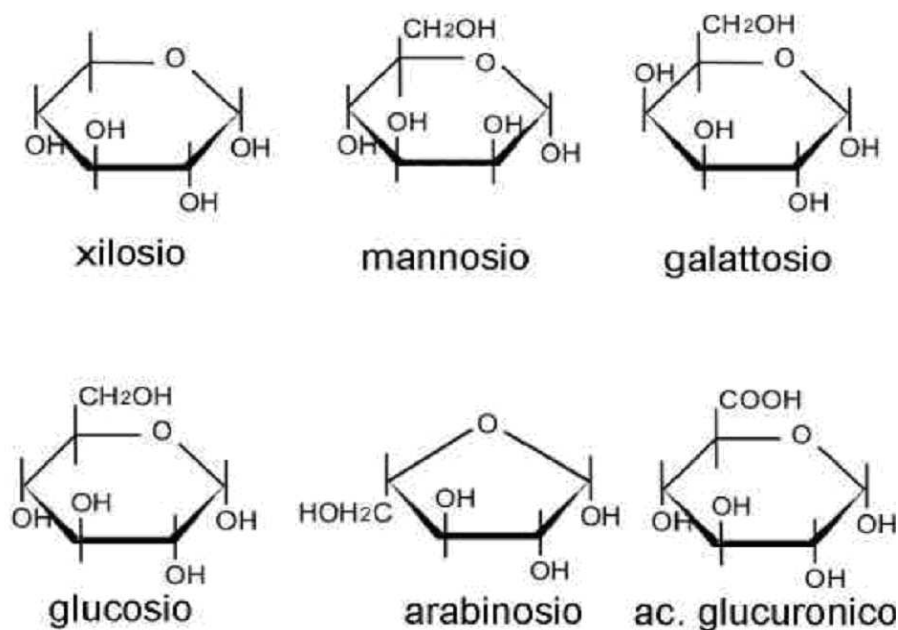


Figura 2.5: I principali zuccheri monomeri costituenti l'emicellulosa.

La lignina è uno dei costituenti principali dei vegetali poiché ne rappresenta il 10-30% della massa, in base alla specie.

La sua funzione principale consiste nel legare e cementare tra loro le varie fibre per conferire compattezza e resistenza alla pianta; costituisce protezione contro insetti, agenti patogeni, lesioni e luce ultravioletta. È un composto di natura fenolica che prende origine dalla polimerizzazione deidrogenativa, per via enzimatica, dei tre principali precursori: alcool p-cumarilico, alcool sinapilico ed alcool coniferilico (Fig.2.6). Dal punto di vista chimico, è un polimero tridimensionale irregolare, dalla struttura relativamente complessa (Fig.2.7).

Il peso molecolare della lignina è difficile da determinare, in quanto il processo di estrazione può provocare variazioni o indurre riarrangiamenti della struttura originaria.

Solitamente la lignina viene classificata in:

- Lignina softwood, quando prevale l'alcool coniferilico;

- Lignina hardwood, quando prevale l'alcool coniferilico e sinapilico;
- Lignina grass, quando contiene quantità significative di derivati di alcool p-cumarilico.

Viene utilizzata principalmente come combustibile, ma attualmente trova largo impiego nell'industria come disperdente, indurente, emulsionante, per laminati plastici, cartoni e manufatti in gomma.

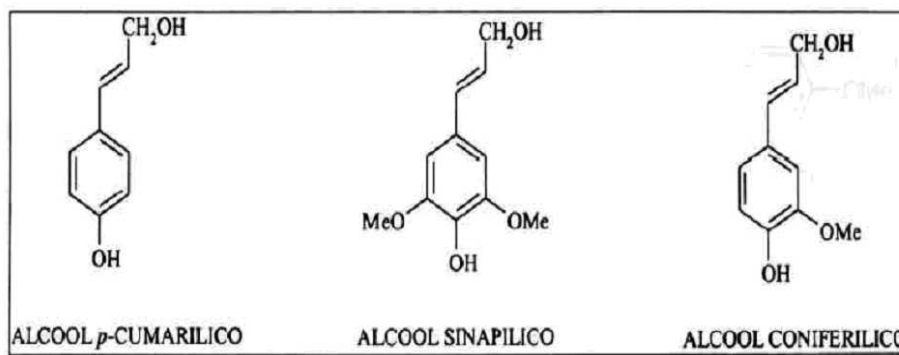


Figura 2.6: Precursori della lignina.

Inoltre può essere trattata chimicamente per produrre composti aromatici, tipo vanillina, siringaldeide, p-idrossibenzaldeide, che possono essere utilizzati nella chimica farmaceutica, nell'industria cosmetica e alimentare.

La non tossicità della lignina viene sfruttata per produrre emendanti granulari per il terreno a rilascio controllato dei micronutrienti, essendo caratterizzata da un'elevata resistenza agli acidi forti, mentre è molto sensibile agli agenti ossidanti.

Le proprietà fisiche e chimiche della lignina dipendono molto dal tipo di processo con cui viene estratta dalle biomasse, in quanto la struttura nativa può essere modificata in seguito all'azione dei reagenti chimici utilizzati e dalle reazioni di pirolisi.

Gli estrattivi comprendono numerose sostanze di natura diversa: terpeni, monoterpeni, acidi grassi, ecc.



Il nome di estrattivi deriva dal fatto che è possibile estrarre tali sostanze con acqua calda o fredda, oppure ricorrendo a solventi organici come alcoli, benzene, acetone, ecc. Le quantità estraibili in questa maniera sono variabili ed oscillano dall'1% al 30%, mentre la variabilità di contenuto di estrattivi dipende dall'età e dal tipo di pianta.

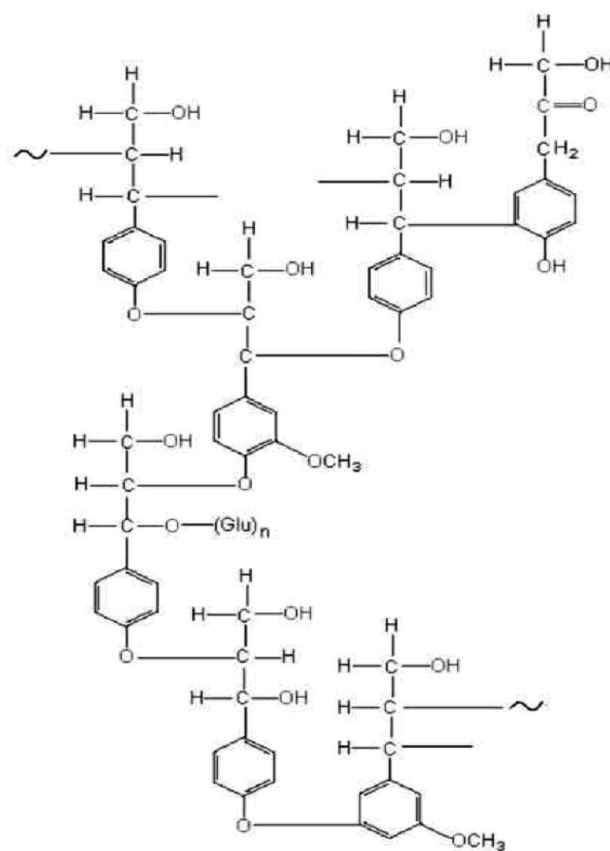


Figura 2.7: Modello strutturale della lignina.

Le ceneri derivano dai componenti di natura inorganica, essenzialmente sali dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, i quali vengono determinati non mediante estrazione, ma per combustione della biomassa.

Sia le piante legnose che quelle erbacee crescono in specifiche condizioni, e

dipendono dal tipo di suolo, dall'umidità del suolo, dal bilancio nutritivo e dalla luce solare, le quali determinano la loro adattabilità e produttività specifica in quelle particolari condizioni specifiche.

Molti tipi di piante perenni, come la canna da zucchero, e i cereali, come il mais e il frumento, hanno rese differenti in funzione delle condizioni ambientali: perciò il frumento può crescere in zone calde o temperate con un'ampia variabilità di precipitazioni, mentre la canna da zucchero può crescere solo in zone calde e umide.

## 2.5 La fotosintesi

La fotosintesi[7] è il processo dal quale gli organismi di clorofilla (piante verdi come alghe, e alcuni batteri) catturano la luce solare e la convertono in energia chimica. Virtualmente tutta l'energia disponibile per la vita nella biosfera terrestre, zone in cui può esistere la vita, è generata per mezzo della fotosintesi.

La reazione di fotosintesi, anche se non bilanciata, può essere generalizzata:



I composti che possono essere ossidati sono quelli che nella formula si identificano con  $H_2A$ , i quali cedono i loro elettroni, per andare a costituire i carboidrati (specie che si riduce) che sono importanti per la crescita dei microrganismi. Nella maggior parte dei casi il componente  $H_2A$  è acqua ( $H_2O$ ), e  $A_2$  è ( $O_2$ ); in alcuni casi si può avere che  $H_2A$  è idrogeno solforico ( $H_2S$ ).

La fotosintesi è costituita da due stadi: una serie di reazioni che sono dipendenti dalla luce ma indipendenti dalla temperatura, e una serie di reazioni che sono dipendenti dalla temperatura e indipendenti dalla luce.

La velocità di reazione della prima serie, chiamate anche reazioni luminose, può incrementare per incremento dell'intensità luminosa (dentro certi limiti), o per aumento della concentrazione di  $CO_2$ , ma non incrementano con la temperatura. Nella seconda serie, chiamate le reazioni oscure, la velocità può aumentare per incremento della temperatura (dentro certi limiti) ma non incrementa con l'intensità luminosa.

Un'altra classificazione tra le piante viene fatta in base al tipo di cammino di fotosintesi utilizzato dalla pianta. Molte piante utilizzano il cammino  $C_3$  (Fig.2.8-a), che determina la massa di carbonio contenuto nelle piante. Altro schema cinetico è il  $C_4$  (Fig.2.8-b), nel quale si accumula un quantitativo di carbonio secco più elevato che nel caso precedente, dando una biomassa con contenuto energetico maggiore. Esempio di specie  $C_3$  sono: pioppo; salice; frumento e molti altri cereali, mentre l'erba perenne, Miscanthus, mais e carciofi, sono tutti del tipo  $C_4$ .

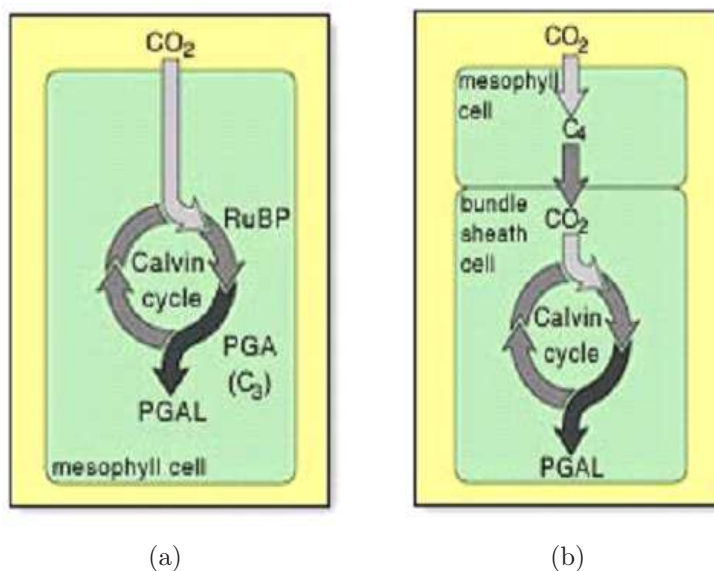


Figura 2.8: Schemi cinetici di fotosintesi.

Tradizionalmente, la conversione biochimica delle biomasse in liquido, ad esempio l'etanolo, è ottenuta utilizzando per materia prima zucchero o amido, ad esempio i cereali.

La conversione della cellulosa in glucosio si realizza attraverso un'idrolisi enzimatica acida e successiva conversione del glucosio in alcool, per fermentazione, tale processo è tanto più semplice, quanta più cellulosa è contenuta nella biomassa, poiché le biomasse ricche di lignina sono difficili da convertire ad alcool per via fermentativa.

## 2.6 Tipi di piante

La scelta del tipo di pianta dipende dal fine ultimo a cui è destinata la pianta, per esempio alcune possono essere adatte per processi termo-chimici, come la combustione, la pirolisi, la gassificazione o l'estrazione meccanica; mentre altre sono applicabili a trattamenti biologici, come la fermentazione.

E' importante notare che l'energia potenziale posseduta da una biomassa, è la stessa indipendentemente dal tipo di conversione tecnologica a cui viene sottoposta. Quello che varia fra le diverse tecnologie è la reale quantità di energia recuperata dalla particolare risorsa biomassica, e la forma energetica sotto la quale l'energia viene resa disponibile.

L'attenzione prestata alle diverse specie vegetali presenti sulla Terra varia da zona a zona del mondo, tenendo conto dei fattori climatici e del suolo i quali influenzano il modo con cui una pianta può crescere. Nel Nord dell'Europa è stata focalizzata l'attenzione sulle piante legnose di tipo C<sub>3</sub>, ad esempio piantagioni a rotazione breve (SRC) di pioppo e salice, o residui forestali. Le piante erbacee di tipo C<sub>3</sub>, come i cereali, sono di minor interesse nel Regno Unito per l'utilizzo poco diffuso di quelle tecnologie che sfruttano biomassa ricca di cellulosa per ottenere etanolo per fermentazione.

Anche l'utilizzo di semi da cui trarre bio-combustibile è di ampio interesse in Europa, ma non nel Regno Unito. Il Brasile, dove la canna da zucchero può crescere senza problemi essendo zona tropicale, è divenuto uno dei produttori mondiali su larga scala di alcool combustibile derivante da canna da zucchero.

Tra le piante erbacee, l'erba perenne di tipo C<sub>4</sub>, *Miscanthus*, ha suscitato molto interesse. Questa erba è stata identificata come il raccolto combustibile ideale, fornendo un raccolto annuale facile da coltivare e semplice da raccogliere, dopo che è essiccata garantisce un materiale di buona qualità.

I terreni chiari e arabili danno un buon prodotto, se accompagnati da un discreto numero di precipitazioni, i terreni più scuri invece danno migliori risultati rispetto ai primi, soprattutto quando le piante risultano tolleranti al pH. Nel Regno Unito, si ha una produzione nella zona ovest più umida, rispetto alla zona est del paese che è più secca. La coltivazione di questo tipo

di pianta è stata sperimentata da più di dieci anni in molti paesi Europei. In definitiva questo tipo di coltura ha degli indubbi vantaggi, dal momento che si rivela: un buon raccolto annuale, una pianta con contenuto minerale basso, e un materiale dalle buone potenziali energetiche per ettaro coltivato (simile alle colture legnose).

Attualmente la *Miscanthus* è conosciuta come *rhizomes*, piantata in doppia fila. Almeno in Europa è stato riscontrato che essa è una pianta poco soggetta alle malattie. Infatti in Germania e Danimarca le piantagioni che sono invecchiate da i tre ai dieci anni hanno rese che sono di 13-30 t/ha: questo vuol dire che se si produce un raccolto di 20 t/ha, questo dovrebbe dare un'energia netta equivalente di 7t/ha di olio per vita di raccolto.

Anche negli Stati Uniti è stata selezionata una pianta per l'utilizzo specifico di raccolto energetico, la *Panicum Virgatum* o *switchgrass*, pianta erbacea estiva perenne caratteristica dell'America del Nord. Tale pianta è appartenente alla specie C4 ed ha un contenuto entalpico paragonabile a quello del legno, ma con minor contenuto di umidità. E' stata studiata con l'obiettivo di rimpiazzare il petrolio per la produzione di etanolo, infatti per fermentazione di queste erbe, si riesce a produrre grosse quantità di etanolo. Il basso contenuto di ceneri e di metalli alcalini la rendono particolarmente adatta per la combustione, con gli indubbi benefici che se ne ricava sotto l'aspetto della formazione di incrostazioni sulle superfici di scambio termico (*slagging*). Anche la canapa è stata proposta come pianta energetica, per il suo elevato contenuto di cellulosa, e per il suo basso contenuto di umidità. La canapa, che fa parte della famiglia dei gelsi (*Moraccae*), come del resto il gelso stesso e la pianta di loppolo, ha un contenuto di cellulosa di circa l'80%, e per tanto tempo è stata coltivata per essere utilizzata in diversi settori, in quanto materia prima per l'industria farmaceutica, chimica e alimentare. Ad esempio è stata utilizzata per produrre sacchetti di carta; inoltre i semi di canapa contengono tutti gli elementi essenziali per essere considerata anche un buon alimento per l'uomo (contiene tutti gli acidi amminici e grassi essenziali); l'olio di lino è utilizzato nell'industria dei colori e delle vernici; e infine l'uso della canapa come fibra tessile è abbastanza affermato.

Tuttavia in tutti i casi in cui l'obiettivo è produrre energia elettrica, l'atten-

zione è più focalizzata sul legno, che non sulle piantagioni erbacee. Invece, queste ultime, sono ritenute più adatte per la produzione di combustibili liquidi, come i bio-olii.

## 2.7 Proprietà delle biomasse

Le proprietà intrinseche delle biomasse sono fondamentali[8], esse infatti determinano la scelta del processo di conversione e sono alla base delle difficoltà che si possono riscontrare durante l'applicazione della biomassa al processo. La scelta di una biomassa è influenzata anche dalla forma nella quale l'energia è richiesta, ed è l'interazione tra questi due aspetti che permette di utilizzare la biomassa come risorsa energetica.

Come indicato prima, possiamo dividere le biomasse in due categorie: piante legnose ed erbacee, i due tipi sono ampiamente esaminati nel campo della ricerca e della tecnologia. In funzione del particolare tipo di processo di conversione selezionato, si traggono le indicazioni sul particolare materiale da utilizzare.

Le maggiori proprietà di interesse, per un processo che ha come fine produrre energia, sono:

- Contenuto di umidità (Moisture) intrinseca ed estrinseca;
- Potere calorifico;
- Proporzione tra carbonio volatile e fisso;
- Contenuto di ceneri (Ash);
- Contenuto in metalli alcalini;
- Rapporto tra cellulosa e lignina.

Per processi in cui la biomassa è convertita a secco, le primi cinque proprietà sono fondamentali; mentre per processi ad umido (wet process), c'è da tener di conto anche delle altre proprietà.

### 2.7.1 Contenuto di umidità

Esistono due tipi di contenuto in umidità:

- Umidità intrinseca: contenuto di umidità del materiale senza l'influenza delle condizioni del tempo;
- Umidità estrinseca: è influenzata dal tempo durante i periodi di raccolta, andando a mutare il contenuto in umidità sulla massa complessiva della biomassa.

La Tab.2.1 riporta il tipico contenuto di umidità (intrinseca) di un insieme di materiali biomassici.

Oltre alle condizioni ambientali, che senza dubbio hanno la loro importanza nel momento della raccolta della biomassa, esistono altri contaminanti come il suolo e altri detriti, che possono inquinare la biomassa nel momento della raccolta. Tali agenti esterni possono influire negativamente sulle proprietà materiali importanti per i trattamenti e i processi successivi.

I parametri che tengono conto di questi contaminanti sono le ceneri (Ash) e i metalli alcalini contenuti nella biomassa.

Esiste una relazione diretta tra la quantità di umidità e il tipo di processo (come la conversione ad alcool o a gas/olio) a cui destinare quella particolare biomassa, nelle conversioni termiche è richiesto un reagente con un basso contenuto di umidità (tipicamente minore del 50%), mentre nelle bioconversioni si possono utilizzare delle alimentazioni con un contenuto in umidità più elevato. Una termo-conversione può senza alcun problema utilizzare una biomassa molto umida, ma questo fattore va ad influire negativamente sul bilancio energetico complessivo del processo (si perde calore sotto forma di calore di evaporazione dell'acqua presente). Sulle base di quanto detto fino ad adesso, legno e piante erbacee con basso contenuto di umidità sono le biomasse più efficienti per processi di tipo termico, con cui si può ottenere combustibile liquido, tipo metanolo.

Per la produzione di etanolo attraverso processi biologici (fermentazione), le biomasse con contenuto di umidità elevato risultano essere le più adatte, tra queste possiamo ricordare la canna da zucchero. Un altro modo per sfruttare

| Materiale          | H <sub>2</sub> O(%) <sup>1</sup> | VM(%) | FC(%) | Ash(%) | LHV(MJ/kg) |
|--------------------|----------------------------------|-------|-------|--------|------------|
| Legno              | 20                               | 82    | 17    | 1      | 18.6       |
| Paglia di frumento | 16                               | 59    | 21    | 4      | 17.3       |
| Paglia d'orzo      | 30                               | 46    | 18    | 6      | 16.1       |
| Lignite            | 34                               | 29    | 31    | 6      | 26.8       |
| Carbone bituminoso | 11                               | 35    | 45    | 9      | 34.0       |

<sup>1</sup>Intrisecca

Tabella 2.1: Analisi immediata di alcune biomasse (wt%)

questo tipo di biomasse è sempre un processo biologico, ma che si differenzia dall'altro per l'ambiente in cui viene fatta la fermentazione, cioè la digestione anaerobica (assenza di ossigeno), dalla quale si ottiene metano.

### 2.7.2 Potere calorifico

Il potere calorifico di un materiale corrisponde al suo contenuto di energia, o valore entalpico, rilasciato quando è bruciato in aria. Di solito il potere calorifico è misurato in termini di quantità di energia per unità di massa, o volume; e quindi per i solidi in MJ/kg, per i liquidi in MJ/l, e per i gas in MJ/ Nm<sup>3</sup>. Il potere calorifico di un combustibile può essere espresso in due modi, potere calorifico superiore (HHV) e potere calorifico inferiore o netto (LHV).

Il potere calorifico superiore (HHV) è l'energia rilasciata da un materiale quando è bruciato in aria, in cui è incluso anche il calore latente di vaporizzazione dell'acqua, perciò rappresenta la massima quantità di energia potenziale che si può recuperare da una biomassa. La quantità reale di energia che si può recuperare varierà in funzione del tipo di tecnologia a cui è destinata la biomassa, ed è funzione dello stato fisico del combustibile che si andrà ad ottenere ( gas, liquido, vapore, ecc.).

In termini pratici, il calore latente che si ritrova sottoforma di vapore, non può essere utilizzato efficacemente, quindi in definitiva solo il potere calorifico inferiore (LHV) risulta essere l'energia realmente utilizzabile per la successiva



applicazione. In Tab.2.1 si è riportato i valori di un insieme di biomasse. Quando calcoliamo il potere calorifico inferiore, è importante conoscere il contenuto di umidità del materiale d'interesse, in quanto dall'energia totale va sottratto il calore latente di vaporizzazione dell'acqua, per avere l'energia effettiva. Usualmente i poteri calorifici vengono ottenuti facendo riferimento ai materiali essiccati, cioè con contenuto di umidità pari a zero. Se comunque è presente un po' di umidità andremo a decrementare il potere calorifico della quantità proporzionale al contenuto di acqua presente nella biomassa.

### 2.7.3 Proporzione tra carbonio fisso e materiale volatile

L'analisi dei combustibili è stata sviluppata sulla base dei combustibili solidi, così come il carbone, il quale contiene un'energia chimica immagazzinata in due forme, carbonio fisso e volatile:

- Il contenuto di volatili, o materiale volatile (VM) di un combustibile solido, è quella porzione di solido che si trasforma in gas (inclusa l'umidità) per riscaldamento (a 950°C per 7 minuti);
- Il contenuto di carbonio fisso (FC), è la massa rimanente dopo il rilascio della parte volatile, escluso le ceneri e l'umidità.

In laboratorio è possibile determinare VM e FC con opportune procedure standardizzate. L'analisi dei combustibili in cui si ricava il contenuto di VM, di Ash, di umidità, e di FC per differenza, è chiamata analisi immediata. La Tab.2.1 dà un'idea dell'analisi immediata di alcune biomasse, prendendo a riferimento i valori della lignite e del carbone bituminoso.

L'analisi degli elementi di un combustibile, presentata come il contenuto di carbonio (C), azoto (N), idrogeno (H), ossigeno (O), zolfo (S), e di ceneri (Ash), è chiamata analisi elementare del combustibile. La Tab.2.2 dà un'indicazione sull'analisi elementare di alcune biomasse.

Per aver un'indicazione della facilità con la quale una biomassa può essere accesa e successivamente gassificata o ossidata, in funzione dell'utilizzo che se ne fa, si prende a riferimento il contenuto di VM e FC. Per un processo di conversione biologica, questo tipo di analisi è valutabile solo una volta che

il combustibile è stato ottenuto, dandoci la possibilità di intraprendere una comparazione dei differenti combustibili.

In Tab.2.3 vengono riportate le proprietà più importanti di alcune biomasse. La relazione tra i rapporti O:C e H:C con il potere calorifico di un combustibile può essere illustrata utilizzando il diagramma di Van Krevelen[9] (Fig.2.9).

Il confronto tra un bio-combustibile e un combustibili fossile, come il car-

| Materiale                              | C    | H   | O    | N   | S    | Ash |
|--|------|-----|------|-----|------|-----|
| Cipresso(cypress)                      | 55.0 | 6.5 | 38.1 | -   | -    | 0.4 |
| Faggio(beech)                          | 51.6 | 6.3 | 41.4 | -   | -    | -   |
| Legno( in media)                       | 51.6 | 6.3 | 41.5 | -   | 0.1  | 1.0 |
| Miscanthus(simile alla canna di bambù) | 48.1 | 5.4 | 42.2 | 0.5 | <0.1 | 2.8 |
| Paglia di frumento(Wheat straw)        | 48.5 | 5.5 | 39.0 | 0.3 | 0.1  | 4.0 |
| Paglia d'orzo(Barley straw)            | 45.7 | 6.1 | 38.3 | 0.4 | 0.1  | 6.0 |
| Paglia di riso(Rice straw)             | 41.4 | 5.0 | 39.9 | 0.7 | 0.1  | -   |
| Lignite                                | 56.4 | 4.2 | 18.4 | 1.6 | -    | 5.0 |
| Carbone bituminoso                     | 73.1 | 5.5 | 8.7  | 1.4 | 1.7  | 9.0 |

Tabella 2.2: Analisi elementare per biomasse tipiche (wt%).

bone, mostra chiaramente che una biomassa ha in proporzione più ossigeno ed idrogeno, in rapporto con il carbonio, rispetto ad un combustibile fossile, questo comporta una minor energia del combustibile, a causa della minor energia associata al legame carbonio-ossigeno e carbonio-idrogeno rispetto ai legami carbonio-carbonio.

#### 2.7.4 Contenuto di ceneri (Ash)

La rottura di legami chimici a cui è sottoposta una biomassa, per mezzo di un processo termico o biochimico, produce alla fine un residuo solido che non può ulteriormente essere frantumato.

Quando questo prodotto è ottenuto per combustione in aria è chiamato "Ash" e costituisce un parametro misurabile per un combustibile sia solido che liquido.

Il contenuto di ceneri di una biomassa influenza molto i costi di conversione

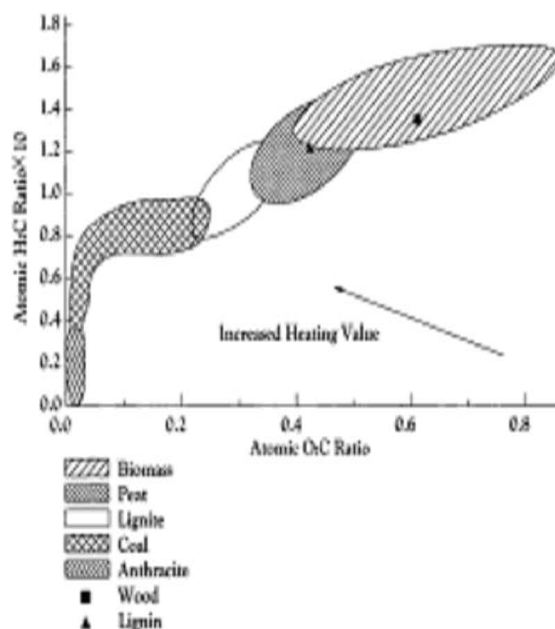


Figura 2.9: Diagramma di Van Krevelen per vari combustibili solidi.

e del processo globale.

Il solido residuo che si ottiene da un processo biochimico, e senz'altro più elevato delle ceneri che si ottengono dalla combustione del medesimo materiale. Per un processo biochimico il solido residuo costituisce la quantità di carbonio non biodegradabile presente nella biomassa. Questo residuo solido è superiore alle ceneri da combustione, poiché è costituito da tutto quel carbonio recalcitrante il quale non può essere ulteriormente biodegradato, ma che può essere bruciato durante una conversione termica.

In funzione al contenuto di ceneri, l'energia disponibile in un combustibile è ridotta proporzionalmente. In processi di tipo termico la composizione delle ceneri può creare non pochi problemi. Infatti nelle tecnologie in cui la combustione è il cammino utilizzato per la conversione della biomassa, le ceneri sono un problema reale, poiché reagiscono per formare degli "slag", una fase liquida che si forma ad alta temperatura, i quali possono ridurre il rendimento dell'impianto (ad esempio problemi di scambio termico sui fasci tubieri),

con il risultato di aumentare i costi di operabilità.

| Materiale             | Umidità<br>(%H <sub>2</sub> O) | HHV(dry)<br>(MJ/kg) | FC<br>(%) | VM<br>(%) | Ash<br>(%) | Contenuto di<br>metalli alcalini<br>(ossidi di Na e K)<br>(%) |
|-----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------|-----------|------------|---|
| Fir                   | 6.5                            | 21.0                | 17.2      | 82.0      | 0.8        | -   |
| Danish Pine           | 8.0                            | 21.2                | 19.0      | 71.6      | 1.6        | 4.8   |
| Willow                | 60.0                           | 20.0                | -         | -         | 1.6        | 15.8  |
| Poplar                | 45.0                           | 18.5                | -         | -         | 2.1        | 16.0  |
| Cereal straw          | 6                              | 17.3                | 10.7      | 79.0      | 4.3        | 11.8  |
| Miscanthus            | 11.5                           | 18.5                | 15.9      | 66.8      | 2.8        | -   |
| Bagasse               | 47.5                           | 19.4                | -         | -         | 3.5        | 4.4   |
| Swithgrass            | 14.0                           | 17.4                | -         | -         | 4.5        | 14.0  |
| Carbone<br>bituminoso | 10.0                           | 26.0                | 57.0      | 35.0      | 8.0        | -   |

Tabella 2.3: Proprietà di alcune biomasse(%wt).

### 2.7.5 Contenuto di metalli alcalini

Il contenuto di metalli alcalini nelle biomasse, è importante soprattutto per i processi di conversione di tipo termico. I composti alcalini più ricorrenti sono gli ossidi di Na, K, Mg, P, e Ca.

La reazione dei silicati, presenti nelle ceneri, con i metalli alcalini produce una fase liquida appiccicosa, che va a bloccare i condotti dell'aria della fornace. Nonostante che il contenuto intrinseco di silice nelle biomasse sia piuttosto basso, può succedere che il materiale venga contaminato con della terra nel momento in cui la biomassa viene raccolta, andando così ad accrescere il contenuto di silice. In sostanza non è tanto la silice intrinseca a creare dei problemi, ma piuttosto quella totale che può comportare grossi problemi di operabilità.

### 2.7.6 Rapporto cellulosa/lignina

Il rapporto tra cellulosa e lignina nelle biomasse è molto importante per i processi di conversione di tipo biochimico. La cellulosa risulta molto più

biodegradabile della lignina, poiché la conversione totale del carbonio contenuto nelle piante sottoforma di cellulosa è più elevata che non di quello presente come lignina, quindi il rapporto tra questi componenti risulta essere fattore importante per andare a selezionare la biomassa più adatta per un processo biochimico. La Tab.2.4 ci da un'idea delle percentuali di cellulosa, emicellulosa, lignina presenti in softwood, hardwood, paglia di frumento, switchgrass, ecc.

Per la produzione di etanolo è necessaria una biomassa con un elevato contenuto di cellulosa ed emicellulosa, al fine di garantire un'elevata resa in l/hr. Nonostante la lignina rappresenti una risorsa con elevato contenuto energetico, allo stato attuale non esistono tecniche tanto efficienti, che coinvolgono sistemi di idrolisi enzimatica, per convertire la lignina in syngas.

Per evidenziare gli effetti del contenuto di cellulosa sulla resa in etanolo, ad esempio si può ottenere 280 l/t di etanolo da switchgrass, mentre dal legno se ne può ottenere 205 l/t, tale differenza è da imputare ad un quantitativo più elevato di lignina nel legno.

| Biomassa     | Lignina(%) | Cellulosa(%) | Emicellulosa(%) |
|--------------|------------|--------------|-----------------|
| Softwood     | 27-30      | 35-40        | 25-30           |
| Hardwood     | 20-25      | 45-50        | 20-25           |
| Cereal straw | 15-20      | 33-40        | 20-25           |
| Switchgrass  | 5-20       | 30-50        | 10-40           |
| Bagasse      | 17         | 36           | 47              |
| Beech        | 24         | 48           | 28              |
| Cherry       | 24         | 42           | 34              |
| Maple        | 22         | 40           | 38              |
| Oak          | 25         | 35           | 40              |
| Olive husk   | 45         | 22           | 33              |
| Pine         | 23         | 50           | 27              |
| Poplar       | 22         | 48           | 30              |

Tabella 2.4: Contenuto di lignina, cellulosa, emicellulosa(wt%).

### 2.7.7 Densità di massa

Altra caratteristica importante delle biomasse è la loro densità di massa, o di volume, prima e dopo processo (Tab.2.5). L'importanza della densità per una biomassa prima che venga processata, è da collegare al costo di magazzino e di trasporto, la densità del prodotto da processare va ad incidere sul modo con cui immagazzinarlo, sulla taglia con la quale il materiale deve essere rifornito al processo, e sul comportamento della biomassa una volta applicata alla tecnologia di conversione.

Per esempio, prendendo del legno come materiale di riferimento, che ha un costo di trasporto e stoccaggio di 20£/m<sup>3</sup>, affinché la paglia sia competitiva sulla base della medesima densità, è necessario o imballarla, o processarla in pellet di forma cubica, con un concomitante incremento nei costi.

| Biomass             | Bulk volume (m <sup>3</sup> /t, daf) | Bulk density (t/m <sup>3</sup> , daf) |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Truciol di Hardwood | 4.4                                  | 0.23                                  |
| Truciol di Softwood | 5.2-5.6                              | 0.18-0.19                             |
| Pellets             | 1.6-1.8                              | 0.56-0.63                             |
| Segatura            | 6.2                                  | 0.12                                  |
| Pannelli truciolati | 10.3                                 | 0.10                                  |
| Allentata           | 24.7-49.5                            | 0.02-0.04                             |
| Macinata            | 12.0-49.5                            | 0.02-0.08                             |
| Imballata           | 4.9-9.0                              | 0.11-0.20                             |
| Moduled             | 0.8-10.3                             | 0.10-1.25                             |
| Cubata              | 1.5-3.1                              | 0.32-0.67                             |

Tabella 2.5: Volume massico e densità di biomasse.

## 2.8 Raccolta della biomassa

Nelle produzione delle colture energetiche, la raccolta e il successivo trasporto dai luoghi di coltura o di taglio al processo di conversione, risulta essere uno dei più significanti fattori di costo. Ad esempio si stima che i costi per la costituzione di una coltura di SRC willow sono di circa 1800£/ha, in cui sono incluse le spese di mantenimento, semina, e taglio.

Se si vuole utilizzare le biomasse come alternativa ai combustibili fossili occorre paragonare vari schemi di produzione e studiare possibili innovazioni nell'ottica di un drastico abbattimento dei costi, che attualmente risultano non competitivi.

Il processo di reperimento è costoso sia dal punto di vista energetico, poiché su di esso incidono direttamente i costi del combustibile per il trasporto, sia per i rischi di contaminazione con materiali estranei, come la terra, che può determinare problemi addizionali (e quindi un aumento di costi) durante il processo di produzione dell'energia.

In base al tempo che trascorre tra la semina e la raccolta cambia il contenuto di umidità della biomassa, e questo per molte colture energetiche significa introdurre sistemi di essiccamento, e quindi ulteriori costi.

Gli alberi di solito dopo essere stati abbattuti sono tagliati in funzione della successiva tecnologia di conversione energetica, quindi possono essere riforniti in lunghezza o sottoforma di trucioli. Il legno può essere ottenuto dall'attività di tradizionale di mantenimento boschivo, in cui si tagliano gli alberi più vecchi per farne crescere di nuovi, o come taglio di piantagioni di tipo energetico, che dopo 3-4 di crescita, vengono tagliate. Le specie erbacee invece possono essere raccolte come erba, paglia, semi o grano, e poi imballate.

Quindi oltre alla creazione e mantenimento di un risorsa energetica, come la biomassa, i costi di raccolta e trasporto (reperimento), che sono considerevoli, devono essere considerati in uno schema di tipo commerciale. Il costo di raccolta dipende dal tipo di biomassa prodotta, e dal processo con cui viene rifornita la biomassa, che è funzione dell'utilizzo finale con cui si vuole convertire il materiale.

I costi di trasporto sono funzione della distanza da coprire e della densità energetica, esempio MJ/m<sup>3</sup> della biomassa che deve essere trasportata. Inoltre i costi di trasporto dipendono anche dal tipo di biomassa e dalla forma nella quale sono trasportati, ad esempio tagliata o in trucioli, in contrapposizione a paglia di cereali imballata.

I dati (Transport Studies Group,1996) per il reperimento di combustibili a una centrale termica operante a biomassa, indicano che il trasporto stradale rappresenta circa il 70% del costo totale per la produzione di biomassa

combustibile. Il costo di reperimento più basso per le biomasse si ha per la paglia da cereali che è di circa 28£/t (per materiale secco), rispetto al costo per biomassa ottenuta da bosco che è tra 32 e 37£/t e il costo tra 47-54 £/t per SRC e Miscanthus. Questi costi sono riportati in Tab.2.5.

| Tipo di biomassa  | Forma del raccolto                               | Costo (£/dmt(dry)) |
|-------------------|--|--------------------|
| Residui forestali | Tagliato fuori taglia                            | 32-37              |
| Paglia di cereali | Imballato(larghe balle rettangolari di circa 1t) | 28                 |
| SRC               | Trucioli   | 47-54              |

Tabella 2.6: Tipici costi di raccolta di biomassa.

## 2.9 Rendimento delle colture energetiche

Per una specie di biomassa, la quantità di materiale prodotto per unità di superficie coltivabile ne determina la capacità potenziale di produrre energia, o resa, della l'area coltivabile disponibile.

La produzione è misurata in dmt/ha e, combinata con il potere calorifico superiore HHV della biomassa, determina la resa energetica della coltura energetica.

C'è un intensa ricerca e sviluppo per incrementare la resa delle biomasse usando anche piante ibride. Lavori sperimentali su specie di pioppo ibrido negli Stati Uniti, hanno dato delle rese di 43 dmt/ha/a, e in Brasile sull'eucalyptus hanno raggiunto rese di 36dmt/ha/a.

Lo sviluppo di piantagioni dedicate alla coltivazione di biomassa-piantagioni energetiche- sta probabilmente prendendo due forme: specie con un alto dmt/ha, che crescono principalmente in terreni agricoli di buona qualità (terreni specifici), e specie capaci di cresce con moderati valori di dmt/ha in terreni marginali.



## 2.10 Conclusioni

- L'utilizzo delle biomasse può giocare un ruolo chiave per ridurre l'impatto ambientale che ha la combustione dei combustibili fossili;
- La biomassa è una risorsa energetica che ci può aiutare nel ridurre il surriscaldamento del globo terrestre, se utilizzata come alternativa ai combustibili fossili; le nazioni Europee si pongono come obiettivo per il futuro di incentivare le biomasse per ottenere energia elettrica;
- Dei quattro principali tipi di biomassa, gli alberi, le piante erbacee, e l'erba sono i tipi di maggiore interesse per produrre energia, con un'attenzione particolare per le piante della specie C<sup>4</sup>;
- L'energia chimica immagazzinata nelle piante è contenuta sotto forma dei suoi tre componenti principali: cellulosa, emicellulosa, e lignina, le proporzioni dei tre componenti variano con il tipo di pianta;
- Le proporzioni relative tra cellulosa, emicellulosa, e lignina, sono fattori chiave nella scelta della tecnologia di conversione per ogni tipo di biomassa;
- La forma con cui l'energia è richiesta, è uno dei criteri principali nel selezionare la biomassa più adatta;
- Tutti i tipi di biomassa possono essere bruciati, per ottenerne potenza elettrica, ma ne esistono alcuni tipi che sono più adatti per processi di tipo biologico;
- L'energia contenuta nelle biomasse è molto simile per tutte le specie di piante, e cade in un range tra 17 e 21 MJ/kg. I principali criteri di scelta di una biomassa sono la velocità di crescita, la facilità di cura di cui hanno bisogno, la facilità di reperimento, e le proprietà materiali intrinseche, come il contenuto di umidità, di cenere, e di metalli alcalini, di cui l'ultimo influenza molto le prestazioni dei processi di tipo termico;

- Inoltre è importante tener di conto per ogni zona climatica la specie più adatta a quella particolare condizione ambientale, in modo da applicare colture che massimizzano la resa in funzione delle risorse disponibili. Infine è possibile sperimentare piante ibride che meglio si conformano al clima e al terreno.

# Capitolo 3

## Tecnologie di conversione

### 3.1 Introduzione

L'utilizzo delle biomasse per fornire energia è stato fondamentale per lo sviluppo della civilizzazione. Allo stato attuale i problemi ambientali che attanagliano il globo, incentivano l'uso di risorse energetiche alternative, come le biomasse, in sostituzione dei combustibili fossili.

La conversione delle biomasse ad energia comprende un'ampia varietà di tipi di biomasse, diversi tipi di tecnologie di conversione, varie applicazioni finali, e particolari requisiti di tipo infrastrutturale.

La biomassa può derivare da colture di tipo energetico, come coltivazioni a breve rotazione, erbe perenni, ecc.; da residui forestali e da altri residui vegetali (paglia, ecc.); e da fanghi di rifiuto di origine industriale e civile. In ognuno di questi casi prima che le biomasse vengano processate ad un adatto processo di conversione, devono essere raccolte, trasportate e possibilmente immagazzinate.

### 3.2 Conversione bioenergetiche: opzioni di processo

La biomassa può essere convertita in energia utile per mezzo di differenti processi tecnologici. I fattori che influenzano la scelta di un processo di

conversione rispetto ad altri sono:

- Il tipo e la quantità di biomassa alimentata al processo;
- La forma di energia desiderata, e quindi l'utilizzo finale richiesto;
- Gli standard ambientali da rispettare;
- Le condizioni economiche;
- I fattori specifici di progettazione.

In molti casi tra tutti i fattori sopra elencati, quelli che più influenzano la scelta del processo di conversione, sono la forma finale in cui è richiesta l'energia, e la disponibilità di biomassa in quantità e qualità.

La biomassa può essere convertita in tre prodotti principali: due relativi all'energia -generazione di calore o potenza elettrica e combustibile per il trasporto- e uno come reagente per l'industria chimica.

Le tecnologie più utilizzate per convertire le biomasse in prodotti sono principalmente di tre tipi:

- Conversione termo-chimica;
- Conversione bio-chimica/ biologica;
- Conversione estrattiva.

L'ultimo tipo di processo è di tipo meccanico, in cui si estrae dalla biomassa, con un componente aggiuntivo (solvente), il prodotto desiderato, è un esempio il methyl-estere (RME) o bio-diesel ottenuto dai fiori di colza (Rapeseed o Brassica napus). Attualmente il costo per produrre il bio-diesel rispetto ai combustibili fossili non è una tecnologia competitiva, ma nel futuro la situazione potrebbe cambiare, poiché la tutela ambientale viene al primo posto, e il bio-diesel potrebbe essere un'alternativa importante per ridurre gli inquinanti presenti nell'aria.

Per la conversione termo-chimica i processi disponibili sono:

- La combustione;

- La pirolisi;
- La gassificazione;
- La liquefazione.

Mentre la conversione di tipo bio-chimico presenta tre opzioni:

- La digestione aerobica;
- La digestione anaerobica;
- La fermentazione.

Per i primi due punti i prodotti principali sono  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , mentre per l'ultimo il prodotto principale è l'etanolo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Per quanto riguarda l'estrazione, questo risulta essere processo prettamente di tipo meccanico, e talvolta per aumentarne le rese anche chimico, è quindi opportuno individuarlo come tecnologia diversa dalle altre.

### 3.3 Conversione termo-chimica

I principali processi di conversione sono tre, insieme con un altro che risulta essere meno utilizzato. Per i processi qui considerati, il mezzo intermedio, attraverso il quale si trasporta l'energia, è convertito nel prodotto finale utilizzando un processo di conversione termo-chimico come rappresentato in Fig.3.1.

#### 3.3.1 Combustione

Il bruciare le biomasse in presenza di aria, è utilizzato per convertire l'energia chimica immagazzinata nella biomassa in calore, in potenza meccanica, o elettrica attraverso l'impiego di diversi tipi di impianto, come stufe, forni, caldaie, turbine a vapore, turbogas, ecc. La combustione delle biomasse produce dei gas caldi con temperature tra  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Anche se è possibile bruciare molti tipi di biomassa, nella pratica la combustione risulta fattibile solo per biomasse con un contenuto di umidità minore

del 50%, a meno che la biomassa non venga pre-riscaldata. Nei casi in cui l'umidità è tanto elevata è consigliato un processo di conversione di tipo biologico.

La scala degli impianti di conversione varia da piccole potenzialità (esempio per il riscaldamento domestico) a grosse potenzialità nel campo industriale in un intervallo di 100-3000 MW.

La co-combustione delle biomasse in impianti convenzionali a carbone, è una delle opzioni possibili, ed è stato riscontrato che l'efficienza di conversione di questi impianti risulta essere alta.

L'efficienza di conversione energetica per gli impianti di combustione funzionanti a biomassa varia tra il 20% e il 40%. L'efficienze più elevate si ottengono con sistemi sopra i 100 MW o quando la biomassa è bruciata in sistemi di co-combustione assieme al carbone.

La combustione ha come prodotto finale un cattivo combustibile per possibili impieghi successivi, infatti il gas che si ottiene è poco adatto per l'impiego in motori ad accensione comandata, o in turbine a gas. La macchina termica ciclica, il ciclo Stirling, usa la combustione per fornire potenza all'albero direttamente, anche se lo sviluppo di queste macchine è limitato per fornire piccole potenze.

La combustione di biomassa associata a cicli a vapore Rankine non sempre consente di ottenere ottimi rendimenti di generazione elettrica. Valori tipici per impianti di potenza medio-grande (nel caso delle biomasse, ciò significa almeno dell'ordine dei 10MW elettrici) si aggirano intorno al 25% come rendimento elettrico netto, mentre sono nettamente inferiori nel caso di impianti di piccola taglia.

### 3.3.2 Gassificazione

La gassificazione è la conversione di biomassa in una miscela gassosa combustibile per parziale ossidazione della biomassa ad alta temperatura, tipicamente in un intervallo di temperatura di 800-900°C (Fig.3.2).

Il gas che si ottiene ha un basso potere calorifico (circa 4-6 MJ/Nm<sup>3</sup>), può essere bruciato direttamente o utilizzato come combustibile per i motori e

turbine a gas. Inoltre la miscela prodotta può essere utilizzata come reagente (syngas) nell'industria chimica (per esempio per produrre metanolo).

Uno dei concetti promettenti è l'integrazione di un ciclo combinato con un gassificatore a biomassa (BIG/CC), dove le turbine a gas convertono il combustibile gassoso in elettricità con un'elevata efficienza di conversione. Un vantaggio dei sistemi di tipo BIG/CC è il grado di purezza del gas che si riesce ad ottenere prima che questo entra in turbina, permettendoci di utilizzare apparecchiature di lavaggio del gas meno costose e più compatte, poiché il volume di gas da trattare è assai ridotto.

L'integrazione di un gassificatore con un sistema combustione/recupero di calore assicura un elevato grado di efficienza di conversione, tanto da ottenere efficienze nette del 40-50% (basate sul potere calorifico inferiore del gas in ingresso al sistema) per un impianto con capacità di 30-60MWe. Comunque la tecnologia BIG/CC è ancora ad uno stadio sperimentale.

La produzione di syngas da biomassa dà la possibilità di produrre metanolo e idrogeno, ognuno di questi prodotti avrà un futuro come combustibile per il trasporto.

Nella produzione di metanolo, i processi di gassificazione dell'idrogeno indiretto o dell'ossigeno legato sono favoriti, a causa del più elevato contenuto entalpico del gas "syngas" (tipicamente 9-11 MJ/Nm<sup>3</sup>) prodotto per gassificazione: tale schema è ancora ad uno stadio dimostrativo.

### 3.3.3 Pirolisi

La pirolisi è la conversione di biomassa a frazione liquida (bio-olio), solida, e gassosa, per riscaldamento della biomassa in assenza di aria a circa 500°C: la Fig.3.3 descrive l'intervallo e le possibili rese dei prodotti di pirolisi. In condizioni di flash-pirolisi il prodotto che si ottiene per la maggiore è bio-olio, riuscendo ad ottenere delle conversioni al di sopra dell'80%.

Il bio-olio ottenuto può essere utilizzato nei motori e nelle turbine, oltre al

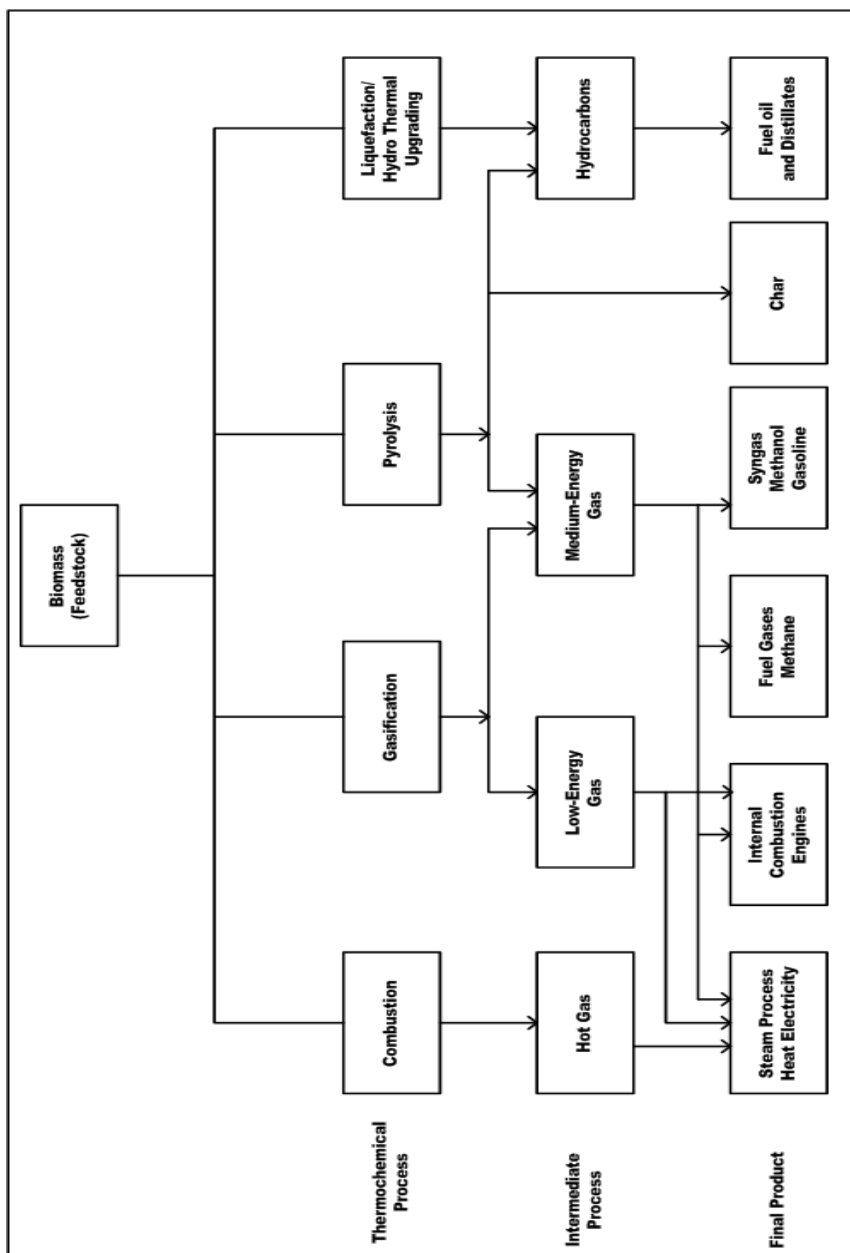


Figura 3.1: Sintesi delle possibilità di conversione termo-chimica.



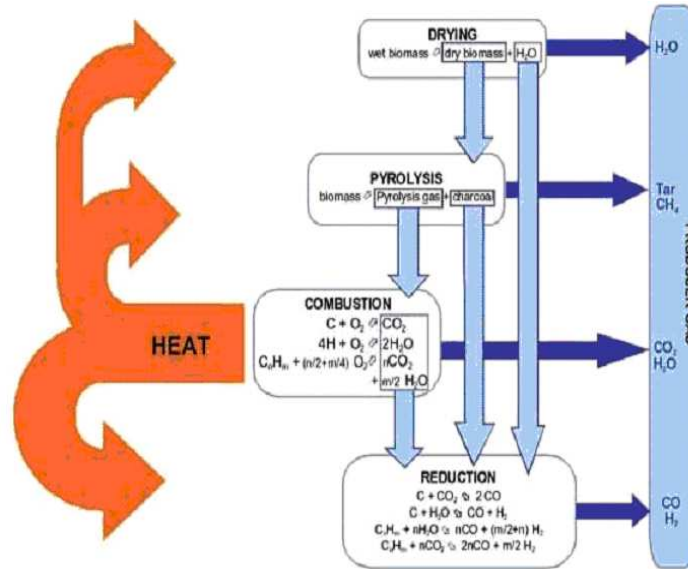


Figura 3.2: La chimica di gassificazione.

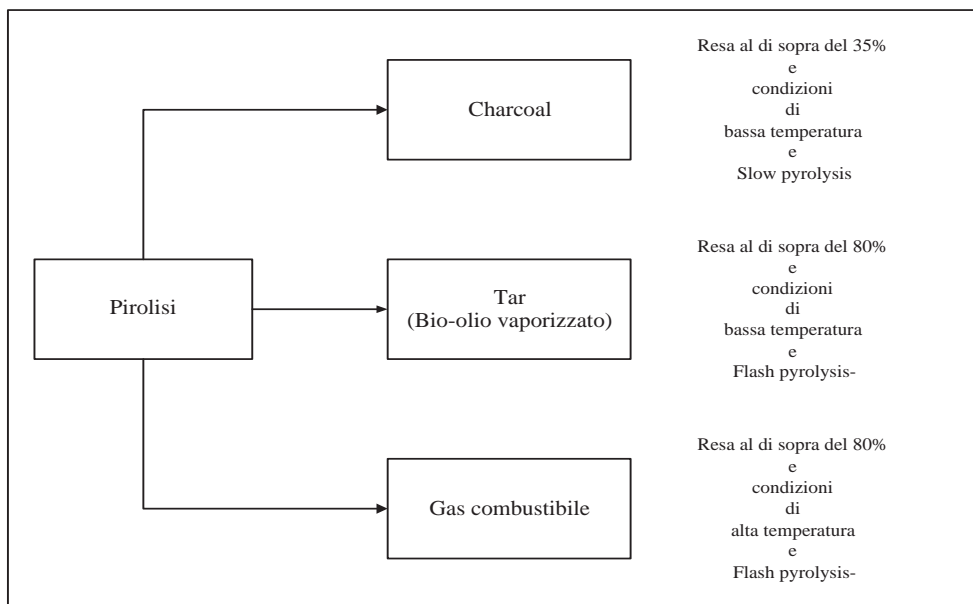


Figura 3.3: Energia prodotta per pirolisi.

suo utilizzo come reagente per raffineria.

I problemi che si hanno sul processo di conversione e nel successivo utilizzo, sono la sua scarsa stabilità termica e la sua corrosività, è quindi necessita di ulteriore lavoro di ricerca.

Talvolta il bio-olio deve essere trattato successivamente per essere più conforme all'applicazioni future, l'idrogenazione o cracking catalitico ne sono un esempio, per mezzo dei quali si abbassa il contenuto di ossigeno o si rimuovono gli alcali.

I possibili trattamenti e rifiniture dei bio-oli sono presentati in maniera sintetica in Fig.3.4.

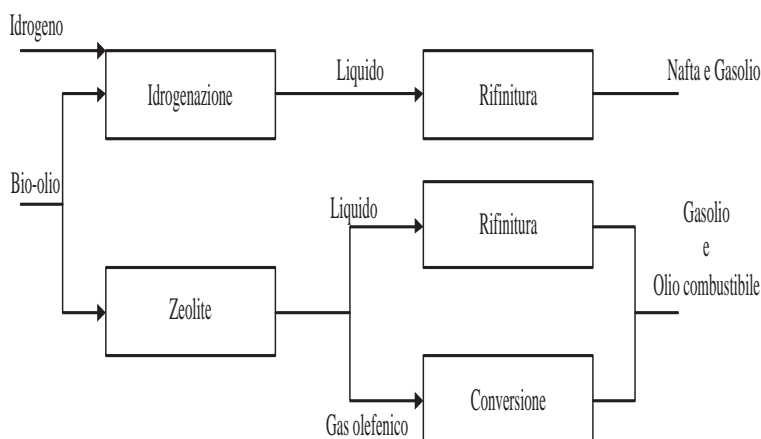


Figura 3.4: Trattamento del bio-olio.

### 3.3.4 Altri processi

Altri processi dai quali è possibile ottenere bio-olio sono l'idrogenazione termica (HTU) e liquefazione. In HTU la biomassa è convertita a composti idrocarburi parzialmente ossigenati in ambiente umido e ad alta pressione. L'interesse per la liquefazione è basso a causa della maggiore complessità e del costo eccessivo per il reattore e per il sistema di alimentazione rispetto ai processi di pirolisi. La liquefazione non è altro che la conversione della biomassa in un liquido idrocarburo stabile utilizzando basse temperature e

idrogeno ad alta pressione. Un flow-sheet di massima per la liquefazione è riportato in Fig.3.5.

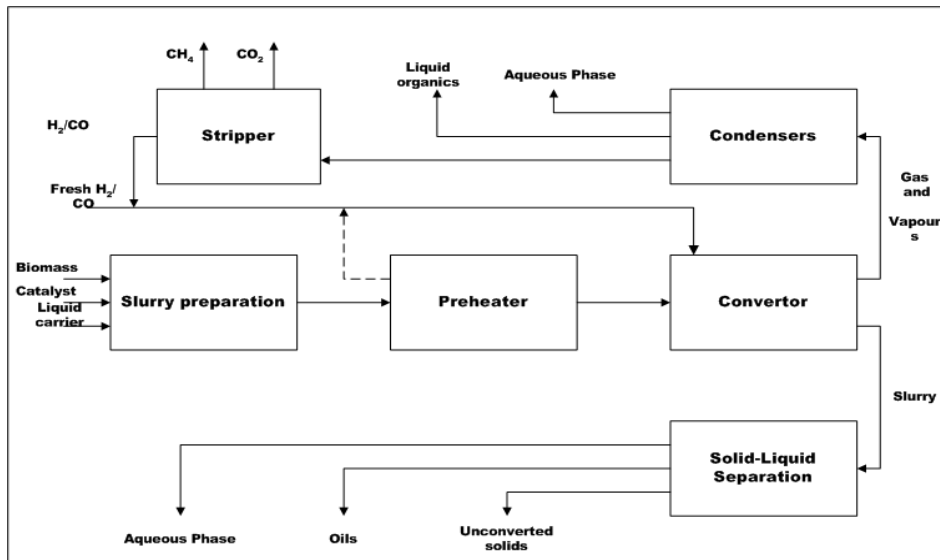


Figura 3.5: Flow-sheet per la liquefazione.

## 3.4 Conversione bio-chimica

I processi più utilizzati sono la fermentazione e la digestione anaerobica.

### 3.4.1 Fermentazione

La fermentazione è utilizzata commercialmente su larga scala in vari paesi per produrre etanolo da piantagioni di zucchero (ad esempio canna da zucchero, o barbabietola da zucchero) e di amido (ad esempio mais e frumento). Nel caso dell'amido una volta che la biomassa è stata coltivata, viene convertita in maniera enzimatica in zucchero, dopodiché per mezzo del lievito lo zucchero è convertito ad etanolo.

L'etanolo viene successivamente purificato per distillazione, ottenendo come

prodotto finale circa 450 l di etanolo per tonnellata di biomassa secca. Il solido residuo dalla fermentazione può essere utilizzato come mangime per gli animali, e nel caso della canna da zucchero, le bagasse possono essere utilizzate come combustibile per impianti a vapore in cui è bruciato direttamente o gassificato.

La conversione di biomasse lignocellulosiche (come legno ed erba) è più complessa per la presenza di lunghe catene polisaccariche, che richiedono un'idrolisi acida o enzimatica prima di ottenere uno zucchero che per fermentazione venga convertito in etanolo. Queste tecniche idrolitiche sono ancora in fase di ricerca.

### 3.4.2 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è la conversione di materiale organico direttamente a gas, chiamato anche biogas, una miscela costituita per la maggiore da metano e anidride carbonica, con piccole quantità di altri gas come l'acido solfidrico ( $H^2S$ ).

La biomassa è convertita da batteri specifici, in ambiente privo di ossigeno (anaerobico), producendo una miscela di gas con un contenuto energetico di circa il 20-40% del potere calorifico inferiore dell'alimentazione.

La digestione anaerobica risulta tecnologia commercialmente affermata ed è utilizzata ampiamente per trattare rifiuti organici con alto contenuto di umidità, ad esempio 80-90%. Il biogas può essere utilizzato direttamente nei motori ad accensione comandata e nelle turbine a gas.

E' utilizzato come combustibile nei motori ad accensione comandata per produrre solo energia elettrica, l'efficienza di conversione globale è di circa del 10-16%. Poiché tali sistemi di generazione di potenza utilizzano quasi tutte macchine a combustione interna come motore primo, il calore disperso nell'olio motore, nel sistema di raffreddamento e nei fumi esausti può essere recuperato usando dei cicli combinati, in cui si produce potenza e si recupera calore.

Un processo tipico di digestione anaerobica in cui si utilizza biomassa è riportato in Fig.3.6.

### 3.5 Conversione meccanica-chimica

L'estrazione è un processo di conversione meccanica utilizzato per produrre olio dal seme da una classe di biomasse, come l'olio dai semi di colza, cotone, e arachidi. Il processo produce non solo olio, ma anche un residuo solido o "torta", il quale è adatto come mangime per gli animali. Per ogni tonnellata di olio di colza occorrono circa tre tonnellate di materia prima. L'olio di colza può essere processato ulteriormente, per reazione con alcol, usando un processo di esterificazione per ottenere bio-diesel. Il bio-diesel è utilizzato in alcuni paesi Europei come combustibile per i mezzi di trasporto. In Fig.3.7 si riporta uno schema generale per la produzione di bio-diesel e glicerina.

### 3.6 Sistemi totalmente bio-energetici, rapporti energetici e rese energetiche

Per valutare le potenzialità di conversione di sistemi bioenergetici, è necessario prendere in considerazione l'intera catena di trasformazione della biomassa. Un criterio importante per comparare i sistemi bioenergetici è valutare l'energia netta per ettaro di biomassa. La resa di energia netta è riferita all'energia lorda prodotta da biomassa, meno l'energia fornita dal combustibile fossile utilizzato assieme alla biomassa, includendo combustibili agricoli, prodotti chimici agricoli, combustibili di trasporto, combustibili di processo e prodotti chimici di processo.

Se la resa netta è bassa, la quantità di appezzamento di terra richiesto per produrre una quantità netta di energia è alto e viceversa. Poiché la disponibilità di terra coltivabile è scarsa, la densità energetica netta per ettaro risultano essere molto alte.

L'impatto ambientale delle coltivazioni energetiche è un altro criterio importante nella scelta del processo, insieme al costo della biomassa per GJ di energia prodotta. La significabilità relativa dell'energia netta prodotta e dell'impatto ambientale di una certa biomassa variano da paese a paese e addirittura da regione a regione del medesimo paese, e dipende anche da fattori

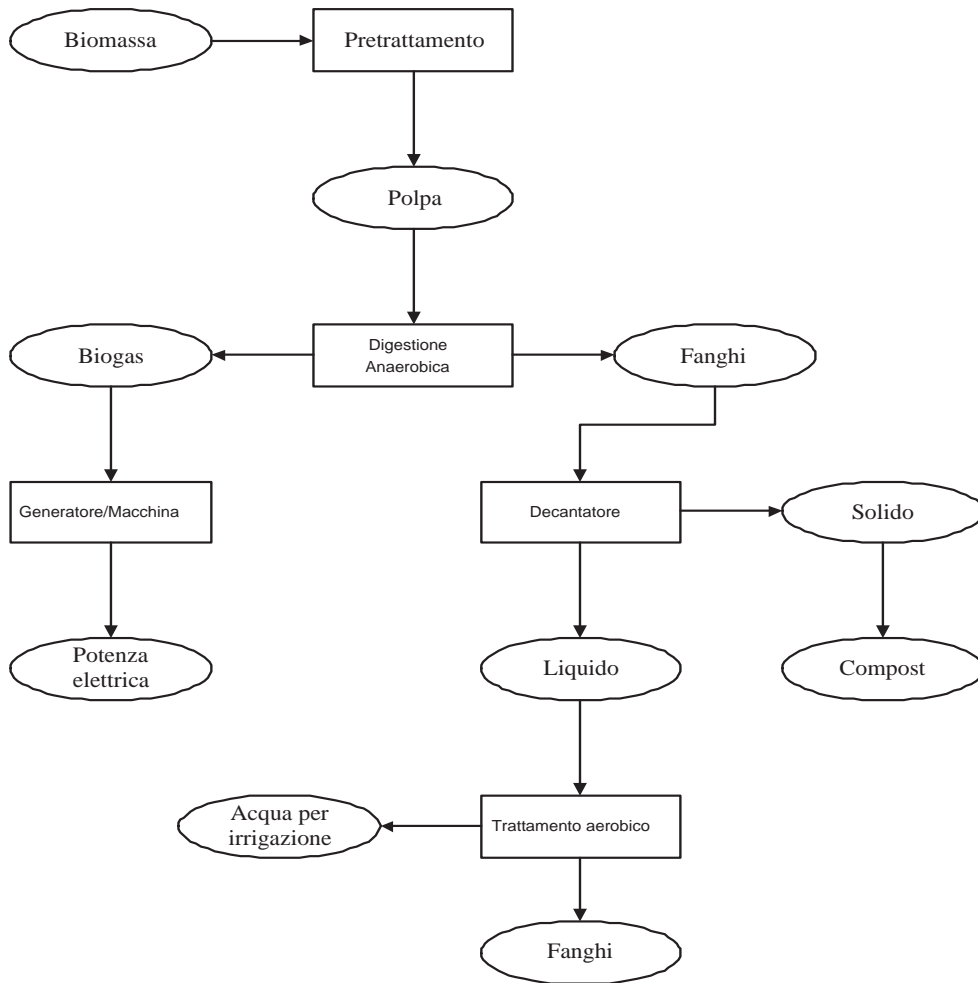


Figura 3.6: Flow sheet del di digestione anaerobica.

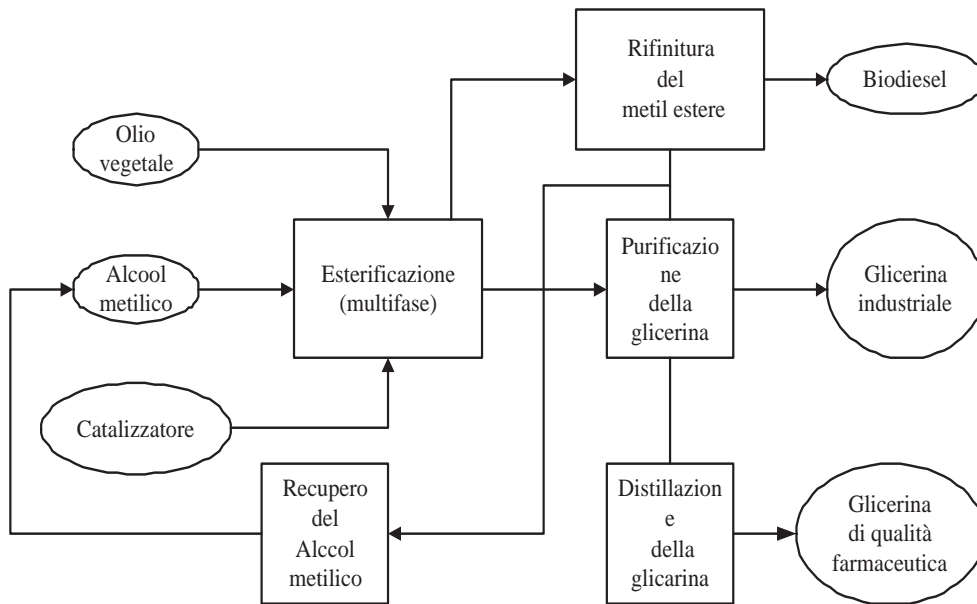


Figura 3.7: Processo semplificato per ottenere bio-olio metilestere e glicerina.

di tipo socio-economico e politico.

### 3.6.1 Rapporto energetico

L'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA,1994) ha fatto uno studio comparativo dei diversi processi bioenergetici: etanolo da mais, zucchero da barbabietola, bio-diesel da colza, metanolo ed energia elettrica da legno.

Il rapporto energetico di un certo processo energetico è espresso come il rapporto tra l'energia in uscita e l'energia in ingresso, comparato con un ciclo a combustibile convenzionale. Perciò un rapporto minore dell'unità implica che l'energia in ingresso è maggiore di quella in uscita. La produzione di etanolo da mais, barbabietola e frumento, dà un rapporto energetico compreso tra 0.9 e 1.5, indicando che non ci può essere una produzione netta in certe situazioni, se non si fornisce l'energia richiesta da combustibile fossile.

Le proiezioni future, prevedono lo sviluppo di tecnologie a basso input, e alte rese in raccolto, portando dei rapporti tra 2 e 3. La produzione attuale di bio-olio da colza ha un rapporto energetico di circa 1.5, anche se è previsto

uno sviluppo di un sistema di produzione che può raggiungere un rapporto superiore a 3. Da una comparazione dell'energia prodotta bruciando legno si ha un rapporto di 6-7, anche se si ritiene che siano possibili valori di 10-15. Per ottenere metanolo, sono previsti nel futuro dei rapporti energetici tra 6-12.

### 3.6.2 Resa energetica

Nella Tab.3.1 si riporta le rese energetiche nette per ettaro, dell' etanolo, prodotto da barbabietola o da frumento, del bio-olio e l'energia elettrica ottenibile da legno.

Per l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) l'energia elettrica da legno è favorevole nel breve periodo, sebbene nel futuro più lontano l'etanolo da barbabietola potrà fornire valori relativamente alti di energia per ettaro. Altri studi sulle rese energetiche danno un'altra classificazione la quale mette in luce le potenziali variazioni che possono essere ottenute per sistemi bio-energetici apparentemente identici.

| Tipo di bio-energia                 | Stato attuale<br>(GJ/ha/yr) | Tecnologie future<br>(GJ/ha/yr) |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Etanolo da grano                    | In media 2                  | 36                              |
| Etanolo da barbabietola da zucchero | In media 30                 | 139                             |
| Produzione di bio-olio              | 17                          | 41                              |
| Potenza elettrica da legno          | 110                         | 165                             |

Tabella 3.1: Energia netta ottenibile da alcune piantagioni. (IEA, 1994).

Da uno studio si evince che la resa di energia netta per produrre etanolo da frumento o da bio-olio è elevata, anche se nel lungo periodo le rese energetiche delle piantagioni energetiche sono dello stesso ordine di grandezza. Per poter mettere le biomasse in relazione con i combustibili fossili, la Tab.3.2 dà la densità energetica per alcuni combustibili comparandole con quella di una tipica biomassa, come il legno. E' possibile vedere che in termini di trasporto e stoccaggio, le biomasse presentano molti svantaggi rispetto ai



combustibili fossili.

|   |         |
|---|---------|
| Gas naturale liquefatto                 | 56 GJ/t |
| Olio minerale                           | 42 GJ/t |
| Carbone                                 | 28 GJ/t |
| Biomassa (legno, con il 50% di umidità) | 8 GJ/t  |

Tabella 3.2: Comparazione di densità energetiche tra biomasse e combustibili fossili.

Il confronto tra i vari dati di resa energetica proposti in Tab.3.1, in funzione del costo, rispetto al costo di produzione dei combustibili fossile è presentato sinteticamente in Tab.3.3. Gli ampi intervalli di costo sono dovuti all'ampio intervallo di prestazioni dei sistemi a biomassa. I costi dei combustibili fossili sono assunti costanti e calcolati con uno sconto del 5%.

Come si può notare, nel lungo termine, i sistemi bio-energetici economicamente più vantaggiosi risulteranno quelli basati sulla produzione di energia dal legno, eguagliando o migliorando la produzione elettrica da combustibili fossili. In maniera simile, solo su base economica, allo stato attuale le biomasse non sembrano essere in grado di competere con le risorse fossili.

| Sistemi bio-energetici           | Costo di produzione di bio-combustibile | Produzioni future possibili per bio-combustibili |
|----------------------------------|---|--|
| Etanolo prodotto da frumento     | 4.7-5.9                                 | 2.9-3.5  |
| Etanolo prodotto da barbabietola | 5-5.7                                   | 4.2-4.5  |
| Bio-diesel                       | 5.5-7.8                                 | 2.8-3.3  |
| Metanolo prodotto da legno       | n.d.                                    | 1.9-2.2  |
| Produzione elettrica da legno    | 1.3-1.9                                 | 0.8-1.1  |

Tabella 3.3: Rapporto di costo di produzione dei bio-combustibili rispetto ai costi dei combustibili convenzionali.

## 3.7 Conclusioni

In base a quanto presentato sopra, si possono enunciare schematicamente le seguenti conclusioni:

- I processi tecnologici utilizzati per la maggiore per convertire la biomassa in energia sono principalmente di due tipi: termochimici e biochimici;
- La scelta della tecnologia di conversione dipende molto dalla forma nella quale l'energia è richiesta;
- La pirolisi, la fermentazione, e l'estrazione meccanica, sono tutti processi da cui si ottiene combustibile liquido adatto per l'alimentazione dei mezzi di trasporto;
- Altri processi producono energia che risulta più adatta per essere utilizzata nel luogo di produzione, ad esempio aria calda, vapore o gas;
- L'olio di pirolisi e i combustibili liquidi (bio-diesel) sono adatti solo per macchine a ciclo diesel;
- I combustibili liquidi a base di alcol e i combustibili gassosi sono adatti per i motori ad accensione comandata;
- I combustibili liquidi a base di alcol ottenuti dalla fermentazione risultano allo stato attuale troppo costosi per essere utilizzati in macchine ad accensione comandata stazionarie;
- I combustibili gassosi ottenuti per gassificazione, per pirolisi o per digestione anaerobica risultano economici per il loro utilizzo in macchine a scoppio di tipo statico, e in turbogas.

Nonostante che nell'ultimo punto abbiamo identificato la gassificazione, la pirolisi e la digestione anaerobica come i processi più economici per produrre un buon combustibile, però ulteriori considerazioni indicano che tra tutti i processi possibili, la gassificazione è probabilmente la più commerciale.

Per mezzo della gassificazione si riesce ad ottenere dell'efficienze di conversione più elevate, nonostante che i gassificatori necessitano di un ulteriore sviluppo nel campo delle biomasse.

La pirolisi, oggetto di questo lavoro di tesi, è una tecnologia che si sta sviluppando molto rapidamente con grandi potenzialità, anche se il processo risulta più adatto per produrre olio combustibile, da utilizzare in macchine a ciclo diesel.

La digestione anaerobica ha la sua applicabilità sia come processo per fornire gas combustibile, sia per trattare i rifiuti organici industriali e civili con alto contenuto di umidità.

# Capitolo 4

## Modelli di pirolisi per biomasse

### 4.1 Introduzione

Negli ultimi anni le biomasse stanno riscuotendo l'interesse di molti, in letteratura sono presenti numerosi lavori, nei quali si propongono diversi tipi di approccio modellistico della devolatilizzazione e per la caratterizzazione dei prodotti che ne derivano. Si presenta comunque la necessità di spendere ulteriore lavoro per definire un modello predittivo che combini con il giusto equilibrio accuratezza e semplicità. Sono queste infatti le caratteristiche che possono apportare benefici dal punto di vista computazionale e che rendono possibile l'integrazione del modello in codici più complessi (CFD). Molti dei modelli proposti in letteratura dipendono molto dalla biomassa presa in considerazione e quindi dalla sua composizione, e sono applicabili ai casi in cui si ripropongono le medesime condizioni operative impiegate nello sviluppo della simulazione. Da ciò si comprende che in questi casi si hanno dei vincoli sulle condizioni operative specifiche, e sulla composizione della biomassa, dei quali si deve tener conto in fase applicativa.

Esistono alcuni modelli complessi capaci di coprire un intervallo più ampio di condizioni operative e di composizione della biomassa (Modelli basati sulla devolatilizzazione dei componenti: cellulosa, emicellulosa, lignina [10]). Essi necessitano di un numero consistente di parametri e un costo computazionale rilevante, che rende la loro implementazione in codici più complessi molto

laboriosa e talvolta impraticabile.

Il punto cruciale del processo di devolatilizzazione di biomasse è la sua dipendenza dalla composizione, che può variare su un intervallo assai ampio, e dalle condizioni operative (temperatura, velocità di riscaldamento e tempo di residenza). Una possibile soluzione è individuare un sottomodello in grado di ottimizzare i dati sperimentali, e sfruttare questo come punto di partenza per poi estendere l'intervallo di validità, in termini di composizione e condizioni operative, scegliendo tra modelli più specifici e complessi.

In ogni caso deve essere sempre garantita la semplicità, per ottenere dei benefici dal punto di vista computazionale.

Da un punto di vista metodologico (Fig.4.1), per poter confrontare i diversi tipi di biomassa, è necessaria una caratterizzazione dei materiali utilizzando dei semplici modelli. Un modello del primo ordine (SFOR) è sufficientemente accurato per descrivere la pirolisi di un materiale.

La sua elevata versatilità lo rende uno strumento efficace per il fitting dei dati sperimentali. Si ottengono così un'energia di attivazione e un fattore preesponenziale che ci permettono di comparare le diverse biomasse e ci danno dei valori iniziali da cui poter partire per fittare parametri di modelli più complessi.

Successivamente in base al comportamento specifico di ogni singolo materiale, è necessario scegliere una modellistica più complessa che riproduca i dati sperimentali.

Nella Tab.4.1 si presentano i principali modelli testati per simulare la devolatilizzazione di biomasse. Per ogni modello si sottolinea il particolare schema cinetico adottato, le assunzioni iniziali (ipotesi) e le espressioni fondamentali. Ognuno avrà il suo numero di parametri, la sua complessità (che determina il suo costo computazionale) e la sua applicabilità a differenti classi di biomasse. I risultati più rappresentativi sono stati riportati e comparati con dati sperimentali ottenuti, sono stati riportati alcuni esempi, talvolta anche non troppo appropriati, con l'intento di mettere in evidenza l'efficienza dell'approccio metodologico.

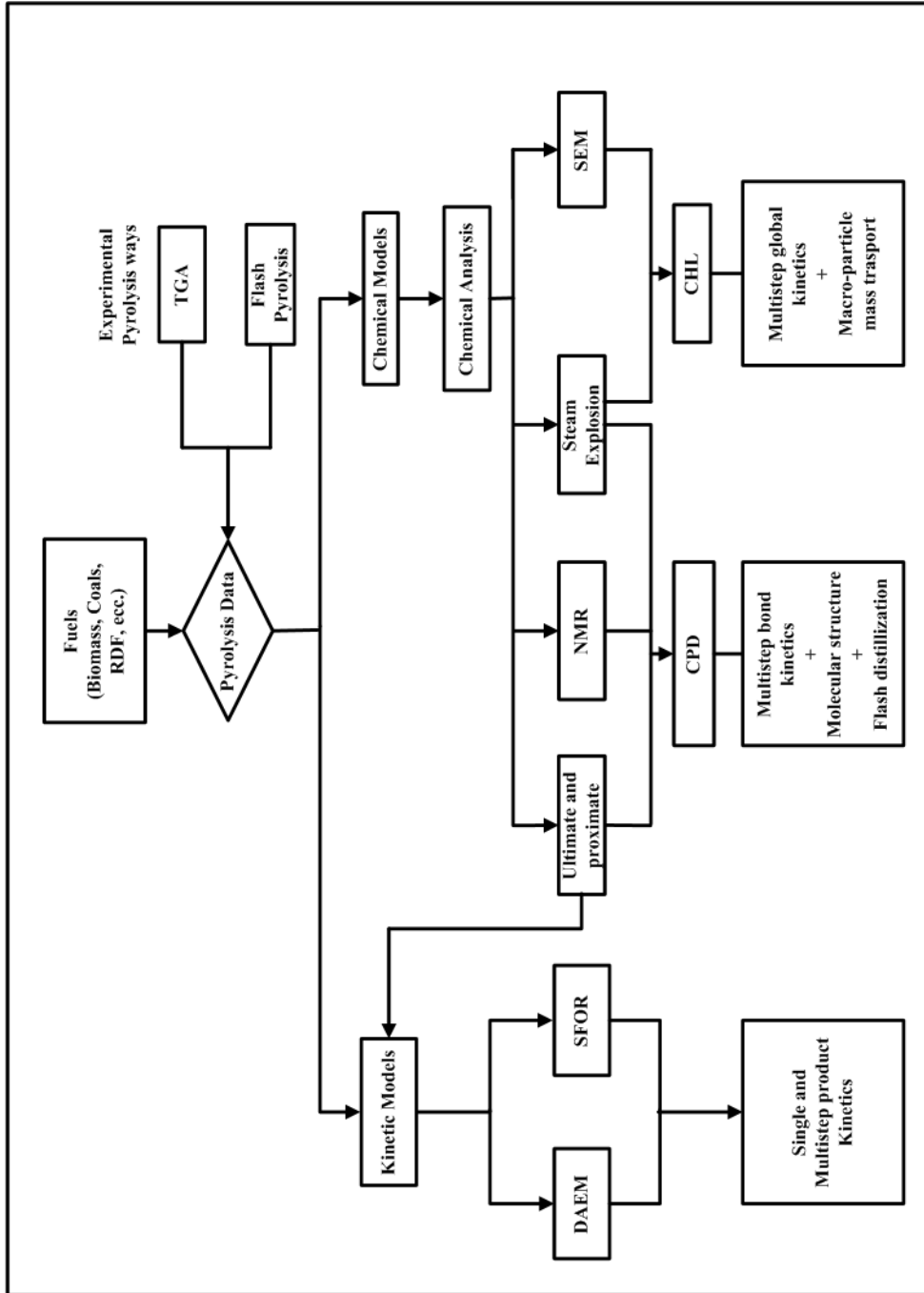


Figura 4.1: Metodologie di modellazione di devolatilizzazione delle biomasse.

Nomenclatura

A=fattore pre-esponenziale

$A_i$ =fattore pre-esponenziale della specie i

E=energia di attivazione

$E_i$ =energia di attivazione della specie i

$E_0$ =energia di attivazione media

HR=velocità di riscaldamento

k=costante cinetica

$k_i$ =costante cinetica della specie i

M=massa

n=un numero generico

R=costante universale dei gas (=8.314J/mol K)

T=temperatura assoluta [K]

t=tempo[s]

$V_\infty$ =materiale volatile finale rilasciato

V=materiale volatile rilasciato

$V_\infty^i$ =materiale volatile rilasciato della specie i

$V_i$ =materiale volatile rilasciato della specie i

W=peso del campione

s=deviazione standard

Indici

i=indice generici

vol=volatili

sol=solidi

0=indice per l'istante iniziale t=0

| Modello  | Parametri   | Proprietà necessarie   | Bilanci              | Applicabilità  | Aspetti importanti                            |
|--|---|--|----------------------|--|---|
| <b>SFOR</b> :Single First Order Reaction           | 2 parametri (A,E)   | $V^\infty$ , dalla storia termica                            | Massivi (cinetici)   | A tutti i materiali                                  | Schema semplice, basso costo computazionale   |
| <b>DAEP</b> :n SFOR models                         | 2 parametri (A,E)   | Composizione chimica $n^*(V^\infty)$                         | Massivi (cinetici)   | Miscele, materiali compositi, e pirolisi multistadio | Schema semplice, basso costo computazionale   |
| <b>DAEM</b> :Distribution Activation Energy Model  | 2 parametri (A, $E_0$ , $\sigma$ )                          | $V^\infty$ , dalla storia termica                            | Massivi (cinetici)   | A tutti i materiali specialmente, per i carboni      | Schema semplice, medio costo computazionale   |
| <b>Lumped</b> : (SFOR + DAEM)                      | 2+3 parametri   | Composizione chimica $V^\infty_1, V^\infty_2$ storia termica | Massivi (cinetici)   | Miscele, materiali compositi, e pirolisi multistadio | Schema semplice, medio costo computazionale   |
| <b>CHL</b> :Cellulose, Hemicellulose, Lignina      | Non abbiamo parametri di fitting                            | Composizione chimica alle condizioni operative               | Massivi e energetici | Biomasse   | Modello complesso, alto costo computazionale  |
| <b>CPD</b> : Chemical Percolation Devolatilization | 5 Parametri strutturali $M_{cl}, M_d, \sigma + 1, c_0, p_0$ | Composizione elementare (DAF)                                | Massivi (cinetici)   | Coal (carboni)                                       | Modello complesso, basso costo computazionale |

Tabella 4.1: Modelli di devolatilizzazione

## 4.2 Modello SFOR (Singola reazione del primo ordine)

Un semplice approccio per modellare la devolatilizzazione di un materiale, è assumere che la devolatilizzazione avviene in un singolo step, seguendo una cinetica del primo ordine.

Questo modello è utile per una prima rappresentazione dei dati sperimentali e quindi una comparazione dei differenti materiali.

Questo modello dovrebbe essere usato come analisi preliminare, per poter classificare un nuovo materiale rispetto a quelli già conosciuti. I dati cinetici ottenuti con questo metodo possono essere utilizzati come punto di partenza per l'ottimizzazione di modelli più complessi. Dal momento che l'approssimazioni fatte con lo SFOR non sono generalmente accettabili. Infatti pochi materiali, specialmente tra i combustibili secondari, devolatilizzano secondo



uno schema del primo ordine, a causa della loro composizione eterogenea. Un modello SFOR simula soltanto i fenomeni chimici, senza considerare scambi di calore e di massa. La sua semplicità e il suo basso costo computazionale lo rendono adatto per molte applicazioni, tipo la sua implementazione in codici CFD.

Secondo lo schema cinetico seguente, una massa iniziale di campione si decompone secondo una reazione del primo ordine, per dare un prodotto volatile e uno solido:

Schema cinetico



Espressioni principali

$$\frac{dV}{dt} = k * (V - V_{\infty}) \quad (\text{bilancio di massa})$$

$$k = A * \exp^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{legge di Arrhenius})$$

Perciò, il modello richiede due parametri cinetici, ed inoltre deve essere specificata la quantità di materia rilasciata. Questi parametri possono essere ottenuti direttamente per via sperimentale, ad esempio da un'analisi termogravimetrica. In tali prove si può simulare situazioni isoterme o di riscaldamento a velocità costante (K/s).

In tutti i casi è possibile l'integrazione del bilancio massico che ci permette di graficare il  $\ln(k)$  in funzione di  $1/T$ , fittando i dati sperimentali si può ottenere così i parametri cinetici. Questi parametri però possono essere utilizzati solo in quei casi in cui le condizioni di temperatura o di riscaldamento sono simili alle condizioni sperimentali.

Poiché i parametri cinetici risentono fortemente della temperatura: tempera-

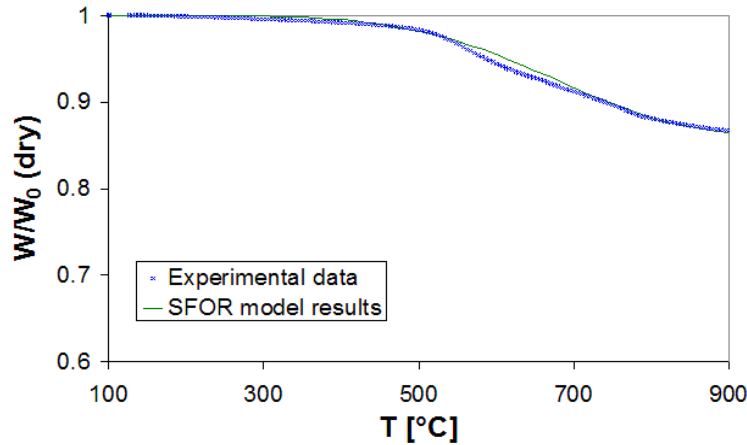


Figura 4.2: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello SFOR per la devolatilizzazione di un carbone poco volatile (Jiang Fang 031).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 10 mg;
- Parametri di fitting (per il modello SFOR):  $A=0.65 \text{ s}^{-1}$ ,  $E=45.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $V^\infty=0.141$ .

ture più elevate possono favorire particolari meccanismi di devolatilizzazione producendo particolari composti volatili, o si può verificare che lo stesso meccanismo segua una differente cinetica. Per esempio, durante la devolatilizzazione di una biomassa, i composti volatili che ne derivano possono aver origine da molecole con differenti pesi molecolari. Tra questi, i composti leggeri sono volatili a tutte le temperature, mentre quelli più pesanti possono essere soggetti a:

- Condensazione o polimerizzazione, a temperature relativamente basse del reattore; si può verificare lo stesso fenomeno anche all'interno della biomassa stessa se in presenza di un gradiente di temperatura;
- Cracking, se il tempo di residenza ad alte temperature è abbastanza consistente.

Nel primo caso, la perdita in peso dopo devolatilizzazione è minore che nell'ultimo, e chiaramente i composti volatili cambieranno. Poiché i parametri cinetici e la quantità di volatili rilasciati, input del modello, dipendono dalle

condizioni operative, anche il modello sarà influenzato da quest'ultime. Generalmente, i dati ottenuti da TGA non dovrebbero essere utilizzati direttamente per simulare la devolatizzazione di un materiale in fornace dove le velocità di riscaldamento sono nell'ordine di  $10^4$  K/s (enormemente più alte di quelle che si hanno in una bilancia termogravimetrica in cui variano tra 0.03 e 3 K/s). Queste differenze portano a parametri cinetici che non sono adatti alle condizioni di interesse pratico.

Anche la quantità di materiale volatile rilasciata è influenzata dalla differente storia termica a cui viene sottoposto il campione. Per un applicabilità su scala reale lo SFOR necessita di una caratterizzazione sperimentale più dettagliata, con l'obiettivo di fornire dei parametri per differenti condizioni operative.

I dati isotermici possono essere ottenuti usando dei reattori (wire mesh reactor) in cui si raggiunge temperature più alte con velocità di riscaldamento più elevate rispetto alla TGA. L'analisi di comparazione della cinetica condotta in differenti apparecchiature, nelle quali si riproduce condizioni differenti, ha permesso l'effettiva valutazione dei parametri cinetici in un ampio intervallo di condizioni termiche, relazionandoli alla temperatura e alla velocità di riscaldamento.

Al momento, tre configurazioni di modello SFOR sono state sviluppate, due permettono di ottenere i parametri cinetici a partire dai dati cinetici ottenuti in condizioni isoterme e di heating rate costante, rispettivamente; la terza configurazione permette di simulare il comportamento di devolatizzazione una volta che sono assegnati i parametri cinetici e la storia termica del campione.

Si riportano due esempi: il primo (Fig.4.2) rappresenta un buon fitting tra i risultati sperimentali e quelli ottenuti dal modello per un carbone basso volatile; il secondo (Fig.4.3) un materiale lignitico-cellulosico (hazelnut shell) mostra un peggior accordo tra i dati, a causa della lunga coda di devolatizzazione.

Nel primo caso i parametri di fitting ottenuti possono essere usati direttamente, mentre il secondo necessita di ulteriore investigazione.

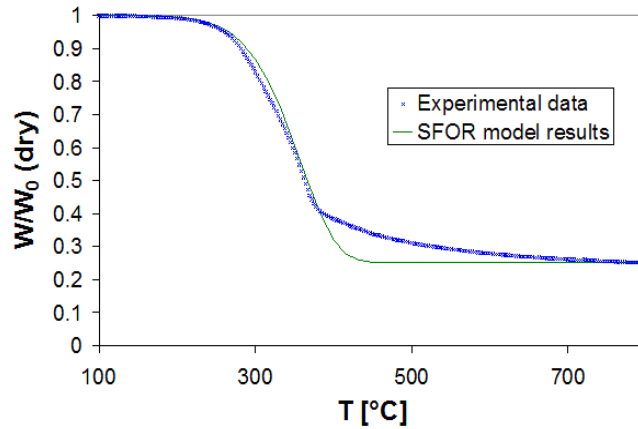


Figura 4.3: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello SFOR per la devolatilizzazione di un materiale ligno-cellulosico (gusci di nocciola residui).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 10 mg;
- Parametri di fitting (per il modello SFOR):  $A=5700 \text{ s}^{-1}$ ,  $E=71 \text{ kJ/mol}$ ,  $V^\infty=0.77$ .

## 4.3 Modelli più complessi

### 4.3.1 DAEM (Distribution Activation Energy Model)

Il DAEM considera la devolatilizzazione di un materiale come una serie di reazioni chimiche indipendenti del primo ordine.

Le costanti cinetiche di ogni reazione differiscono tra loro per l'energia di attivazione che è espressa come una funzione continua  $f(E)$ . Generalmente questa funzione è una distribuzione Gaussiana con un valore medio  $E_0$  e una deviazione standard  $\sigma$ .

Questa è un'ipotesi semplificativa del fenomeno complesso che si ha nella devolatilizzazione di un materiale eterogeneo, come ad esempio una biomassa o un coal, nel quale non sono definiti con precisione i suoi costituenti.

Si può assumere che una serie di specie simili possono coesistere, come una successione infinita di reazioni del primo ordine con leggere differenze di reattività.

$E_0$  rappresenta il valore medio dell'energia di attivazione del materiale considerato, anche se specie più reattive (con energia di attivazione  $E_0 - \sigma$ ) o meno reattive (con energia di attivazione  $E_0 + \sigma$ ) devolatilizzeranno a differenti istanti durante l'intero processo.

Schema cinetico



Espressioni principali

$$\frac{dV^i}{dt} = k_i * (V_\infty^i - V^i) \quad (\text{bilancio di massa della specie } i)$$

$$k_i = A_i * \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (\text{legge di Arrhenius})$$

$$\frac{V_\infty - V}{V_\infty} = \int_0^\infty e^{-\int_0^t k dt} * f(E) * dE \quad (\text{bilancio di massa globale})$$

$$f(E) = \frac{e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi} * \sigma} \quad (\text{distribuzione gaussiana delle energie di attivazione})$$

Così, il DAEM necessita di tre parametri,  $E_0$ ,  $A$ ,  $\sigma$ . Inoltre la quantità di volatili rilasciati deve essere conosciuta. L'accuratezza nella simulazione di materiali eterogenei è più alta rispetto al modello SFOR. Anche se rispetto a quest'ultimo il numero di parametri è uno in più, il DAEM richiede un costo computazionale più importante, da cui ne deriva che il suo impiego su codici CFD è poco diffuso.

Al momento, due sono le configurazioni sviluppate, la prima ottiene i parametri cinetici dal fitting dei dati sperimentali, la seconda simula la devolati-

lizzazione una volta che sono conosciuti i parametri e le condizioni operative. In particolare, l'integrazione del bilancio massivo globale è calcolato in un intervallo di energie di attivazione all'esterno del quale  $f(E)$  è minore di  $1/200$  del valore massimo (cioè  $E_0$ ). Rispetto al tempo l'integrale è calcolato in un range al di fuori del quale l'espressione  $\exp(-E/RT)$  è minore di  $1/20$  del valore massimo, per ogni valore di  $E$ .

Nelle successive figure si riportano alcuni esempi di modello DAEM.

Nella Fig.4.4) è riportato un carbone altamente VM (coal US), dove si ha una cattiva sovrapposizione tra i dati sperimentali e il modello, a causa della forma asimmetrica della curva della perdita in peso del materiale. In questo caso, l'espressione del  $f(E)$  deve essere modificata, introducendo un grado di libertà; il modello risulta così più complesso.

Infine in Fig.4.5) si considera la decomposizione di un materiale composito (Sewage sludge). Si nota che i dati sperimentali non sono fittati da un modello SFOR, e risultano parzialmente da un DAEM. Risulta necessario uno studio più approfondito per simulare questi tipi di materiali attraverso modelli più specifici.

### 4.3.2 DAEP e LUMPED MODELS

Originariamente sviluppato per simulare la devolatilizzazione di materiali compositi, il DAEP e lumped è stato impiegato anche per miscele di differenti combustibili.

Il modello assume che la devolatilizzazione delle  $n$  specie avvenga per ognuna in maniera indipendente, secondo una reazione del primo ordine. Questo significa che si suppone che non ci siano interazioni tra un componente e l'altro durante la devolatilizzazione. Tenendo in considerazione queste osservazioni, i modelli DAEP calcolano la somma pesata di  $n$  modelli SFOR, mentre il modello lumped calcola la somma pesata di singoli modelli (SFOR e DAEM), ognuno simulante un materiale (per miscele) o un componente (per materiali compositi).

Lo schema cinetico è caratterizzato dalla sovrapposizione di  $n$  reazioni di de-

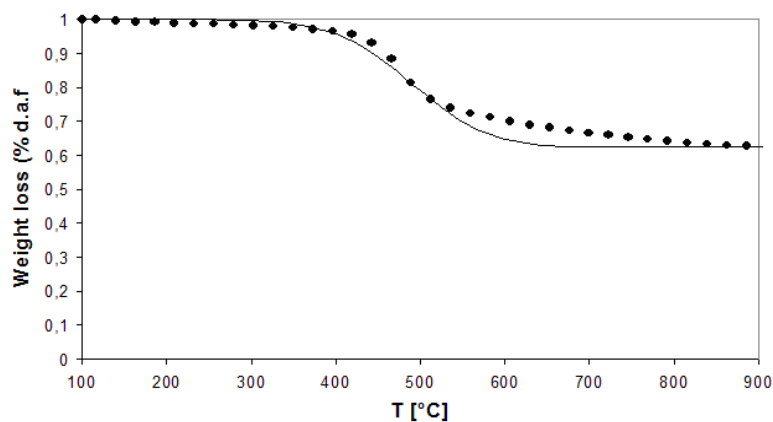


Figura 4.4: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello DAEM per la devolatilizzazione di carbone altamente volatile (Coal US).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 10 mg;
- Parametri di fitting (per il modello DAEM):  $A=8500 \text{ s}^{-1}$ ,  $E=91.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $V^\infty=0.333$ ,  $\sigma=6\text{kJ/mol}$ .

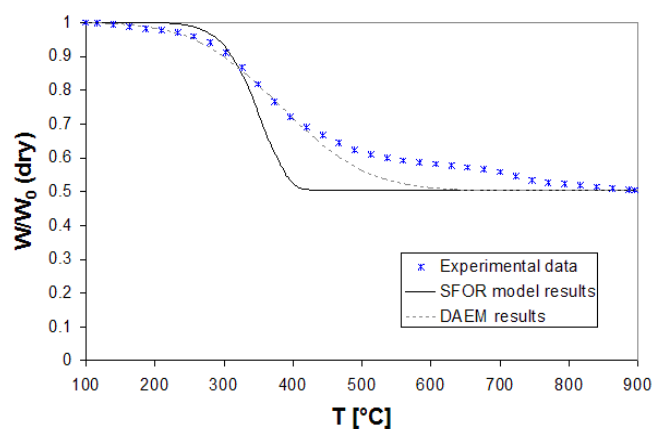


Figura 4.5: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello DAEM per la devolatilizzazione di sewage sludge (Biograno).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 15 mg;
- Parametri di fitting (per il modello DAEM):  $A=1.6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $E=165.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $V^\infty=0.496$ ,  $\sigma=25 \text{ kJ/mol}$ .

volatilizzazione agenti in parallelo. La legge cinetica e il bilancio di massa per ogni specie varia in funzione del modello utilizzato.

Schema cinetico



Espressioni principali

$$\frac{dV^i}{dt} = k_i * (V_\infty^i - V^i) \quad (\text{bilancio di massa della specie } i)$$

$$k_i = A_i * \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (\text{legge di Arrhenius})$$

$$V = \sum_n V^i \quad (\text{somma pesata della pirolisi di ogni singola specie } i)$$

Il numero di parametri cinetici dipende dal numero di specie e da ogni singolo modello, perciò 2 parametri (A, E) considerando un DAEP o 5 se si considera un lumped che è costituito da un DAEM (3 parametri) e uno SFOR (2 parametri).

Inoltre, bisogna conoscere il contenuto di volatili di ogni materiale costituente; per materiali compositi (biomasse, combustibili, per esempio) è necessaria la composizione chimica (cellulosa, emicellulosa, lignina), perciò aumenta la difficoltà e l'onerosità di un'analisi preliminare. In altri casi, la caratterizzazione sperimentale di un materiale può rivelare differenti gradi di devolatilizzazione, così che l'ottimizzazione nella modellazione usando un DAEP può dare un buon fitting, anche se è difficile dare un'interpretazione fatta da un punto di vista chimico.

Sebbene il numero di parametri necessari è alto, il DAEP è semplice e ha un basso costo computazionale, tanto da essere adatto per codici CFD. Lo stesso non si può dire per il lumped, poiché la presenza del DAEM come sot-



to modello lo rende particolarmente costoso a livello computazionale e perciò non direttamente implementabile in codici di fluidodinamica.

Al momento si hanno due configurazioni: la prima considera la devolatilizzazione di  $n$  specie secondo un modello SFOR (DAEP), l'altra considera due modelli in uno, vale a dire SFOR e DAEM in LUMPED.

Non esistono configurazioni che permettono di ottenere il fitting dei parametri direttamente dai dati sperimentali. L'ottimizzazione dei parametri è condotta preliminarmente su ogni singolo materiale (per miscele); invece per materiali compositi, i parametri sono ottenuti da analisi TGA o da analisi chimica (dati di letteratura).

Quattro esempi di buon fitting con questi due ultimi modelli sono riportati qui di seguito:

- In Fig.4.6 si presenta la devolatilizzazione di un carbone basso volatile, in cui è stato utilizzato un modello lumped costituito da due SFOR (l'individuazione di entrambi i costituenti è stata condotta per via sperimentale);
- In Fig.4.7 si presenta la devolatilizzazione di un materiale lignina-cellulosa (pine sawdust) modellata considerando tre costituenti (cellulosa, emicellulosa, lignina) i cui parametri sono adottati dalla letteratura (Orfao et al. 1999);
- In Fig.4.8 si modella sewage sludge con un modello lumped, DAEM per il primo step e SFOR per il secondo;
- In Fig.4.9 è simulata la pirolisi di una miscela carbone/biomassa, i risultati sono stati ottenuti utilizzando un singolo modello per ogni singolo materiale.

## 4.4 CPD

Esistono approcci generalizzati, talvolta anche complessi, che considerano l'evoluzione di differenti specie volatili basandosi sui modelli di frammentazione

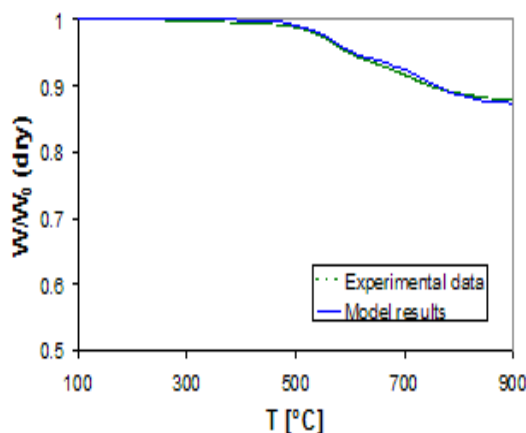


Figura 4.6: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello lumped per la devolatilizzazione di carbone basso volatile (Chang Chun 025).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 10 mg;
- Parametri di fitting (per il modello DAEP):  $A_1=9.37 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_1=130.54 \text{ kJ/mol}$ ,  $V_1=0.387$ ;  $A_2=1460 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_2=107.95 \text{ kJ/mol}$ ,  $V_2=0.0772$ .

reticolare. Nonostante che questo approccio modellistico per la devolatilizzazione sia concettualmente più complicato dei modelli empirici standard visti in precedenza, esso presenta una generalità maggiore, e quindi un'applicabilità potenzialmente più ampia.

Tra questi modelli, che tengono conto della depolimerizzazione dei gruppi funzionali, della vaporizzazione e del cross-linking, vale la pena ricordare il modello (FD-DVC), e il modello FLASHCHAIN, prendendo poi a descrivere il modello CPD (Chemical Percolation Devolatilization).

Tutti e tre i modelli includono una modellazione di tipo reticolare, una caratterizzazione strutturale, reazioni di depolimerizzazione, reazioni di cross-linking e tengono conto della formazione di: gas (prodotto non-condensabile), tar (prodotto condensabile), e char, anche se il loro approccio e il loro grado di dettaglio differisce.

Una discrepanza tra i modelli è costituita dal modello reticolare impiegato per interpretare le interazioni nel reticolo macromolecolare caratteristico del

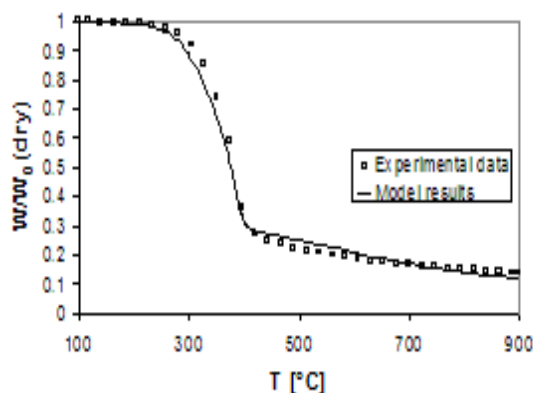


Figura 4.7: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello lumped per la devolatilizzazione di materiale ligno-cellulosico (segatura di pino).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 10 mg;
- Parametri di fitting (per il modello DAEP):  $A_c=1.14 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$ ,  $E_c=210 \text{ kJ/mol}$ ,  $V_c=0.41$ ;  $A_h=5.27 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$ ,  $E_h=88.4 \text{ kJ/mol}$ ,  $V_h=0.32$ ;  $A_l=0.0157 \text{s}^{-1}$ ,  $E_l=18.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $V_l=0.27$ .

carbone, del tar, e del char. Il modello FG-DVC considera un reticolo di Bethe a due parametri. FLASHCHAIN modella secondo un reticolo di tipo lineare, senza considerare il crosslinking. Il CPD usa invece la teoria della percolazione e un reticolo di Bethe tridimensionale, per avere una stima del reticolo carbonioso, dove la frazione di ponti intatti e i numeri di coordinazione sono determinati da un'analisi di tipo C NMR.

Una piccola quantità di metaplast iniziale corrisponde a una fase mobile del reticolo che si può estrarre. I tre modelli definiscono similmente una struttura molto semplificata con nuclei aromatici, ponti labili, non labili e char, e con gruppi periferici. Il peso molecolare del monomero, o nucleo aromatico, dei ponti e il crosslinking iniziale sono generalmente determinati da un'analisi di tipo NMR, da un'analisi elementare, da dati di swelling, da produzioni sperimentali di tar.

Ponti semplici, come ponti di etilene, sono modellati nel FG-DVC, mentre nel FLASHCHAIN e nel CPD si modella un ponte che si trasforma in due gruppi

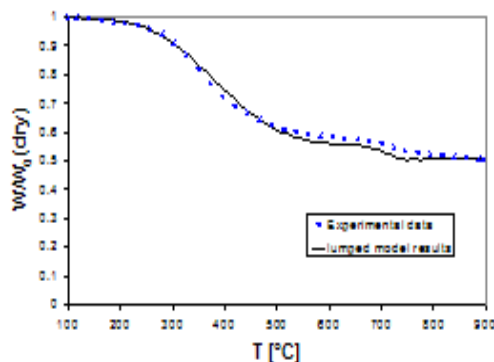


Figura 4.8: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello lumped per la devolatilizzazione di di sewage sludge (Biograno).

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 15 mg;
- Parametri di fitting (per il modello lumped: SFOR+DAEM): SFOR:  $A=1 \cdot 10^{20} \text{s}^{-1}$ ,  $E=410 \text{ kJ/mol}$ ,  $x=0.1$ ; DAEM:  $A_h=1.64 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$ ,  $E_h=165.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $\sigma = 25 \text{kJ/mol}$ ,  $x=0.9$ .

periferici (catene laterali). Eccetto il FG-DVC, i gruppi periferici sono modellati sulla base di proprietà medie, e perciò le specie che evolvono da questi gruppi non sono direttamente quantificabili, ma trattate genericamente come gas incondensabili (light gas). Invece il modello FG tenta di descrivere il tipo e la cinetica dei gruppi funzionali periferici attraverso l'uso di dati TG-FTIR, così che l'evoluzione delle specie gassose può essere direttamente modellata. Le reazioni di depolimerizzazione per scissione di ponti sono modellate in maniera differente. Il DVC semplicemente assume la scissione dei ponti etilenici, correlata con il rilascio di idrogeno dai legami etilenici. Sia il FLASHCHAIN che il CPD impiegano un processo competitivo per modellare la depolimerizzazione. La selettività con la quale i ponti si scindono o condensano spontaneamente dando origine a dei legami di tipo char (crosslinking) è modellata, nel FLASHCHAIN per mezzo di coefficienti, mentre nel CPD secondo uno schema cinetico: un ponte più reattivo o si stabilizza per dare gruppi periferici o si trasforma in un ponte di tipo char.

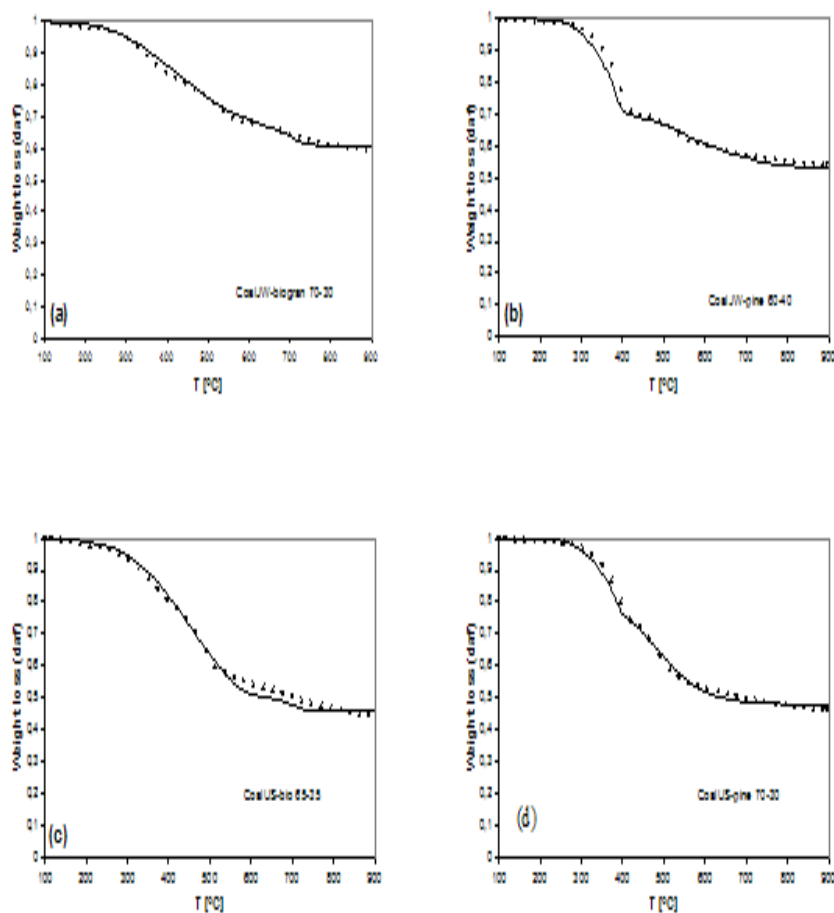


Figura 4.9: Confronto fra dati sperimentali e risultati del modello lumped per la devolatilizzazione di di una miscela carbone/biomassa.

- I dati sperimentali sono stati ottenuti per via termogravimetrica con un heating rate costante (20 K/min) in azoto puro e con un campione secco di 15 mg;
- I risultati ottenuti sono del modello lumped, considerando gli andamenti per ogni componente.

Nella cinetica è implicita la reazione di stabilizzazione dei ponti reattivi per mezzo dell'idrogeno disponibile. Il crosslinking è modellato qualitativamente dal modello FG-DVC per formazione di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{CH}_4$ , ma è modellato in maniera migliore nel FLASHCHAIN per mezzo di reazioni di ricombinazione o con un semplice meccanismo di ciclizzazione nel modello CPD.

Il tar prodotto è modellato come un processo di distillazione flash, in cui il metaplast è utilizzato come flusso di alimentazione. L'ulteriore condensazione è modellata nel FG-DVC per evoluzione a idrogeno e metano. Nel modello FLASHCHAIN, il char consiste di lunghe catene caratterizzate da ponti di tipo char; il metaplast o evapora o ciclizza per dare char. Il CPD riesce a modellare grosse macromolecole di metaplast, dove i frammenti più leggeri sono allontanati sottoforma di vapore, mentre i frammenti più pesanti si vanno a riligare al reticolo di char per crosslinking.

Tra i tre, il modello reticolare CPD è il più efficiente dal punto di vista computazionale. Per questo motivo è stato implementato in codici CFD 3D (Fluent) e come sotto modello di pirolisi del carbone nel codice comprensivo di combustione RNA.

Accordando il CPD alla pirolisi dei carboni, i legami labili (legami mobili o ponti rotti) fra i vari clusters (isole) all'interno del reticolo carbonioso si rompono Fig.6.1, dando origine a due classi generali di frammenti. Un insieme di frammenti a basso peso molecolare (in corrispondenza delle alte pressione di vapore) sono rilasciati come gas leggeri.

Esiste poi un'altro insieme di frammenti, che sono i precursori di tar, molecole con un peso molecolare relativamente alto (tensione di vapore bassa, le quali tendono a rimanere intrappolate nel carbone per più tempo in condizioni tipiche di pirolisi.

Nel frattempo parte dei frammenti più grandi possono reagire con il reticolo carbonioso, cioè si verifica il fenomeno del crosslinking, andando a sommarsi alla massa di char che va formandosi. Le molecole ad alto peso molecolare più il reticolo residuo ancora da frammentare vanno a costituire il metaplast. Il comportamento attenuato di una particella di carbone è determinato dalla quantità e dalla natura del metaplast generato durante la devolatilizzazione. La porzione di struttura reticolare che rimane dopo la devolatilizzazione

costituisce il char e la parte minerale che andava a comporre la biomassa di partenza.

La caratterizzazione dei processi chimici e fisici nel modello CPD, dipende sull'assunzione fatta per quanto riguarda la struttura del carbone, che viene schematizzata come un reticolo di ponti chimici che collegano tra di loro delle isole aromatiche (cluster). La descrizione della rottura dei ponti e la generazione dei gas leggeri, del char, e del tar segue lo schema cinetico riportato in Fig.6.6)

La variabile  $\beta$  rappresenta la popolazione originaria di ponti labili nel reticolo. Per effetto del riscaldamento questi legami diventano un insieme di ponti attivati,  $\beta'$ . I ponti attivati possono seguire due percorsi.

Lungo un percorso i ponti si rompono producendo delle catene laterali " $\delta$ ", le quali a loro volta si possono staccare dall'isole aromatiche per dare gas leggeri,  $g_1$ .

Quando dei ponti, che si trovano fra isole vicine, sono rotti, una certa frazione del carbone risulta staccata dalla matrice reticolare. Queste isole aromatiche ad alto peso molecolare, che si sono staccate, costituiscono i precursori del tar e costituiscono il metaplast. Il metaplast vaporizza per dare tar. E parte del metaplast può nuovamente reagire con la matrice reticolare, per quel meccanismo che prende il nome di crosslinking.

Invece lungo il secondo cammino, i ponti reagiscono e si ottengono ponti di tipo char,  $c$ , associato ai quali c'è un rilascio di gas leggeri,  $g_2$ .

L'espressioni delle velocità di reazioni, saranno trattate in dettaglio nel capitolo riguardante il CPD (capitolo 6).

Dato l'insieme di equazioni cinetiche che sono scritte sulla base dei parametri strutturali del carbone, è necessario correlare queste quantità alle variazioni in massa del carbone e al relativo rilascio dei prodotti volatili.

Nel tempo la massa di carbone si divide in quattro frazioni:

- gas leggeri,  $f_{gas}$ ;
- frammenti precursori di tar,  $f_{frag}$ ;
- tar,  $f_{tar}$ ;

- char,  $f_{char}$ .

che sono calcolate con espressioni algebriche che derivano dalla statistica di percolazione reticolare. Per tener conto della massa nel metaplast, la parte che vaporizza è determinata secondo un modello di distillazione flash, dove è assunto che i frammenti finiti sono in equilibrio liquido/vapore istantaneamente rispetto alle reazioni che coinvolgono i ponti. Come stima del vapore e del liquido che è presente in ogni istante di tempo, si usa una correlazione di tensione di vapore basata sulla legge di Raoult.

Per la parte di metaplast che reagisce con il reticolo di carbone, si usa un'espressione di crosslinking del tipo:

$$\frac{dm_{cross}}{dt} = k_{cross}m_{frag} = m_{frag}A_{cross} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cross}}{RT}\right)$$

dove  $m_{cross}$  è la quantità in massa che reagisce nuovamente con la matrice reticolare,  $m_{frag}$  è la quantità in massa nei frammenti precursori di tar (metaplast), e  $A_{cross}$  e  $E_{cross}$  sono parametri cinetici.

Per quest'insieme di equazioni e costanti cinetiche corrispondenti al CPD, la necessità di cinque parametri strutturali specifici per ogni carbone:

1. numero di coordinazione del reticolo,  $(\sigma+1)$ ;
2. frazione iniziale di ponti,  $p_0$ ;
3. massa del cluster,  $M_{cluster}$ ;
4. massa delle catene laterali,  $M_\delta$ ;
5. frazione iniziale di ponti di tipo char,  $c_0$ .

I primi quattro parametri possono essere ottenuti da dati sperimentali di analisi dei solidi NMR (Nuclear Magnetic Resonance).

L'ultimo parametro è stimato sulla base del contenuto iniziale di char. I modelli reticolari di devolatilizzazione come il CPD, nonostante aggiungano una leggera complessità di calcolo, estendono l'applicabilità a una varietà ampia di carboni.

Recentemente il modello è stato ulteriormente sviluppato con l'implementazione di metodi di speciazione dei composti azotati nei prodotti rilasciati durante la pirolisi primaria e secondaria.



# Capitolo 5

## Modello CHL

### 5.1 Introduzione

La pirolisi è lo stadio iniziale della combustione, e costituisce un modo per utilizzare le biomasse come combustibile. Come osservato precedentemente, le biomasse sono dei combustibili non proprio performanti, cioè non sono indicati come materia prima per una diretta combustione in quanto presentano:

- basso potere calorifico;
- alta reattività;
- alto contenuto di volatili;
- e problemi di natura tecnologica.

La decomposizione termica delle biomasse avviene a temperature relativamente basse; i processi come: la pirolisi, la gassificazione e la liquefazione, sono i modi più utilizzati per convertire termochimicamente le biomasse.

Utilizzando questi processi si riesce a convertire una semplice biomassa in dei prodotti, ad esempio bio-olio, char o gas, che risultano essere più adatti per una reazione di combustione. In tutti i casi, la pirolisi risulta essere il primo stadio, ecco perché il suo studio ci permette di ottenere importanti informazioni per applicazioni pratiche.

Il termine pirolisi comprende una serie di processi che si differenziano per le condizioni operative che ci permettono di ottimizzare il processo nell'ottenimento di un certo prodotto, piuttosto che un altro. I parametri fondamentali che più influenzano la pirolisi sono:

- la temperatura del reattore;
- la velocità di riscaldamento della particella;
- il tempo di residenza dei prodotti nel reattore.

La combinazione di questi parametri determina la selettività del processo nell'ottenere char, tar, e gas. In generale, la resa in char è favorita per velocità di riscaldamento basse, tempi di permanenza elevati e temperature tra 650 e 850K.

Viceversa la flash pirolisi massimizza la resa in termini di volatili, per valori elevati di velocità di riscaldamento ( $>1000\text{K/s}$ ), e brevi tempi di permanenza (minori di un secondo). Inoltre in queste condizioni, se le temperature sono minori di 900 K, il prodotto che si ottiene in maggior quantità è il tar (di solito il tar prodotto ha un massimo a questa temperatura), mentre se la temperatura è più elevata, si ha principalmente prodotti gassosi, a causa del cracking dei composti volatili più pesanti che vanno a costituire il tar.

Le cinetiche dei prodotti di devolatilizzazione sono influenzate dalla velocità di riscaldamento, o piuttosto dalla storia termica del campione (Milosavljevic, Oja and Suuberg[11]; Antal and Varhegyi[12]), inoltre possono essere proposti diversi schemi cinetici in cui le reazioni che ne fanno parte sono competitive tra loro, come illustrato da Piskorz, Radlein, Scott[13] per la decomposizione della cellulosa.

Altri ricercatori (come Caballero et al.[14]; Fisher et al.[15]) hanno studiato gli effetti della velocità di riscaldamento sulla devolatilizzazione della cellulosa e di altre biomasse, mettendo in evidenza l'importanza dei vari stadi di devolatilizzazione che si susseguono con l'aumentare della temperatura. Anche Banyasz et al.[16] individua due cammini durante la pirolisi della cellulosa, per dare rispettivamente levoglucosan e idrossiacetaldeide. Il primo

è il maggior componente del tar e il precursore per la formazione della formaldeide. L'altro cammino è fortemente dipendente dalla storia termica, contribuendo alla perdita in peso solo per il 5% nel caso in cui la velocità di riscaldamento è di 10°C/min, ed incrementa al 10% se la velocità con cui sale la temperatura viene portata a 100°C/min.

E' cruciale per capire il processo di pirolisi valutare l'interazione fra fenomeni chimici e fisici, rintracciando quale tra questi controlla il meccanismo, secondo l'influenza dei parametri operativi. Ciò è possibile focalizzando lo studiare su di una singola particella, che rappresenta il punto di partenza, per poi passare ad una modellazione del processo di pirolisi in un reattore (per esempio un letto fluido).

Numerose ricerche sono state condotte per tarare modelli di pirolisi di biomasse con i dati sperimentali riportati in molti articoli (Curtis e Miller[17], Di Blasi[18]; Liang e Kozinski[19]). Alcuni sottomodelli possono essere adattati per descrivere i fenomeni cinetici a partire da analoghi modelli sviluppati per i carboni (Chen et al [20]; Sheng e Azevedo[10]; Biagini et al[21]). In realtà questi modelli dipendono sia dalla composizione del materiale e dalle condizioni operative utilizzate, cosicché essi sono applicabili strettamente alle biomasse prese in considerazione nel caso specifico. I parametri cinetici ottenuti per questa via hanno un'applicabilità limitata per gli usi pratici. Viceversa un modello complesso, che tiene di conto di bilanci di materia, di bilanci di energia, e descrive i fenomeni chimici e fisici che avvengono durante il processo, può coprire un intervallo più ampio per quanto riguarda le condizioni operative e la composizione dei materiali. C'è bisogno di un elevato numero di parametri cinetici e di proprietà materiali, le quali possono essere generalizzate per una gran quantità di biomasse e quindi rende il modello applicabile su un intervallo più ampio. Ovviamente, è necessario per la validazione del modello il confronto con i dati sperimentali e un'analisi dettagliata di sensibilità sui parametri utilizzati.

In questo capitolo viene presentato un modello complesso, validato su dati sperimentali e da letteratura e analizzato per la sua sensibilità [3]. Il modello focalizza molto la sua attenzione su condizioni in cui la velocità di riscaldamento è paragonabile a situazioni pratiche, come quelle che si presentano in

un pirolizzatore a letto fluido (flash o fast pyrolysis).

Il modello CHL è stato sviluppato considerando una particella singola di biomassa, con proprietà uniformi, inserita in un reattore, del quale si conosce temperatura e pressione. La complessità, l'alto numero di parametri e l'elevato costo computazionale del modello lo rendono uno strumento tanto completo da poter essere utilizzato per descrivere molti dei fenomeni d'interesse pratico. Tuttavia a causa dei tempi di calcolo il CHL non può essere adoperato direttamente in codici CFD 3D.

Il modello è strutturato in maniera da considerare il comportamento di ogni singolo componente (cellulosa, emicellulosa, lignina). Tuttavia l'introduzione di altri componenti può essere condotta con modifiche concettualmente semplici. Questo è il caso della pirolisi di rifiuti solidi urbani, dove la frazione di biomassa rappresenta solo una parte del materiale e altri componenti devono essere presi in considerazione (come le plastiche, Cozzani et al [22]).

## 5.2 Sviluppo del modello

Da un punto di vista fenomenologico, la pirolisi di una particella può essere descritta come segue.

Il primo stadio del processo è il riscaldamento della particella: il trasferimento di calore sulla superficie esterna avviene per convezione e per irraggiamento, mentre all'interno della particella la temperatura incrementa principalmente per conduzione; perciò tra l'interno e l'esterno della particella è presente un gradiente di temperatura.

A seconda della temperatura che si raggiunge, sono attivate differenti reazioni: il solido si decompone per scissione termica dei legami chimici. Questo può portare al rilascio di composti volatili, e modifica del substrato solido. A causa del rilascio di prodotti volatili si va generando un flusso massivo attraverso i pori della particella, che è diretto verso l'esterno. Durante questa migrazione i volatili incontrano temperature sempre più alte, tanto che i composti più pesanti possono decomporsi (tar crackin reaction) incrementando la resa in gas leggeri.

Questo può accadere sia in fase omogenea nella fase gas o sia eterogeneamen-

te per reazione con la biomassa solida o con il char prodotto. La migrazione può avvenire anche in direzione inversa ( verso le regioni a temperatura più bassa all'interno della particella, dove le basse temperature possono portare ad una parziale condensazione o polimerizzazione, con la formazione di specie ad alto peso molecolare. La biomassa vergine è trasformata in char durante il processo di pirolisi: la produzione di volatili aumenta la porosità del solido, perciò le proprietà, la composizione, e la struttura cambiano, essendo funzioni del tempo e dello spazio.

In seguito alla descrizione presentata, è necessario produrre una schematizzazione esemplificativa del fenomeno che realmente avviene durante il processo di pirolisi, quindi occorre fissare alcune ipotesi per sviluppare il modello.

Il presente modello studia un sistema mono-dimensionale: la particella di biomassa è assunta cilindrica con  $L \gg R$  (questa forma è stata pensata la più adatta per materiali di tipo lignitico-cellulosici) cosicché si considerano per tutte le variabili profili di tipo radiale.

L'anisotropia del materiale è trascurata: le proprietà fisiche sono supposte indipendenti dalla direzione e dalla struttura interna. Questa assunzione è molto forte per materiali costituiti da fibre lunghe: comunque, la complessità che si introduce con l'anisotropia non è ripagante dal punto di vista dell'accuratezza; in realtà, la scarsità di dati circa la variabilità delle proprietà con la direzione è un forte ostacolo alla realizzabilità di tale modello più dettagliato.

Così durante lo stadio di riscaldamento e lo sviluppo di reazioni, la composizione, la temperatura, la porosità e altre variabili sono funzioni del tempo e dello spazio (in direzione radiale).

Il volume totale è assunto costante durante il processo, senza considerare fenomeni di restrizione o rigonfiamento 5.1:

$$V(t) = V_{Sol}(t) + V_{Vol}(t) = V_0 \quad (5.1)$$

Al tempo iniziale, vale a dire  $t=0$ ,  $V_{Sol}$  è il volume della biomassa con porosità  $\epsilon_0$ ; inizialmente i pori sono riempiti con gas inerte a temperatura  $T_0$ . Il volume  $V_{Vol}$  è calcolato secondo la legge dei gas perfetti. Come la tempera-

tura incrementa, i prodotti volatili producono una sovrappressione interna (la pressione esterna è mantenuta costante a 1 atm) che genera un flusso massivo in direzione radiale, assumendo che non avvengono fenomeni di condensazione.

Le biomasse sono costituite principalmente da tre composti: cellulosa, emicellulosa, lignina; inoltre le biomasse contengono umidità, ceneri, e una parte estrattiva. La prima assunzione sulla composizione è: la particella è libera da ceneri (ash-free), ciò significa che la parte minerale è supposta completamente inerte sul comportamento della biomassa durante la pirolisi. Questo è vero se le ceneri non catalizzano le reazioni di decomposizione. L'influenza delle ceneri sui prodotti di pirolisi è stata studiata da Raveendran et al [23], i quali hanno osservato alcune differenze; in ogni modo i dati disponibili sono scarsi e, inoltre, è ancora esigua la conoscenza del fenomeno.

L'essiccazione della particelle è un fenomeno che precede la pirolisi vera e propria. La particella può essere essiccata con un pretrattamento (processo che ci si aspetta in un impianto che tratta biomasse) o altrimenti l'umidità presente viene rilasciata ad una temperatura (100-150°C) più bassa di quella usata normalmente durante la pirolisi (>400°C) senza alcun effetto sulle reazioni di decomposizione.

Della parte estrattiva fanno parte sostanze organiche solubili in alcool-benzene. La degradazione termica della parte estrattiva è simile a quella dell'emicellulosa, in termini di resa in prodotti e di rettività, perciò la frazione massiva di questi due componenti (emicellulosa e estrattiva) può essere sommata. Gli zuccheri contenuti nei materiali lignitici cellulosici (come in Sweet Sorghum e Sweet Sorghum raw) si comportano similmente alla cellulosa e all'emicellulosa dando gli stessi prodotti ossigenati a basso peso molecolare. Quindi in definitiva la pirolisi delle biomasse può essere studiata a partire dai sui tre componenti chimici principali considerando i loro singoli effetti proporzionali al loro contenuto iniziale: è stato dedotto che non c'è alcuna interazione tra i componenti durante la pirolisi. Perciò, le frazioni massive dei prodotti di pirolisi può essere scritta come l'Eq.5.2:

$$Y_B = x_{cellulose} \cdot Y_{cellulose} + x_{hemicellulose} \cdot Y_{hemicellulose} + x_{lignin} \cdot Y_{lignin} \quad (5.2)$$

### 5.3 Pirolisi dei componenti

La cellulosa è un polimero lineare la cui formula monomerica rappresentativa è  $(C_6H_{10}O_5)_n$  e il suo peso molecolare varia tra 250000 e 1000000. La decomposizione della cellulosa è stata studiata dagli anni sessanta. Per primi, Kilzer e Broido suggerirono un meccanismo con due reazioni competitive:

1. Deidratazione con formazione di cellulosa anidra e acqua e la successiva rottura dei legami C-C e C-O per ottenere char e gas leggeri (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ecc.);
2. Depolimerizzazione della cellulosa con formazione di levoglucosan e altri monosaccaridi anidri.

Altri studi invece non hanno seguito quello schema pur facendo luce sulla decomposizione termica della cellulosa. Il levoglucosan fu identificato come un prodotto intermedio nella decomposizione della cellulosa.

Più recentemente altri, [24], rivisitano molti lavori sulla pirolisi della cellulosa, hanno evidenziato che, nella gran parte degli studi, i cammini presi in considerazione per la produzione di tar, erano due: quello principale porta alla formazione di levoglucosan come prodotto relativamente stabile, l'altro alla formazione di glicolaldeide. È stato verificato che, in particolari condizioni, la formazione di levoglucosan era favorita rispetto a quella di glicolaldeide (temperatura e gradiente termico bassi) e viceversa.

L'interazione del vapore di pirolisi caldo con il solido in decomposizione è l'aspetto che risulta essere ancora poco chiaro. Anche se sembra che queste interazioni giochino un ruolo preponderante per la formazione di char. Le condizioni che minimizzano queste reazioni (rapido trasferimento massivo e flusso di volatili, dimensione di particella piccola) sono tali da minimizzare la resa in char. Come suggerito da [25] la formazione di char non risulta essere uno stadio primario nella decomposizione della cellulosa: può formarsi per ripolimerizzazione (crosslinking) di composti volatili. Lo schema che si riporta in Fig.5.1 è una sintesi dei vari possibili schemi cinetici ipotizzati per la decomposizione della cellulosa riscontrati in letteratura.

L'emicellulosa è un etero-polisaccaride: la sua struttura molecolare non è ben

definita come quella della cellulosa. Essa è formata da unità monomeriche  $C_6$  (glucosio, mannosio, e galattosio) e  $C_5$  (xilosio e arabinosio). Il suo grado di polimerizzazione è molto più basso di quello della cellulosa: questo può spiegare la più alta reattività e la più bassa stabilità termica dell'emicellulosa. Infatti, l'emicellulosa si decompone in un ristretto intervallo di temperatura (500-650 K) mentre per la cellulosa si aveva un intervallo diverso (570-700 K). Praticamente la decomposizione dell'emicellulosa avviene secondo lo schema cinetico proposto per la cellulosa.

La lignina è una struttura tridimensionale di composti fenolici: la sua strut-

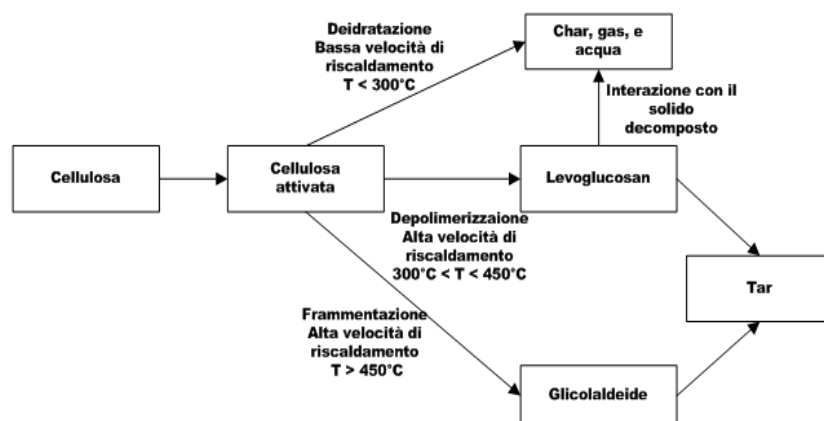


Figura 5.1: Schema di pirolisi della cellulosa.

tura non è ben definita e dipende dal tipo di biomassa. E' un copolimero complesso composto principalmente da tre distinti monomeri fenil propani. In alcuni casi, la struttura polimerica è basata su legami chimici che risultano avere diverse stabilità termica: questo spiega perché la lignina si decompone in ampio intervallo di temperatura. La lignina sembra subire una decomposizione a basse temperature (523K), probabilmente causata dalla scissione termica di gruppi laterali. Comunque, una parte della sua struttura reticolare si decompone solo a temperature più elevate di 800 K.

Ci sono pochi lavori che propongono uno schema per la decomposizione della lignina. Non ci sono dati sperimentali che attestano l'esistenza o meno



dell'intermedio attivato. Comunque, è possibile reperire parametri cinetici per uno schema cinetico simile a quello della cellulosa. I differenti valori dei parametri cinetici riportati in letteratura possono essere attribuiti al fatto che la lignina è ottenuta ogni volta da biomasse differenti, ai differenti modi di isolare la lignina dagli altri componenti o ai diversi pretrattamenti, i quali hanno un'influenza non trascurabile sul comportamento di pirolisi della lignina.

## 5.4 Schema cinetico

Lo schema cinetico scelto per la decomposizione di una biomassa è quello utilizzato da Bradbury [24] per la cellulosa e successivamente adattato per gli altri componenti (Fig. 5.2): La formazione dell'intermedio ha lo stesso signifi-

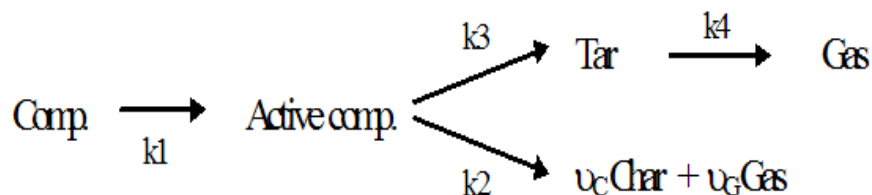


Figura 5.2: Schema cinetico

cato della cellulosa attivata nel modello Shafizadeh. A questa reazione non è associata nessuna perdita di peso, ma probabilmente si ha una preliminare depolimerizzazione nella fase solida.

Dopodiché, l'intermedio di reazione segue due cammini di reazione competitivi: in uno si produce char e gas simultaneamente, mentre nell'altro si ottiene tar. I coefficienti stechiometrici  $\nu_C$  e  $\nu_G$  dipendono dalla composizione chimica della biomassa.

Nel modello non si prende in considerazione né la condensazione, né la ripolimerizzazione del tar che si è formato dalla reazione tre.

Si suppone che tutte le reazioni seguano una cinetica del primo ordine.

Le costanti cinetiche possono essere scritte come:

$$\kappa_{j,i} = A_{j,i} e^{(-E_{j,i}/RT)} \quad (\text{Legge di Arrhenius})$$

I parametri cinetici e i coefficienti usati nel modello sono riportati nella Tab.5.1. L'energia di reazione (entalpia di reazione) e le altre proprietà fisiche sono riportate in Tab.5.2. La reazione 1 è isotermica: le proprietà fisiche dell'intermedio di reazione sono assunte le stesse della biomassa di partenza. La reazione 2 è endotermica: char e gas sono prodotti in proporzioni costanti (questo è vero in un ampio range di temperatura). La reazione 3 è endotermica.

Il presente schema considera anche la reazione di tar-cracking (reazione 4): ad alte temperature, i componenti volatili più pesanti decompongono in specie più leggere per andare ad incrementare la resa in gas. Questa reazione diviene importante per temperature superiori a 780 K. La reazione 4 è esotermica: si assume che il tar reagente rimanga alla temperatura di reazione  $T_R$  per un tempo  $t_{cr}$  (tempo di permanenza della fase volatile nel reattore). Durante questo periodo di tempo (generalmente minore di 1 sec. ad es. per la flash pirolisi in letto fluido) il tar si decompone producendo gas incondensabili, ma dopo questo breve periodo, un rapido raffreddamento porta la reazione ad arrestarsi.

| Componente   | Reazione       | A [s <sup>-1</sup> ]  | E [kJ /mol] | $\nu_C$ | Riferimento] |
|--------------|----------------|-----------------------|-------------|---------|--------------|
| Cellulosa    | K <sub>1</sub> | 2.8*10 <sup>19</sup>  | 242.4       | 0.35    | [24]         |
|              | K <sub>2</sub> | 1.3*10 <sup>10</sup>  | 150.5       |         |              |
|              | K <sub>3</sub> | 3.28*10 <sup>14</sup> | 196.5       |         |              |
| Emicellulosa | K <sub>1</sub> | 2.1*10 <sup>16</sup>  | 186.7       | 0.6     | [26]         |
|              | K <sub>2</sub> | 2.6*10 <sup>11</sup>  | 145.7       |         |              |
|              | K <sub>3</sub> | 8.75*10 <sup>15</sup> | 202.4       |         |              |
| Lignina      | K <sub>1</sub> | 9.6*10 <sup>8</sup>   | 107.6       | 0.75    | [26]         |
|              | K <sub>2</sub> | 7.7*10 <sup>6</sup>   | 111.4       |         |              |
|              | K <sub>3</sub> | 1.5*10 <sup>9</sup>   | 143.8       |         |              |
| Tar          | K <sub>4</sub> | 2*10 <sup>6</sup>     | 112.0       |         | [3]          |

Tabella 5.1: Parametri cinetici usati nel modello.

La reazione 4 era assente nel modello di decomposizione della cellulosa originario. Il tar-cracking nelle biomasse è stato studiato sperimentalmente

| Proprietà<br>fisiche                            |   | Riferimento<br>bibliografico |
|---|---|------------------------------|
| Specific heat of reaction [kJ/kg]               | $\Delta H_1=0$  | [17]                         |
|   | $\Delta H_2=418$  | [28]                         |
|   | $\Delta H_3=418$  | [28]                         |
|   | $\Delta H_4=-42$  | [17]                         |
| Thermal conductivity [W/m K]                    | $k_B=12.26*10^{-2}$<br>$k_C=10.46*10^{-2}$<br>$k_{Vol}=25.77*10^{-3}$ | [18]                         |
| Specific heat capacity [J/kg K]                 | $C_{pB}=1300$<br>$C_{pT}=2500$<br>$C_{pB}=1100$<br>$C_{pB}=1100$      | [17],[18]                    |
| Viscosity [Pa s]                                | $\mu = 1*10^{-5}$   | [26]                         |
| Initial density [kg/m <sup>3</sup> ]            | $\rho_{B,0} = 450$  | medium value                 |
| Initial porosity                                | $\epsilon_0 = 0.7$  | [17]                         |
| Pore diameter [m]                               | $d = 1*10^{-5}$   | [26]                         |
| Emissivity                                      | $\omega = 0.95$   | [17]                         |
| Heat transfer coefficient<br>W/m <sup>2</sup> K | $h_c = 0.95$  | [29]                         |
| Permeability [m <sup>2</sup> ]                  | $B_B=1*10^{-15}$<br>$B_C=1*10^{-12}$                                  | [18]                         |

Tabella 5.2: Proprietà fisiche utilizzate nel modello.

provando a condensare i prodotti volatili in un reattore a flusso discendente, il pirolizzatore. In realtà, ci sono pochi lavori che studiano la decomposizione dei vapori dalla pirolisi delle biomasse.

Recentemente, [27] studia la reazione di cracking del tar dalla pirolisi del legno (cioè, spruce wood), notando la formazione di tre tipi di char in funzione della temperatura di pirolisi, anche se l'influenza della composizione della biomassa sulla cinetica non viene presa in considerazione.

Considerata la carenza di dati, nel modello CHL le cinetiche per il tar-cracking sono indipendenti dalla composizione della biomassa e sono calcolate come media dei valori trovati in letteratura.

I valori sono riportati in Tab.5.3.

Borson trovò dei valori sperimentali più bassi rispetto agli altri nello stesso

| Fonte dati | A [s <sup>-1</sup> ] | E [kJ /mol] |
|------------|----------------------|-------------|
| Diebold    | 1.55*10 <sup>5</sup> | 87.5        |
| Liden      | 3.09*10 <sup>6</sup> | 108.0       |
| Boroson    | 9.55*10 <sup>4</sup> | 99.3        |

Tabella 5.3: Parametri di tar-cracking.

range di temperatura (773-1073 K): questa discrepanza è imputabile al tipo di legno utilizzato, al sistema reattoristico, alla velocità di riscaldamento, o alla differenza di modello utilizzato.

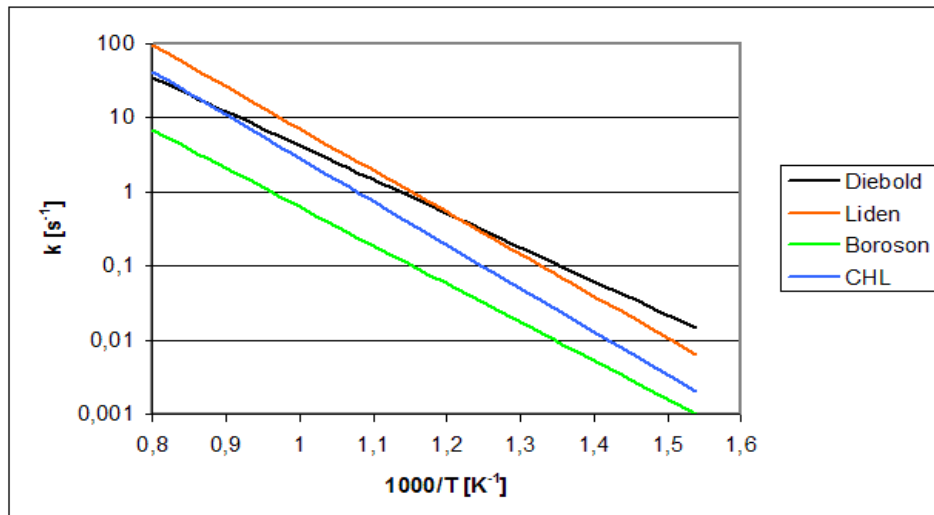


Figura 5.3: Comparazione di differenti costanti cinetiche per la reazione di tar-cracking.

Nel CHL sono stati utilizzati dei valori medi dei parametri di tar-cracking, la Fig.5.3 mette in luce il tipo di parametri utilizzati rispetto alla letteratura.

## 5.5 Equazioni del modello

Nel modello la concentrazione delle specie è definita come:

$$\rho_{j,i} = \frac{\text{massa della specie } j \text{ da componente } i}{V} \quad (5.3)$$

Per definire la concentrazione dei composti volatili si considera solo il volume degli stessi,  $V_{vol}$ .

$$\rho_G = \frac{\text{massa del gas}}{V_{vol}} \quad (5.4)$$

$$\rho_T = \frac{\text{massa del tar}}{V_{vol}} \quad (5.5)$$

Le proprietà fisiche sono assunte funzioni del tempo assieme alla conversione; definiamo la conversione come:

$$\eta = \frac{\sum (\rho_{B,i} + \rho_{I,i})}{\rho_{B0}} \quad (5.6)$$

La porosità varia con il tempo: parte da un valore iniziale  $\epsilon_0$ , e incrementa il suo valore con il procedere della pirolisi:

$$\epsilon = 1 - \frac{V_{Sol}}{V} = 1 - \frac{\sum (\rho_{B,i} + \rho_{I,i} + \rho_{C,i})}{\rho_{B0}} (1 - \epsilon_0) \quad (5.7)$$

mentre la permeabilità è:

$$B = \eta B_B + (1 - \eta) B_C \quad (5.8)$$

dove B è la permeabilità del solido quando si ha la conversione  $\eta$ .

In realtà i valori di permeabilità per la biomassa e per il char sono ripresi dalla letteratura (Tab.5.2). Un modello che tiene conto della capillarità è scelto ogni volta che si vuole relazionare la permeabilità con la distribuzione

interna dei pori. Ma nel CHL non è considerata la relazione strutturale, poiché non è così vincolante in base ai valori ottenibili, e studiati, nella validazione. Anche la conducibilità termica è funzione della conversione; il fattore radiante è introdotto cosicché l'effettiva conducibilità tiene conto della conduzione e dell'irraggiamento:

$$k^* = \eta k_B + (1 - \eta) k_C + \varepsilon k_G + 13.5 \sigma T^3 \frac{d}{\omega} \quad (5.9)$$

Il modello si basa su un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali basato su:

- Un bilancio di massa;
- Un bilancio di energia.

Si possono scrivere i bilanci in coordinate cilindriche.

Bilancio di massa

Biomassa:

$$\frac{\partial \rho_{B,i}}{\partial t} = -\kappa_{1,i} \rho_{B,i} \quad (5.10)$$

Intermedio di reazione:

$$\frac{\partial \rho_{I,i}}{\partial t} = \kappa_{1,i} \rho_{B,i} - (\kappa_{2,i} + \kappa_{3,i}) \rho_{I,i} \quad (5.11)$$

Char:

$$\frac{\partial \rho_{C,i}}{\partial t} = v_{C,i} \kappa_{2,i} \rho_{I,i} \quad (5.12)$$

Gas:

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_G)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (\rho_G u r)}{\partial r} = \sum (\nu_{G,i} \kappa_{2,i} + \kappa_{3,i}) \rho_{I,i} \quad (5.13)$$

Tar:

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_T)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (\rho_T u r)}{\partial r} = \sum \kappa_{3,i} \rho_{I,i} - \varepsilon \kappa_4 \rho_T \quad (5.14)$$

Bilancio di energia

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(\rho_B h_B + \rho_I h_I + \rho_- C h_C) + \varepsilon (\rho_G h_G + \rho_T h_T)] + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [(\rho_G h_G + \rho_T h_T) ur] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left[ k^* r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + Q_r \end{aligned} \quad (5.15)$$

dove  $Q_r$  è il calore di reazione e può essere scritto come:

$$\begin{aligned} Q_r = & \sum \{ \kappa_{1,i} \rho_{B,i} [\Delta h_1 + (c_{B,i} - c_{I,i}) * (T - T_0)] + \\ & + \kappa_{2,i} \rho_{I,i} [\Delta h_2 + (c_{I,i} - v_{C,i} c_C - v_{G,i} c_G) * (T - T_0)] + \\ & + \kappa_{3,i} \rho_{I,i} [\Delta h_3 + (c_{I,i} - c_T) * (T - T_0)] \} + \\ & + \varepsilon \kappa_4 \rho_T [\Delta h_4 + (c_T - c_G) * (T - T_0)] \end{aligned} \quad (5.16)$$

E' assunto che esista equilibrio termico tra la fase volatile e quella solida: il contributo dell'energia potenziale e cinetica vengono trascurati.

La legge di Darcy è introdotta per semplificare la dipendenza dei volatili all'interno dei pori della particella:

$$u = - \frac{B}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (5.17)$$

Per i componenti volatili si applica la legge dei gas:

$$P = \frac{\rho_{Vol} RT}{W_{Vol}} \quad (5.18)$$

Si definisce il flusso dei componenti volatili come:

Gas:

$$\frac{\partial M_G}{\partial t} = u \rho_G \quad (5.19)$$

Tar:

$$\frac{\partial M_T}{\partial t} = u \rho_T \quad (5.20)$$

Condizioni iniziali e al contorno

Al tempo  $t=0$  si assume che la particella sia alla temperatura  $T_0$ ; il solido è tutto biomassa (poiché, le concentrazioni dell'intermedio e di tutti i prodotti sono nulle); il gas inerte è azoto ( $N_2$ ) ed è presente dentro i pori a  $P=1$  atm. A causa dell'assunzione della simmetria cilindrica, la derivata di tutte le variabili studiate è zero sull'asse del cilindro ( $r=0$ ):

$$\frac{\partial T}{\partial r}_{r=0} = \frac{\partial \rho_G}{\partial r}_{r=0} = \frac{\partial \rho_T}{\partial r}_{r=0} \quad (5.21)$$

Sulla superficie esterna la particella è immersa in un reattore omogeneo dove la pressione è mantenuta costante a  $P_R=1$ atm e a temperatura  $T_R$ . Perciò lo scambio di calore esterno è la somma del contributo di irraggiamento e convettivo ( $r=R$ ):

$$k^* = \sigma e (T_R^4 - T^4) + h (T_R - T) \quad (5.22)$$

Calcolo della resa in prodotti

La percentuale finale di prodotto è calcolata considerando la densità iniziale della biomassa e tenendo conto della distribuzione interna delle concentrazioni dei prodotti, per esempio per la resa in char si ha:

$$Y_C = \int_V \frac{\sum \rho_{C,i}}{\rho_{B,0}} \frac{dV}{V} \quad (5.23)$$

Poiché per gas e tar,  $M_G$  e  $M_T$  rappresentano l'integrale dei flussi di gas e tar alla superficie esterna della particella; per ottenere la resa reale è necessario moltiplicare per la superficie e riportare il risultato alla massa iniziale:

$$Y_G = \frac{M_G}{\rho_{B,0}} \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} \quad (5.24)$$

$$Y_T = \frac{M_T}{\rho_{B,0}} \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} \quad (5.25)$$



Queste sono le rese che rappresentano i prodotti volatili senza il contributo della reazione di tar-cracking. Il tar prodotto rimane ad alta temperatura per un tempo  $t_{cr}$ .

Si introduce un nuovo flusso:

$$M_{T,cr} = M_T e^{-\kappa_4 t_{cr}} \quad (5.26)$$

Questa rappresenta l'effettiva quantità di tar prodotta nel reattore. La resa di tar così calcolata è più bassa che nel caso introdotto prima: il tar-cracking dipende dalla temperatura e dal tempo di residenza dei volatili. Ovviamente, la resa in gas aumenta nello stesso modo in cui decresce il tar.

La soluzione delle 16 equazioni differenziali permette di ricavare 16 variabili:

- La concentrazione di cellulosa, emicellulosa, e lignina nella biomassa [3];
- La concentrazione di cellulosa, emicellulosa, e lignina nell'intermedio [3];
- La concentrazione di cellulosa, emicellulosa, e lignina nel char [3];
- La densità del gas e del tar [2];
- La temperatura e la pressione [2];
- I flussi di gas e tar [2];
- La velocità delle specie volatili [1].

## 5.6 Utilizzo del modello

Con questo paragrafo si vuole evidenziare che il modello risulta affidabile, poichè risulta in buon accordo con i dati sperimentali reperiti in letteratura. I dati per la flash pirolisi delle biomasse sono stati scelti tra quelli presenti nel BiomassDevo Database (Tognotti e Grassi,1999).

Tale database contiene lavori a partire dal 1982, in cui sono presentati dati

relativi a circa 115 differenti biomasse e più di 130 prove sperimentali. Successivamente aggiornato con dati di letteratura fino al 2002. Considerando tutta la raccolta di dati, le condizioni operative utilizzate cambiano da caso a caso (per esempio di temperatura, velocità di riscaldamento, tempo di residenza, dimensioni medie di particella, e massa del campione), specialmente per quanto riguarda l'apparecchiatura e il metodo sperimentale. Le caratteristiche di ogni reattore (Thermogravimetric balance, wire mesh reactor, drop tube, fluidized bed, fixed bed, ecc.) giocano un ruolo importante nel comportamento di devolatilizzazione del campione.

Molti dei dati reperibili in letteratura sono stati ottenuti per via termogravimetrica (TG) o per mezzo di apparecchiature che producono tempi di riscaldamento (heating rate o HR) relativamente bassi (massimi valori fra 1-3 K/s). In questi casi il termine flash pirolisi non è applicabile, poiché per realizzare tali condizioni devono essere utilizzati altri tipi di reattori in cui si raggiungono alti valori di heating rate (per esempio il letto fluido, o il reattore a flusso ascensionale).

I dati adatti alla validazione del modello e utili per i nostro propositi, sono invece quelli che si riferiscono a velocità di riscaldamento nell'ordine di  $10^4$  K/s, che possono essere riscontrate in letto fluido e nell'entrained reactor.

Un altro importante dato di input è il tempo di residenza dei volatili ( $t_{cr}$ ). Per la flash pirolisi è comunemente minore di 1 s. Tuttavia il tempo di residenza dei volatili è, in questo caso, stimato in maniera approssimata, considerando il volume libero del reattore e la portata volumetrica della fase gas nelle condizioni del reattore. Così i tempi di residenza  $t_{cr}$  indicati realmente possono differire da quelli effettivi del 20% e anche più. Questa incertezza è trascurabile per basse temperature, dove gli effetti del tar-cracking sono insignificanti, non è così per temperature superiori a 800°C. Inoltre non sempre in letteratura è indicato, con precisione il processo di quenching subito dal gas all'uscita dal reattore, con il quale il tar verrebbe condensato.

La prima serie di dati di input al modello è costituita da:

- Temperatura del reattore ( $T_R$ );
- Heating rate (HR);

- Tempo di residenza dei volatili ( $t_{cr}$ ).

Oltre a questi dati è necessario introdurre informazioni sulla biomassa:

- Composizione della biomassa;
- Dimensioni di particella.

Il modello CHL si basa sulla specificazione delle tre componenti delle biomasse, quindi tra i dati di input occorre specificare le concentrazioni di cellulosa, emicellulosa, e lignina. Tale aspetto è un limite, in quanto risulta complesso il reperimento di lavori sperimentali in cui è riportata l'analisi dei componenti.

Un altro dato che occorre specificare è la dimensione delle particelle che di solito viene riportata come diametro medio. Generalmente le dimensioni della particella per la flash pirolisi in letto fluido sono comprese tra 100-300  $\mu\text{m}$ . Il primo lavoro considerato riporta tutte le indicazioni essenziali sulla flash pirolisi di legno aspen-poplar. Il reattore sperimentale è costituito da un piccolo letto fluido con una velocità di riscaldamento di circa  $10^5$  K/s. L'intervallo di temperatura studiato è tra 723 e 923 K, e il diametro delle particelle adoperate cade nell'intervallo 105-250  $\mu\text{m}$ . Nell'articolo manca l'analisi per componenti del legno in questione, però attraverso un'opportuna ricerca è stato possibile rintracciare in un altro articolo degli stessi autori la composizione in cellulosa, emicellulosa, e lignina della biomassa, i valori sono riportati in Tab.5.4.

Il recupero della fase liquida presentava grossi problemi, poiché la frazione di tar tende ad aderire alle pareti e a depositarsi lungo la linea. La somma di char, gas, e tar ammontava usualmente al 75-85% dell'alimentazione. Nell'articolo sono mostrate tre curve per la fase liquida: il tar, il "tar+organico" liquido, e la curva del liquido totale. L'ultima curva è calcolata per differenza. La comparazione con risultati della simulazione è presentata in Fig.5.4. Il tar sperimentale prodotto non è altro che il liquido totale meno la quantità di umidità contenuta nel legno alimentato. Tutti i dati sperimentali sono stati quindi normalizzati, cosicché il contenuto di umidità non è considerato. Si riscontra un buon accordo, anche se le differenze tra dati

sperimentali e modello si amplificano con l'aumentare della temperatura. L'incertezza sul tempo di residenza è probabile rappresenti la ragione della discrepanza. Inoltre, i volatili durante il tempo di residenza possono risultare in una situazione non perfettamente isoterma ( questo fatto dovrebbe essere introdotto nel modello come una riduzione del tempo di residenza). Dai risultati del modello (variando il tempo di residenza), i dati sperimentali di gas e tar prodotto possono coincidere con un valore  $t_{cr}$  il quale differisce da quello indicato del 30%.

Uno dei lavori più completi trovati in letteratura è quello di Scott, in cui si tratta il ruolo della temperatura sulla fast pirolisi di cellulosa e legno. In questo lavoro sono riportate le caratteristiche delle biomasse e le condizioni operative da inserire come input nel modello. Si usano particelle di cellulosa (Avicel PH-102) con una dimensione media di 100  $\mu\text{m}$ . E inoltre si utilizza legno di acero rosso orientale (dimensione media 120  $\mu\text{m}$ ). Anche se l'analisi elementare è riportata, manca l'analisi per componenti, e quindi è stato utilizzato i dati dell'acero di un altro lavoro dello stesso gruppo di ricercatori. Le caratteristiche delle biomasse e dati di input al modello sono riportati in Tab.5.4.

In questo lavoro si utilizzo due differenti pirolizzatori: un reattore a flusso ascensionale e un letto fluido, anche se non sono state rilevate grosse differenze. L'intervallo di temperatura studiato è 673-1073 K. La velocità di riscaldamento è veramente alta compresa tra  $10^4$  e  $10^5$  K/s. Per entrambi i campioni, si riscontrano leggere differenze nelle rese nei prodotti lavorando con i valori di heating rate estremi (nel modello si utilizza 14000K/s). Per la permanenza del gas nel reattore è stato stimato un tempo di residenza di circa 450-550 ms (in tutte le simulazioni è stato adottato un valore  $t_{cr}=0.5\text{s}$ ). Le rese nei prodotti di pirolisi sono tutte espresse senza umidità(da articolo); tutti i bilanci risultano chiusi bene (il tar difficile da recuperare, era ottenuto per differenza).

Il confronto tra i dati sperimentali e il modello per la flash pirolisi della cellulosa sono riportati in Fig.5.5, mostrando un eccellente accordo su tutto l'intervallo di temperatura studiato. Mentre i risultati per la flash pirolisi dell'acero (Fig.5.6) rivelano un accordo meno spinto. Sono state riscontrate

| Materiale                 | Aspen-poplar wood | Cellulose (Avicel) | Eastern red maple |
|---------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| $D_p$ [mm]                | 0.105-0.250       | 0.1                | 0.12              |
| Ceneri [%]                | 0.39              | <0.1               | 0.59              |
| Contenuto d'umidità[%]    | 4.93              | 2.9                | 5.4               |
| Analisi elementare[% daf] |                   |                    |                   |
| C                         | 49.6              | 44.24              | 48.5              |
| H                         | 6.11              | 6.16               | 6.1               |
| N                         | 0.56              | tr.                | 0.50              |
| O(per diff.)              | 43.7              | 49.6               | 44.9              |
| Analisi chimica[% daf]    |                   |                    |                   |
| Cellulosa                 | 42.3              | 100                | 44.7              |
| Emicellulosa              | 31.0              | -                  | 23.7              |
| Lignina                   | 16.2              | -                  | 24.0              |

Tabella 5.4: Caratteristiche essenziali delle biomasse utilizzate nel modello.

differenze con un massimo del 8% fra i dati sperimentali e il modello. Ma Tuttavia tali divergenze possono essere accettate globalmente, considerando l'incertezza sulla composizione del materiale di partenza.

Tra i dati ottenuti per mezzo del CHL, sono stati utilizzati per primi i dati relativi alla cellulosa, in quanto componente delle biomasse, che sono serviti come confronto per trovare i parametri per il CPD.

Gli altri dati per le due biomasse (Maple Red e Aspen Poplar Wood) sono stati utilizzati per verificare il risultato del modello CPD su di una biomassa.

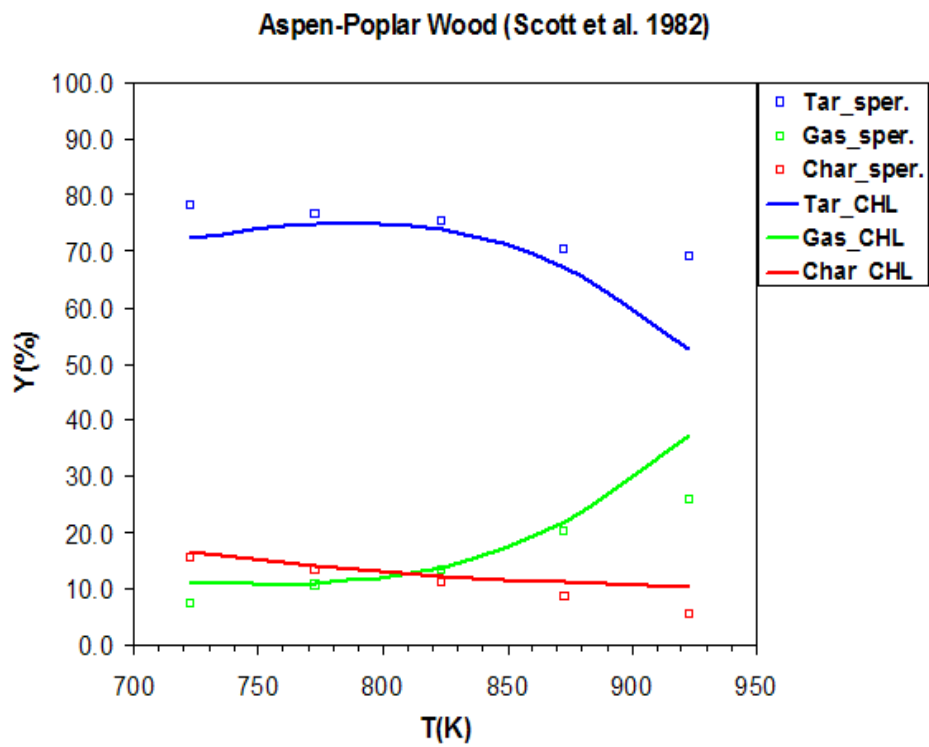


Figura 5.4: Confronto fra i dati sperimentali (da [30]) e i risultati delle due simulazioni (vedi i dati di input nella Tab.5.4) per la flash pirolisi di Aspen Poplar Wood ( $D_p=0.18$  mm,  $HR=10000$  K/s,  $t_{cr}=0.44$  s).

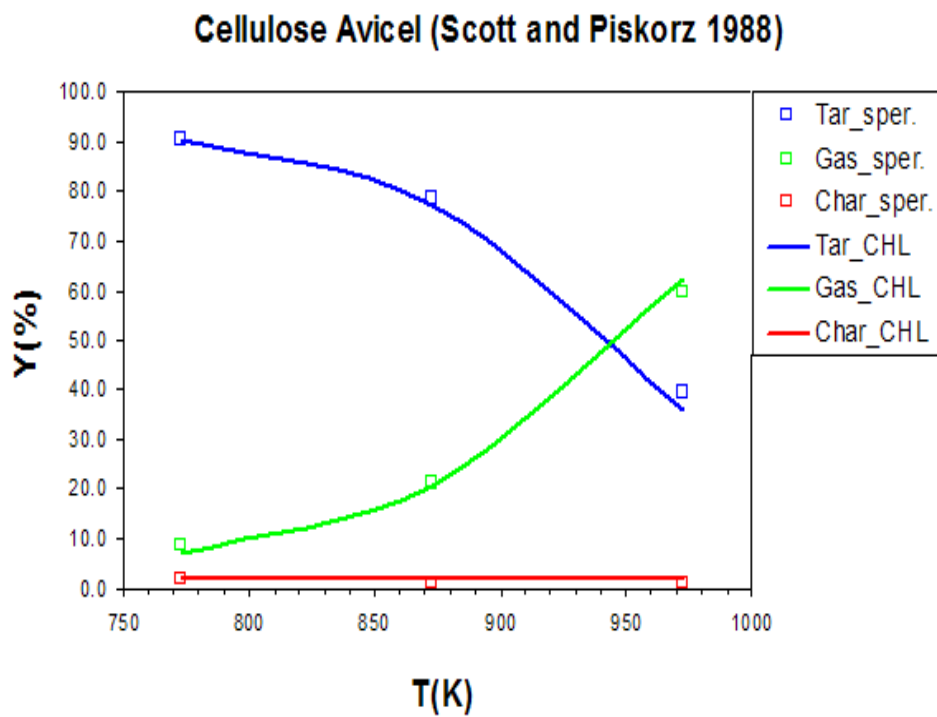


Figura 5.5: Confronto fra i dati sperimentali (da [31]) e i risultati delle due simulazioni (vedi i dati di input nella Tab.5.4) per la flash pirolisi di cellulose Avicel ( $D_p=0.1$  mm,  $HR=14000$  K/s,  $t_{cr}=0.5$  s).

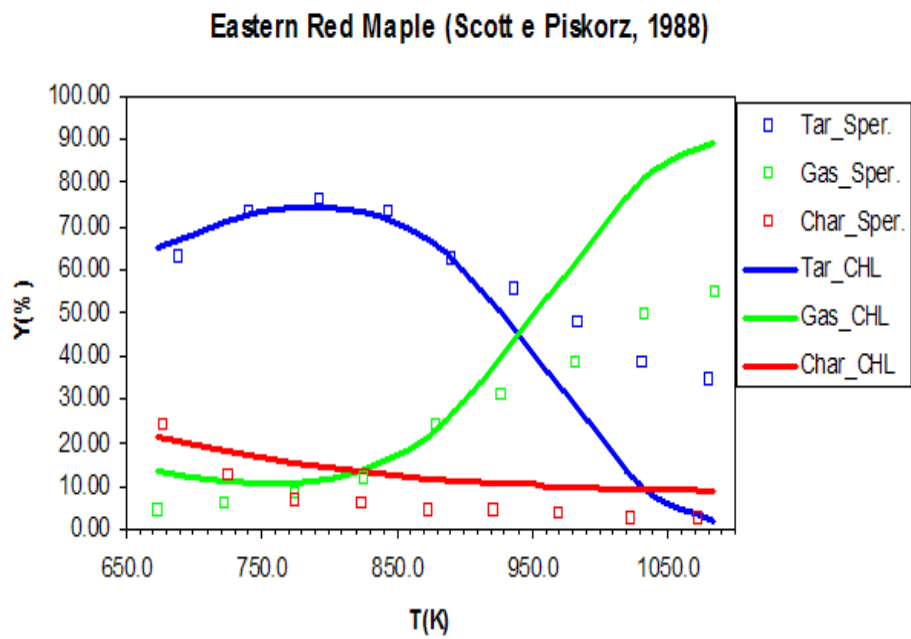


Figura 5.6: Confronto fra i dati sperimentali (da [31]) e i risultati delle due simulazioni (vedi i dati di input nella Tab.5.4) per la flash pirolisi di Eastern Red Maple ( $D_p=0.12$  mm,  $HR=14000$  K/s,  $t_{cr}=0.5$  s).



## Capitolo 6

# Modello CPD, modificato per le biomasse

### 6.1 Modello di devolatilizzazione a percolazione chimica

Nel modello [2], il carbone è rappresentato da una matrice macromolecolare, i cui blocchi costitutivi sono isole (clusters) di anelli aromatici fusi di varie dimensioni e forme, includenti anelli eterogenei di atomi di azoto e ossigeno. Questi clusters aromatici sono interconnessi tra loro da vari legami chimici, alcuni dei quali sono legami di tipo labile, che si rompono rapidamente durante la pirolisi del carbone, altri invece sono stabili alle temperature imposte. Quest'ultimi legami che rimangono intatti durante un processo termico, sono legami di tipo char.

Ovviamente la definizione di legami di tipo labile e di tipo char dipende molto dalla temperatura di pirolisi imposta e dai parametri cinetici relativi a quel determinato legame. Le catene laterali, che sono attaccate all'anello aromatico, includono gruppi alifatici ( $-\text{CH}_n$ ) e gruppi carbossilici ( $-\text{CO}_2$ ) i quali sono i precursori dei gas leggeri (light gas). I frammenti distaccati dalla matrice sono costituiti da uno o più clusters connessi agli altri da legami di tipo labile e/o char. Un cluster è costituito da alcuni anelli fusi con particolari collegamenti, mentre un frammento è caratterizzato dall'interconnessione di

una serie clusters.

Una piccola frazione di clusters nel carbone di origine sono scollegati dalla matrice infinita, e possono essere estratti per mezzo di adatti solventi, senza rompere alcun legame covalente. Sono state suggerite varie ipotesi sulla struttura chimica dei carboni (coal); in questo modello invece si applica una visione semplificata della struttura, in cui si dà una definizione accurata di clusters, bridges (ponti), side chains (catene laterali), e loop (ciclizzazione), come illustrato nella Fig.6.1.

Dalla pirolisi dei carboni si ottiene:

- Gas leggeri;
- Tar (idrocarburi che condensano a temperatura e pressione ambiente);
- Char.

In questo modello si utilizzano energie di attivazione distribuite, anche se questo approccio non ci evita completamente la necessità di ridefinire le caratteristiche dei ponti labili ogni volta che si va a considerare dei regimi di temperatura differenti. I valori da letteratura, che sono disponibili, sono usati nel modello CPD.

Per poter fissare i parametri di input al modello, si fa riferimento all'analisi elementare dei gas prodotti e all'analisi della struttura solida per mezzo di analisi NMR. E' importante validare anche i parametri di fitting dell'equazioni differenziali cinetiche che tengono conto della rottura e del charring dei ponti chimici. Questo modello utilizza anche le caratteristiche della teoria della percolazione per specificare la resa totale e la distribuzione massica delle specie di tar per un certo grado di rottura dei legami.

L'approccio usato in questo modello è il seguente:

1. I parametri di input sono dipendenti dalla struttura chimica, e sono determinati in parte da dati NMR, che sono utilizzati per evidenziare la diversità chimica trovata per i diversi tipi e classi di carboni;
2. La statistica reticolare è implementata per mezzo di funzioni matematiche esplicite;

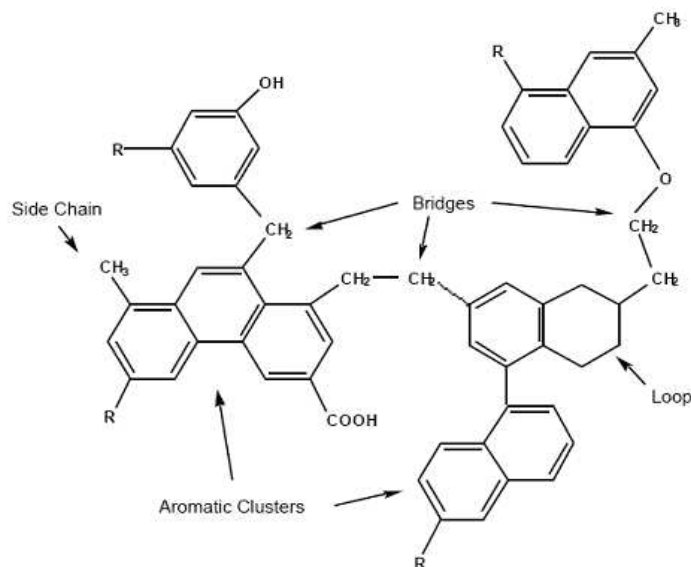


Figura 6.1: Struttura chimica del carbone identificata tramite analisi NMR.

3. La distribuzione di clusters di tar molecolare di varie dimensioni così come la frazione di materiale nella matrice di char sono fornite direttamente dall'espressione analitica della teoria della percolazione;
4. Sono usate l'energie di attivazione ottenute da Solomon;
5. La media dell'energie di attivazione e il fattore di frequenza per i gas leggeri sono ottenuti da una media pesata dei parametri di reazione ottenuti da Solomon et al, per il rilascio di ogni singola specie gassosa. Il numero di equazioni cinetiche per il rilascio di gas può essere aumentato senza violare le restrizioni del modello CPD, ma questo non è fatto dal momento che vogliamo focalizzare la nostra attenzione sulla produzione di gas, tar, e char e il loro legame con la statistica reticolare;
6. Un metodo molto semplice è usato per calcolare la distribuzione delle energie di attivazione sia per il rilascio di tar che per il rilascio di gas.

All'origine il CPD, per verificare la bontà della statistica reticolare, accoppiata ad un meccanismo di pirolisi, fu utilizzato per descrivere un insieme

di dati su esperimenti eseguiti in un ristretto intervallo di temperature e di velocità di riscaldamento. Successivamente si cerco di studiare la dipendenza dalla temperatura delle reazioni competitive di scissione dei ponti ( con formazione di tar e gas) e la formazione di legami char. Nella prime versioni del modello si assumeva, che tutti quei frammenti di dimensione finita venivano rilasciati come tar. I coefficienti cinetici per il CPD furono ottenuti per comparazione della predizione del modello con i dati, di alcune differenti classi di carboni, su un ampio intervallo di temperatura e velocità di riscaldamento a pressione atmosferica. La dipendenza tra vaporizzazione e peso molecolare dei frammenti non veniva sviluppato nelle prime versioni del modello, ma la presente versione del CPD tiene di conto di queste caratteristiche, permettendoci di calcolare la distribuzione dei pesi molecolari di frammenti finiti ottenuti dalla scissione dei ponti, e determinare gli effetti della pressione.

Il modello CPD tratta la differenza tra:

- Frammenti a basso peso molecolare, che vaporizzano come tar;
- Frammenti ad alto peso molecolare, che rimangono nel char allo stato liquido o solido come metaplast.

Sulla base di dati su carboni liquidi, fu sviluppata una nuova correlazione per la tensione di vapore, che permetteva una predizione migliore della perdita in peso e della resa di tar in funzione del tempo di residenza, della temperatura, e della pressione. La correlazione utilizzata riproduce bene i dati tabulati di tensione di vapore per diversi componenti organici puri.

Inoltre uno degli aspetti innovativi del CPD è la possibilità di utilizzare direttamente i parametri strutturali, che si ottengono da un analisi spettroscopica  $^{13}\text{C}$ -NMR, senza tutte le volte doverli ottenere per comparazione della predizione con le misure sperimentali di rese in tar e volatili totali. In contrasto al precedente sforzo che si doveva fare nel ricavarci i parametri strutturali, dove i parametri venivano aggiustati dal modello sulle curve rappresentative della resa in tar e volatili totali, per fitting delle curve al modello; al presente, la predizione della produzione in tar e volatili totali risulta essere il vero test di bontà del modello e dei dati NMR, confrontandoli con i dati sperimentali.

La predizione di tar e volatili totali prodotti funzione:

- Del tipo di carbone;
- Della temperatura;
- Della velocità di riscaldamento;
- Della pressione.

è confrontabile con i dati sperimentali disponibili.

## 6.2 La statistica reticolare nella devolatilizzazione

Prima di discutere gli aspetti matematici della teoria della percolazione utilizzata nel modello CPD, è utile esaminare le proprietà statistiche dei reticoli e le loro implicazioni. Nella Fig.6.2 per vari valori di  $p$  ( frazione di ponti intatti), si considera un reticolo bidimensionale reale, quadrato, con numero di coordinazione 4 ( 4 ponti attaccati ad ogni sito reticolare).

Il metodo Monte Carlo è utilizzato per evidenziare il legame tra dimensione del cluster e rapporto tra ponti intatti e rotti di un reticolo quadrato bidimensionale. Per un numero relativamente basso di popolazione di ponti,  $p$ , si osservano solo dei frammenti di dimensione finita. Come si vede dalla Fig.6.2 per  $p \approx 0.1$  molti dei frammenti sono monomeri, che non sono collegati ad altri siti reticolari. Nella rappresentazione ci sono un certo numero di dimeri, trimeri, e altri frammenti o “mers” di dimensione più grande. Viceversa, per  $p \approx 0.8$  (vedi Fig.6.2 b), si riscontrano solo tre frammenti monomerici in tutta la matrice contenente 900 clusters, i rimanenti clusters costituiscono la matrice infinita ( cioè, ognuno dei rimanenti clusters, 897, può essere raggiunto da ogni altro attraverso uno o più cammini nel reticolo dei ponti). Da notare, che l’uso del termine infinito è appropriato poiché ci sono altri ponti che si vanno a sovrapporre attorno al quadrato. Si deve puntualizzare che al 99% di siti reticolari ancora connessi corrisponde il 20% di ponti rotti. Per un valore di  $p \approx 0.55$  ( cioè solo il 55 % dei ponti sono ancora intatti) il numero di clusters di dimensione finita risulta l’11% del totale, come mostrato in

Fig.6.2 c, mentre la matrice infinita, Fig.6.2 d, contiene 89% dei clusters. In definitiva la Fig.6.2 mostra che la relazione tra la frazione di frammenti finiti e la frazione di ponti rotti nel reticolo è fortemente non-lineare.

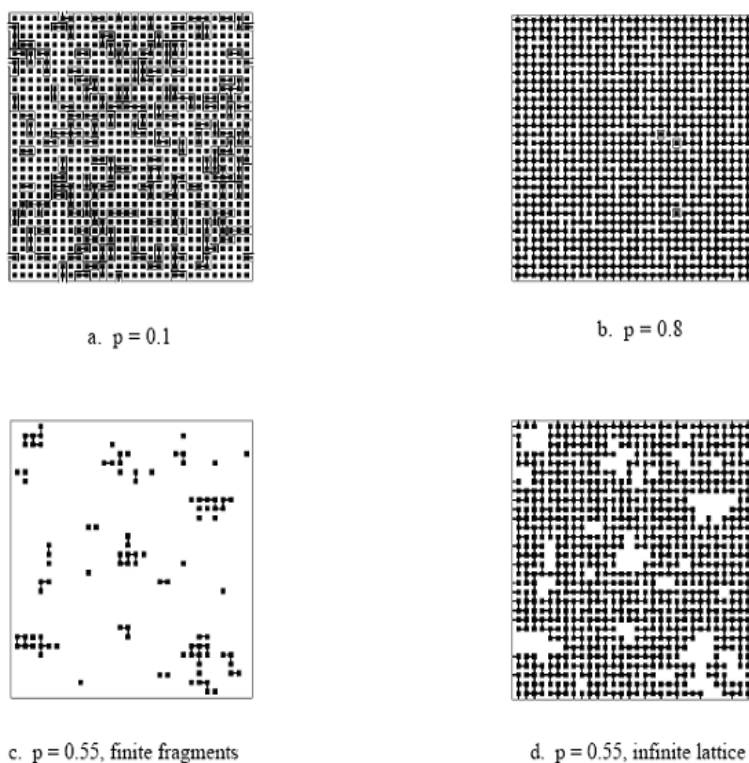


Figura 6.2: Simulazione Monte Carlo di reticoli quadrati con numero di coordinazione 4 e per varie popolazioni di ponti.

La relazione di non linearità tra la distribuzione dei frammenti finiti e la frazione di ponti rotti è un aspetto importante della statistica reticolare, che ha la sua implicazione nella devolatilizzazione dei carboni. Quando il numero di ponti rotti aumenta, anche la frazione di frammenti finiti incrementerà relativamente alla frazione di clusters connessi alla matrice infinita. Comunque, quando  $p$  è nell' intervallo in cui prevale la matrice infinita, esiste solo un apprezzabile volume di pochi monomeri.

Relativamente ad un arricchimento in frammenti finiti, corrisponde un decre-

mento di  $p$  fino al raggiungimento del punto critico, dove le matrici infinite sono finalmente consumate.

Sotto il punto critico i frammenti più grossi degradano in più piccoli, per la rottura dei ponti. Sopra il punto critico dove esiste la matrice infinita, queste statistiche prediranno che i frammenti finiti piccoli avranno una popolazione relativamente più larga, quanto più  $p$  approssima l'unità. Per  $p$  uguale all'unità è, certamente, impossibile che alcuni frammenti finiti esistono.

Le simulazioni Monte Carlo( si simula la rottura di ponti) sono adatte per descrivere modelli di tipo reticolare, questi però richiedono un costo computazionale abbastanza consistente. La teoria della percolazione costituisce un modo computazionalmente efficiente per simulare reazioni di pirolisi per molte particelle, attraverso iterazioni numeriche in una rete matriciale tridimensionale. I cicli nei reticoli idrocarburici possono collegare duo o più siti, attraverso più di un cammino, e questa caratteristica reale dei reticoli impedisce l'ottenimento di semplici espressioni analitiche per le quantità statistiche che vanno a descrivere la struttura reticolare. L'uso di uno pseudo reticoli o alberi di Bethe, come riportato in Fig.6.3 per numeri di coordinazione pari a 3 e 4, risolvano il problema di poter trovare possibili loop.

Gli pseudo reticoli hanno molte proprietà che sono simili ai corrispondenti reticoli reali e descrivono ben quei problemi in cui ci sono clusters piccoli e matrici infinite. Quando i clusters divengono consistenti ( esempio da esamers in poi) la statistica reale differisce da quella dello pseudo reticolo. In questi esempi la teoria della percolazione di pseudo reticoli può differire dai calcoli di Monte Carlo su struttura reale a parità di numero di coordinazione. Entrambi gli approcci, comunque, predicono popolazioni molto piccole di clusters di dimensioni intermedie che si collocano nelle immediate vicinanze del punto critico.

Dovendo una proprietà dipendere esclusivamente da quei clusters di dimensioni intermedie, anche se la concentrazione è piccola, la rappresentazione del reticolo di Bethe può incontrare delle difficoltà.

Per convenienza matematica, il numero di coordinazione di uno pseudo reticolo di Bethe è denominato con  $(\sigma + 1)$ . L'evoluzione reticolare è caratteriz-

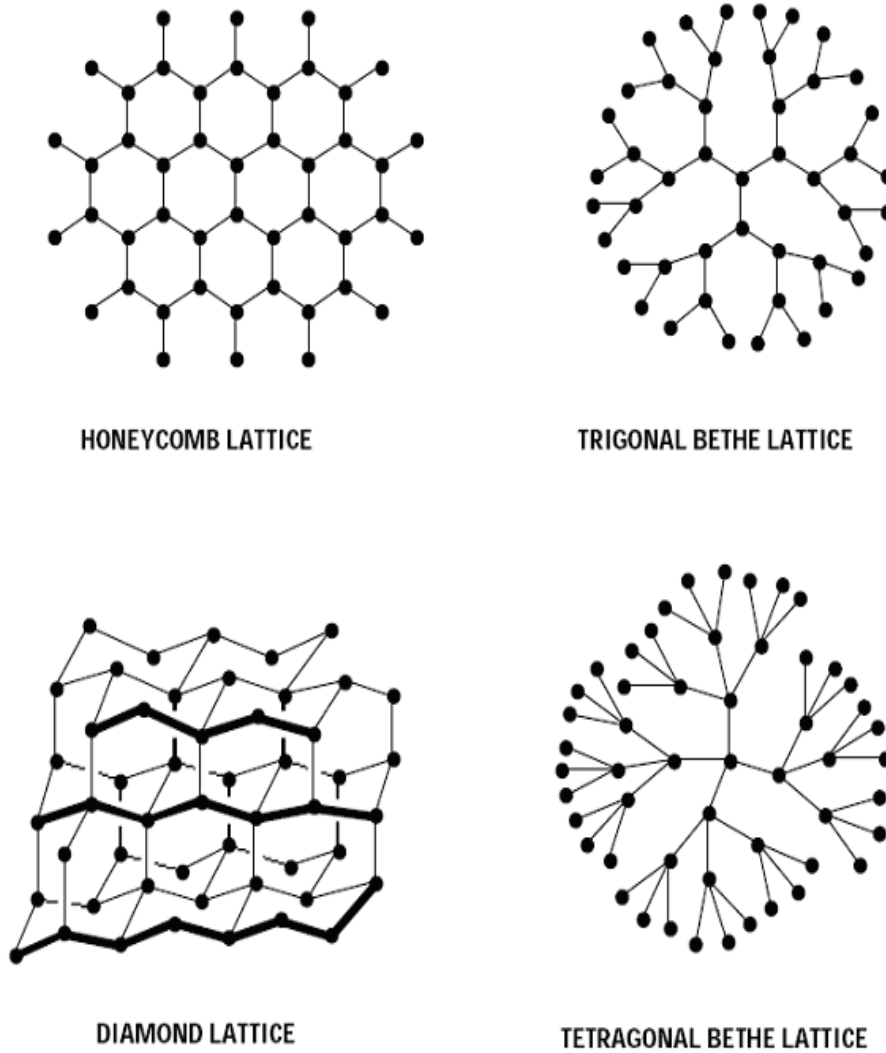


Figura 6.3: Rappresentazione di un reticolo reale ( honeycomb e diamond) e dello pseudo-reticolo di Bethe per numeri di coordinazione pari a 3 e a 4.



zata da una frazione di ponti dipendente dal tempo,  $p$ , che rimane intatta, il complemento a  $p$ ,  $(1-p)$ , cioè la frazione di ponti già rotti. Se gli eventi di scissione dei ponti sono statisticamente indipendenti, allora la probabilità,  $F_n$ , che un certo sito faccia parte di un cluster di  $n$  siti con  $s$  ponti diventa (Eq.6.1):

$$F_n(p) = nb_n p^s (1-p)^\tau \quad (6.1)$$

dove i valori di  $s$  e  $t$  sono dati da (Eq.6.2):

$$s = (n-1) \quad \tau = n(\sigma-1) + 2 \quad (6.2)$$

e  $\tau$  è il numero di ponti rotti sul perimetro di un cluster a “ $s$ -ponti”. La rottura dei ponti serve per isolare il cluster da tutti gli altri siti. La Fig.6.4 illustra le variazioni di  $\sigma$  e  $\tau$  per una serie di clusters con valori diversi di  $\sigma$  e  $n$ . Poiché non ci sono cicli dentro un reticolo di Bethe (perciò semplifica la matematica), il numero di ponti in un frammento finito saranno sempre uno in meno del numero di siti connessi ( $n-1$ ). Il valore di  $\tau$ , che indica il numero di ponti rotti, è ovviamente minore del numero di ponti.

La quantità  $nb_n$ , presente nell’Eq.6.3, dà il numero di possibili configurazioni di frammento distinte di dimensione  $n$  contenenti un dato sito, e  $bn$  è la stessa quantità espressa per sito.

$$nb_n = \frac{\sigma+1}{s+\tau} \binom{s+\tau}{s} = \frac{\sigma+1}{n\sigma+1} \binom{n\sigma+1}{n-1} \quad (6.3)$$

con il coefficiente binomiale scritto per indici reali  $\mu$  e  $\eta$  (non interi) (Eq.6.4):

$$\binom{\eta}{\mu} = \frac{\Gamma(\eta+1)}{\Gamma(\mu+1)\Gamma(\eta-\mu+1)} \quad (6.4)$$

dove  $\Gamma$  è la funzione gamma standard. I valori non interi si originano dai valori frazionari per  $\sigma + 1$ , i quali possono essere interpretati come una media dei valori per reticoli con numeri di coordinazione differenti. L'uso della Eq.6.1 della Eq.6.3 e della Eq.6.4 danno un'espressione analitica per la probabilità di trovare un cluster di dimensione  $n$  con una concentrazione di ponti  $p$ . La frazione totale di siti,  $F(p)$ , contenuti nei frammenti finiti è (Eq.6.5):

$$F(p) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(p) = \left[ \frac{1-p}{1-p^*} \right]^{\sigma+1} = \left[ \frac{p^*}{p} \right]^{\frac{\sigma+1}{\sigma-1}} \quad (6.5)$$

dove  $p^*$  è la radice della seguente equazione in  $p$  (Eq.6.6):

$$p^*(1-p^*)^{\sigma-1} = p(1-p)^{\sigma-1} \quad (6.6)$$

Il valore di  $p^*(1-p^*)^{\sigma-1}$  passa per un massimo a  $p = 1/\sigma$ , chiamata soglia di percolazione o punto critico. Sotto il punto critico la soluzione appropriata dell' Eq.6.6 è la soluzione banale  $p = p^*$ , mentre per valori di  $p$  superiori la soluzione viene ricavata all'interno del programma tramite metodi numerici. Di conseguenza per valori di  $p$  inferiori al punto critico di percolazione la probabilità  $F(p)$  ha valore sempre uguale a 1, mentre per  $p$  superiore al punto critico la differenza dall'unità è data dalla frazione  $R(p)$  di ponti presenti nella matrice infinita (Eq.6.7):

$$R(p) = 1 - F(p) \quad (6.7)$$

Nella Fig.6.5 si riporta un grafico di  $F(p)$  in funzione di  $p$ , al variare di  $(\sigma+1)$ , per illustrare sia la dipendenza non-lineare di  $F(p)$  rispetto a  $p$ , che

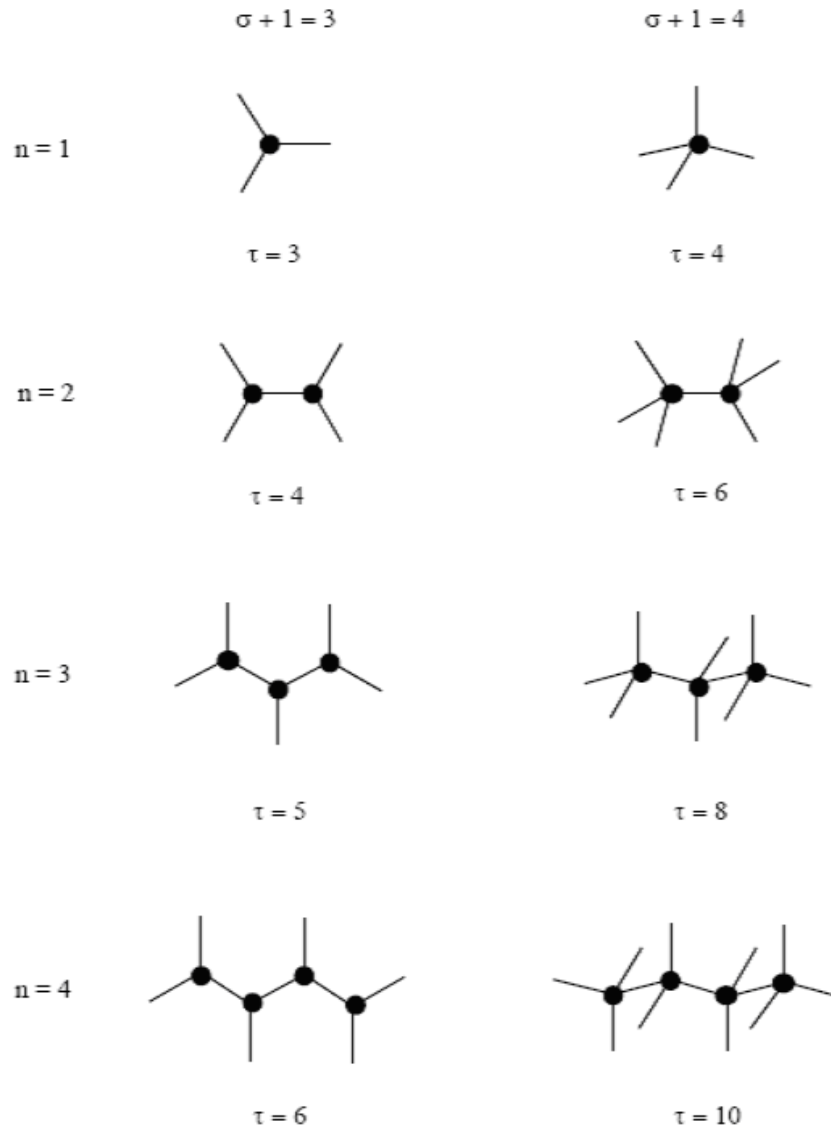


Figura 6.4: Rappresentazione di vari frammenti di dimensione  $n$  e numero di coordinazione  $(\sigma + 1)$ . Il valore di  $\tau$  e la sua dipendenza da  $n$  e da  $\sigma$  è data per ognuno dei clusters presentati in figura.

l'andamento delle curve di  $F(p)$  al variare del parametro  $(\sigma+1)$ . Va osservato come per  $p$  inferiore al punto critico la matrice sia completamente distrutta, mentre solo per un intervallo limitato di valori di  $p$  superiori al punto critico è presente un numero significativo di frammenti separati dal reticolo. Risulta evidente come all'aumentare del valore di  $(\sigma+1)$  sia necessaria la rottura di una quantità sempre maggiore di ponti per poter avere la separazione di frammenti dalla matrice solida.

Infine, la quantità  $F(p)$  può essere normalizzata facendo riferimento alla singola isola aromatica, in modo da ottenere la densità di distribuzione di frammenti contenenti  $n$  clusters:

$$Q_n(p) = F_n(p) / n = b_n p^{n-1} (1-p)^{n(\sigma-1)+2} \quad (6.8)$$

La densità cumulativa è data da:

$$K(p) = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n(p) = \left[ 1 - \left( \frac{\sigma+1}{2} \right) p^* \right] \left[ \frac{p^*}{p} \right]^{\frac{(\sigma+1)}{(\sigma-1)}} \quad (6.9)$$

### 6.3 Schema cinetico

La sequenza di reazioni proposta in questo lavoro inizia con la rottura di un legame chimico labile, per dare un ponte intermedio altamente reattivo (ad esempio due catene laterali radicaliche libere intrappolate temporaneamente nella gabbia reattiva) che può evolvere rapidamente secondo uno dei due cammini competitivi. I ponti reattivi possono essere rilasciati come gas leggeri o ricollegati alla catena per dare dei ponti stabili o charificati, o altrimenti il materiale derivante dai ponti può essere stabilizzato (ad esempio estraendo idrogeno dai radicali) per ottenere delle catene laterali.

Queste catene laterali possono essere successivamente convertite in gas leg-

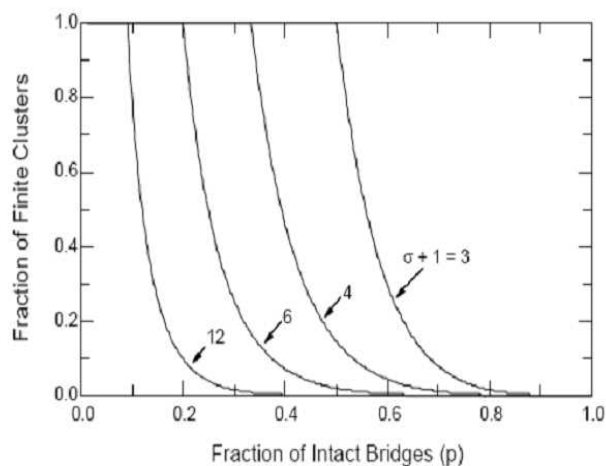


Figura 6.5: Frazione di cluster separati dal reticolo al variare della frazione di ponti intatti e del numero di coordinazione

gero attraverso una reazione lenta. Il semplice schema riportato in Fig.6.6 rappresenta il processo di devolatilizzazione (o pirolisi).

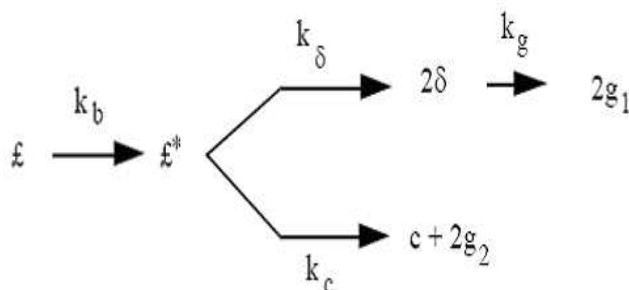


Figura 6.6: Schema cinetico CPD

Un ponte labile, rappresentato da  $\mathcal{L}$ , si decompone secondo una reazione del primo ordine, con costante cinetica  $k_b$ , per dare un ponte reattivo intermedio  $\mathcal{L}^*$ , che è in stabile e reagisce rapidamente secondo i due cammini competitivi riportati nello schema.

Il ponte reattivo  $\mathcal{L}^*$  può rompersi con una costante di velocità  $k_\delta$ , e le due metà, che si formano, vanno a costituire due catene laterali che rimangono

attaccate al corrispettivo anello aromatico.

Il tar si forma per la rottura di un numero sufficiente di ponti, che porta alla formazione di una serie di frammenti finiti con un peso molecolare sufficientemente basso da vaporizzare.

Le catene laterali  $\delta$  possono andare incontro ad una reazione di cracking per dare dei gas leggeri  $g_1$  (costante cinetica  $k_g$ ).

Nell'altro cammino, l'intermedio  $\mathcal{L}^*$  è stabilizzato per dare un ponte stabile di tipo char con associato un rilascio di gas leggeri  $g_2$  (la costante di reazione è  $k_c$ ).

Un esempio illustrativo del tipo di trasformazioni che si possono avere in base allo schema cinetico è riportato qui di seguito (Fig.6.6).

La massa del reticolo infinito è considerata come se fosse char, ed normalizzata rispetto alla quantità iniziale di carbone. I frammenti finiti che rimangono in fase liquida (condensata) sono denominati metaplast. Per ogni istante la massa di partenza del carbone è divisa in gas leggeri, tar, metaplast, e char. Dal punto di vista chimico, una porzione del materiale definito come char, include anche la parte non reagita di carbone, come riflesso del fatto che il reticolo infinito consiste di ponti labili, così come ponti charificati durante la pirolisi. La statistica di percolazione caratterizza la popolazione dei frammenti finiti (esempio tar più metaplast) in funzione del rapporto di ponti intatti e ponti rotti ( $p$  = frazione di ponti intatti;  $(1-p)$  = frazione di ponti rotti).

I ponti labili presenti inizialmente nella matrice possono attivarsi per effetto di un aumento di temperatura, e dar luogo a catene laterali o a legami di tipo char seguendo 2 diverse espressioni cinetiche. Le variabili in questione sono rappresentate da  $\mathcal{L}$ ,  $\delta$ ,  $c$ , rispettivamente frazione di ponti labili intatta, frazione di catene laterali, frazione di legami tipo char. La variazione di queste variabili nel tempo in funzione della velocità di reazione può essere espressa con le seguenti equazioni:

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} = -k_b \mathcal{L} \tag{6.10}$$

$$d\mathcal{L}^*/dt = k_b\mathcal{L} - (k_\delta + k_c)\mathcal{L}^* \quad (6.11)$$

Ipotizzando che la concentrazione di ponti attivati sia molto bassa, si raggiungeranno immediatamente le condizioni stazionarie, con velocità netta di formazione nulla, il che ci permette di scrivere:

$$d\mathcal{L}^*/dt \cong 0 \quad (6.12)$$

da cui si ricava:

$$\mathcal{L}^* \cong k_b\mathcal{L}/(k_\delta + k_c) \quad (6.13)$$

$$dc/dt = k_c\mathcal{L}^* \cong k_c k_b\mathcal{L}/k_b\mathcal{L}(k_\delta + k_c)(k_\delta + k_c) = k_b\mathcal{L}/(\rho + 1) \quad (6.14)$$

dove dove  $\rho=k_\delta/k_c$ , e similmente:

$$\begin{aligned} d\delta/dt &= 2k_\delta\mathcal{L}^* - k_g\delta \cong [2k_\delta k_b\mathcal{L}/(k_\delta + k_c)] - k_g\delta = \\ &= [2\rho k_b\mathcal{L}/k_b\mathcal{L}(\rho + 1)] - k_g\delta \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$dg_1/dt = k_g\delta \quad (6.16)$$

$$dg_2/dt = 2dc/dt \quad (6.17)$$

La frazione di ponti intatti,  $p$ , può essere calcolata dai parametri di popolazione dei legami,  $\mathcal{L}$  e  $c$ , come segue:

$$p = \mathcal{L} + c \quad (6.18)$$

La frazione di ponti rotti,  $f$ , è:

$$f = 1 - p \quad (6.19)$$

Con questa formulazione, è facile collegare le variabili dinamiche con la teoria di percolazione la quale dipende dalla frazione di ponti intatti,  $p$ , e dal numero di coordinazione,  $\sigma+1$ .

La teoria di percolazione non mette limiti sul tipo di ponti, e può essere utilizzata per caratterizzare il sistema dei ponti, che sono ripartiti tra intatti e rotti. In aggiunta alle variabili dinamiche che governano la popolazione di ponti, ci sono due variabili dinamiche per il gas,  $g_1$  e  $g_2$ , e una variabile dinamica,  $\delta$ , che tiene di conto delle catene laterali metastabili. Le variabili  $g_1$ ,  $g_2$  e  $\delta$  sono utilizzate per legare la massa molecolare alla rottura dei ponti, e sono scritti sulla base del mezzo ponte richiedendo un fattore di due per relazionarli ai fattori concernenti la popolazione di ponti in un modo simile all'Eq.(6.15 - 6.17).

## 6.4 Conservazione di massa e condizioni iniziali

La conservazione di massa viene espressa tramite le seguenti equazioni, riferite alle variabili dinamiche:

$$g = g_1 + g_2 \quad (6.20)$$

$$g_1 = 2f - \delta \quad (6.21)$$

Dove  $f$  è la frazione dei ponti rotti.



$$g_2 = 2(c - c_0) \quad (6.22)$$

Le condizioni iniziali per le variabili dinamiche del sistema sono date da:

$$c(0) = c_0 \quad (6.23)$$

$$\mathcal{L}(0) = \mathcal{L}_0 \quad (6.24)$$

$$\delta(0) = 2f_0 = 2(1 - c_0 - \mathcal{L}_0) \quad (6.25)$$

$$g(0) = g_1(0) = g_2(0) = 0 \quad (6.26)$$

Notando che le condizioni iniziali possono essere espresse in termini dei due parametri  $c_0$  e  $\mathcal{L}_0$ .

## 6.5 Parametri cinetici

L'equazioni per la rottura e ricombinazione dei ponti e di rilascio del gas sono date in forma di cinetiche di tipo Arrhenius con un energia di attivazione media, con relativa distribuzione.

$$k_b = A_b \exp \left[ -\frac{E_b \pm v_b}{RT} \right] \quad (6.27)$$

$$k_g = A_g \exp \left[ -\frac{E_g \pm v_g}{RT} \right] \quad (6.28)$$

Dove  $A_i$ ,  $E_i$ , e  $V_i$  sono, rispettivamente, il coefficiente cinetico preesponen-

ziale, l'energia di attivazione e la densità di distribuzione dell'energia di attivazione per il processo  $i$ -esimo.

L'utilizzo di una distribuzione delle energie di attivazione tiene conto della differente energia di legame dei vari gruppi funzionali. Agendo in questo modo, si permette alle specie a bassa energia di attivazione di reagire a bassa temperatura, mentre quelle ad elevata energia di attivazione potranno reagire solo ad alta temperatura di pirolisi. La velocità di reazione varia in funzione dello stato di avanzamento della reazione stessa.

Poiché i due cammini competitivi dipendono solo dal rapporto delle costanti cinetiche,  $\rho = k_\delta / k_c$ , è sufficiente scrivere per questi due stadi solo l'espressione combinata:

$$\rho = k_\delta / k_g = A_\rho \exp \left[ -\frac{E_\rho \pm v_\rho}{RT} \right] \quad (6.29)$$

Dove  $A_\rho = A_\delta / A_c$  e  $E_\rho = (E_\delta - E_c)$  e  $v_\rho$  è la dispersione dell'energie di attivazione combinate.

Nel modello CPD si assume che i valori delle costanti cinetiche in gioco non dipendono dal tipo di carbone considerato. Ciò significa che la struttura chimica è la sola responsabile del comportamento di pirolisi. Quindi quello che differenzia il comportamento di pirolisi di un carbone sottoposto a pirolisi sono i parametri strutturali.

## 6.6 Frazioni in peso di gas leggeri, tar e char

Nel modello CPD i parametri che tengono conto della popolazione dei ponti sono normalizzati sul numero totale di ponti possibili nel reticolo intatto. Un sito non è altro che la porzione d'anello fuso di un cluster aromatico, mentre il termine clusters è definito come il sito più alcune aggiunte le quali non sono labili sotto la scissione dei ponti.

I frammenti finiti formati dalla scissione dei ponti possono essere costituiti da un cluster aromatico (monomero), da due clusters connessi da un ponte

labile o char (dimero), o da n clusters (frammento n-esimo) connessi da n-1 ponti. Le variabili dinamiche date dall'equazioni differenziali sopra enunciate possono essere relazionate alla massa del singolo cluster e dei ponti.

La massa del cluster è:

$$m_{total}(t) = m_a + m_b (1 - c_0) \frac{\sigma + 1}{2} \quad (6.30)$$

dove  $m_a$  è la massa dell'anello fuso, che non è altro che il sito. Il secondo termine tiene conto della massa dei ponti  $m_b$ , corretta dalla frazione  $(1-c_0)$  per la frazione di ponti i quali sono già stabili al tempo zero. Il termine  $\frac{\sigma+1}{2}$  è il rapporto dei ponti ai siti, e anch'esso è una quantità riferita ad un cluster. La massa di gas relativa ad un tempo t, espressa sulla base cluster è:

$$m_{gas}(t) = m_b g (\sigma + 1) / 4 \quad (6.31)$$

La frazione di ponti rilasciata come gas è messa in relazione al singolo cluster dalla variabile  $\frac{\sigma+1}{2}$ , e il fattore addizionale di 1/2 è inserito per convertire  $m_b$  in mezza massa di ponte assegnando così la massa media per le catene laterali e quindi la massa di gas leggeri rilasciati. La massa dei frammenti di dimensione n, generati in funzione del tempo per la scissione dei ponti labili, è calcolata sulla base dei parametri  $\mathcal{L}$  e p come segue:

$$m_{frag,n} = n m_a + (n - 1) m_b \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{\tau m_b \delta}{4(1 - p)} \quad (6.32)$$

Il primo termine dell'equazione rappresenta il peso molecolare di n clusters in un frammento (n=1 è un monomero, così come benzene, toluene o naftaline; n=2 è un dimero, come due benzeni collegati da un ponte alifatico, ecc.). Il secondo termine è il peso molecolare dei ponti labili  $m_b$  moltiplicato per

la frazione di ponti labili intatti  $(n - 1)\mathcal{L}/p$ . Finalmente, il terzo termine fornisce il peso molecolare delle catene laterali che sono rilasciate come gas, ed è calcolato sulla base della frazione di catene laterali,  $\delta/2(1 - p)$ , per il numero di ponti rotti, per la massa di ogni catena laterale,  $m_\delta = m_b/2$ . La massa totale associata con il frammento di dimensione  $n$  è la massa del frammento  $m_{frag,n}$  moltiplicata per la frazione di questi frammenti:

$$f_{fin,n} = m_{frag,n}Q_n(p) = \left( nm_a + (n - 1)m_b \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{\tau m_b \delta}{4(1 - p)} \right) Q_n(p) \quad (6.33)$$

Nell'equazione,  $Q_n(p) = F_n(p)/n$  è la popolazione di frammenti ad  $n$  cluster, espressa su base cluster.

La massa totale associata ai frammenti finiti è ottenuta dalla sommatoria dei frammenti  $n$ -esimi:

$$m_{fin}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} m_{fin,n}(t) \quad (6.34)$$

Utilizzando l'Eq.6.5, Eq.6.8, e Eq.6.9 per valutare le somme  $n$ -esime dell'Eq.6.34, la massa totale del frammento finito su base sito è:

$$m_{fin}(t) = \Phi m_a F(p) + \Omega m_b K(p) \quad (6.35)$$

dove  $\Phi$  e  $\Omega$  sono ottenuti dalla semplificazione dell'Eq.6.33, ottenendo:

$$\Phi = 1 + r \left[ \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{(\sigma - 1)\delta}{2(1 - p)} \right] \quad (6.36)$$

$$\Omega = \left[ \frac{\delta}{2(1 - p)} - \frac{\mathcal{L}}{p} \right] \quad (6.37)$$

e  $r = m_b/m_a$  è il rapporto tra la massa del ponte e del sito. Le variabili  $F(p)$  e  $K(p)$  sono definite in base all'Eq.6.5 e Eq.6.9.

La frazione in massa del gas, dei frammenti finiti, e del char può essere calcolata secondo:

$$f_{gas}(t) = \frac{m_{gas}(t)}{m_{total}(t)} = \frac{rg(\sigma + 1)}{4 + 2r(1 - c_0)(\sigma + 1)} \quad (6.38)$$

$$f_{fin}(t) = \frac{m_{fin}(t)}{m_{total}(t)} = \frac{2}{2 + r(1 - c_0)(\sigma + 1)} [\Phi F(p) + \Omega K(p)] \quad (6.39)$$

con la frazione di char ottenuta per differenza:

$$f_{char}(t) = [1 - f_{gas}(t) - f_{fin}(t)] \quad (6.40)$$

La designazione del char utilizzata, è stata applicata alla porzione del carbone contenuto nelle matrici infinite dopo che i clusters molecolari finiti sono stati identificati e contenenti ponti di tipo char e di tipo labile ancora da reagire. L'ultima produzione di gas è data per  $g(\infty) = 2(1 - c_0)$ , poiché per un tempo infinito  $\mathcal{L}(\infty)$  e  $d(\infty)$  dovrebbero essere nulli. Per stimare l'ultima produzione di gas fornendo dati di input all'analisi, i quali permettono di calcolare  $r$  sulla base dei valori di  $\sigma$  e  $c_0$  usando l'Eq.6.38 per ottenere la relazione:

$$r = 2f_{gas}(\infty) / \{(1 - c_0)(\sigma + 1)[1 - f_{gas}(\infty)]\} \quad (6.41)$$

e utilizzando l'Eq.6.38 e Eq.6.39 con la condizione di tempo infinito  $\Omega=0$  e  $\Phi=1$ , la produzione finale di frammenti finiti è:

$$f_{tar}(\infty) = [1 - f_{gas}(\infty)] F(p)|_{t=\infty} \quad (6.42)$$

dove la popolazione di frammenti finiti è data dal termine  $F(p)$ , ottenuto dalla teoria di percolazione con  $p=c(\infty)$ .

## 6.7 Rilascio di tar

Il materiale estratto dal carbone di partenza utilizzando solventi adatti allo scopo (come tetraidrofurano) corrisponde al bitume, o ai frammenti finiti intrappolati nel carbone in condizioni di temperatura e pressione ambiente.

Questo materiale è il primo a vaporizzare dal carbone nel momento in cui è sottoposto a riscaldamento, poiché non c'è bisogno di rompere alcun legame. Altri solventi come la piridina, riescono ad estrarre le dispersioni colloidali presenti nel bitume, le quali non sono altro che agglomerati di materiali con un peso molecolare abbastanza importante (circa  $10^6$  uma), e quindi la resa estrattiva, utilizzando tali solventi, non è rappresentativa del materiale che realmente vaporizzare durante il riscaldamento.

Quindi, nel modello CPD, diversamente da altri modello, i dati prodotti dall'estrazione con piridina non sono utilizzabili come parametrici input. La frazione in massa iniziale dei frammenti finiti nel carbone di partenza sono calcolate dal CPD sulla base dei parametri di popolazione  $\mathcal{L}_0$ ,  $c_0$  e  $f_{gas,\infty}$  che vengono utilizzati dalla statistica di percolazione.

I frammenti che si formano dalla scissione dei ponti possono subire un passaggio di fase per dare vapore, che è funzione della pressione, della temperatura, e del peso molecolare.

Ad una data temperatura e pressione, le specie a peso molecolare basso (esempio benzene, naftaline) hanno un elevata tensione di vapore, comportando un grosso rilascio di vapore. Come i prodotti di pirolisi sono raffreddati a temperatura e pressione ambiente, molte di queste specie condensano per dare un prodotto liquido o solido, quindi classificabili come tar.

Le specie che non condensano a temperatura e pressione ambiente sono da considerarsi gas leggeri, e sono trattate separatamente. Le molecole ad alto peso molecolare con le loro basse tensioni di vapore, nelle condizioni di rea-

zione di temperatura e pressione non vaporizzano, rimanendo sottoforma di liquido o solido nella matrice di char.

Quindi, un frammento di peso molecolare intermedio può essere metaplast ad una certa temperatura e tar ad una temperatura più elevata. Il materiale che non vaporizza dalla matrice infinita di carbone è chiamato metaplast.

Gli effetti della tensione di vapore sui prodotti della fase gas sono stati modellati secondo la semplice legge di Raoult, richiedendo lo sviluppo di un'espressione empirica che lega il peso molecolare alla tensione di vapore per molecole di alto peso molecolare (tra 200 e 1000 uma).

Precedentemente furono sviluppate espressioni generalizzate di tensione di vapore che erano limitate solo a un certo numero di specie a bassa pressione. L'espressione della legge di Raoult e la correlazione della tensione di vapore sono state combinate per calcolare la flash distillazione ad ogni time step, in modo da determinare la partizione tra vapore e liquido per ogni classe di frammento finito. L'equilibrio tra il tar che evapora e il metaplast intrappolato è utilizzato per dimostrare la capacità del CPD nel descrivere la dipendenza tra pressione - produzione di tar e la distribuzione dei pesi molecolari.

### 6.7.1 Legge di Raoult

Si assume che i frammenti finiti arrivano all'equilibrio vapore/liquido in un tempo molto più rapido rispetto alla reazione di scissione dei legami. Per stimare la quantità di vapore e liquido presente in un certo istante, si richiama la legge di Raoult, per la quale la pressione parziale  $P_i$  di una sostanza è proporzionale alla tensione di vapore della sostanza pura  $P_i^v$  moltiplicata per la frazione molare della sostanza in fase liquida  $x_i$ :

$$P_i = y_i P = x_i P_i^v \quad (6.43)$$

dove  $y_i$  è la frazione molare nella fase gas. La forma semplificata della legge di Raoult trascura i coefficienti di attività, poiché questo tipo di dati non è

generalmente disponibile per molecole organiche ad alto peso molecolare. La pressione totale  $P$  è la somma delle pressioni parziali delle differenti specie gassose (gas + vapore):

$$P = \sum_{i=1}^{\infty} y_i P = \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (6.44)$$

### 6.7.2 Tensioni di vapore di molecole organiche ad alto peso molecolare

I dati per il tar da carbone non sono disponibili, cosicché le correlazioni di tensione di vapore sono generalmente basate sulla composizione del tar prodotto da carbone. Unger e Suuberg proposero una correlazione di pressione di vapore basata sul punto di ebollizione di 6 idrocarburi aromatici ad una pressione totale di  $6.6 \cdot 10^{-4}$  atm.

Questi composti furono selezionati per il loro alto peso molecolare (198 - 342) e per la mancanza di eteroatomi.

Il risultato della correlazione sviluppata da Unger e Suuberg è:

$$P_i^v = \alpha * \exp\left(\frac{-\beta M_i^\gamma}{T}\right) \quad (6.45)$$

dove  $\alpha=5756$ ,  $\beta=255$ , e  $\gamma=0.586$ , e le unità di misura sono [atm] e [K].

L'equazione può essere ottenuta dall'equazione di Clausius-Clapeyron, assumendo che il calore di vaporizzazione è proporzionale al peso molecolare. L'equazione è la più semplice espressione termodinamica relativa alla tensione di vapore, temperatura, e peso molecolare, ed utilizzata a causa della mancanza di strutture chimiche dettagliate e di dati sulla tensione di vapore di tar da carbone.

La correlazione di Unger e Suuberg è basata su dei dati a bassa tensione di



vapore(0.5 mmHg), ma è stata estrapolata per alte pressioni, e pesi molecolari nei modelli di pirolisi dei carboni.

Reid, ed altri, consigliavano di utilizzare l'equazione di Antoine per calcolare la tensione di vapore (se sono disponibili le costanti), quando la tensione di vapore è nel range tra 10 e 1500 mmHg(da 0.01 a 2atm). Comunque Reid concluse che per tensioni di vapore inferiori a 10 mmHg 0.01atm) non c'era una buona approssimazione. L'obiettivo di questo approccio, è sviluppare delle nuove costanti, basate su nuovi dati sia a basse sia ad alte tensioni di vapore con l'intento di trattare la pirolisi dei carboni, su un intervallo più ampio di condizioni. L'uso della correlazione risultante elimina alcune delle incertezze nello sviluppo dei parametri di input per i modelli di pirolisi dei carboni.

Gray, ed i suoi collaboratori, misurarono la tensione di vapore in funzione della temperatura per 12 frazioni di distillato ottenute da carbone liquido in un processo SRC II da carbone bituminoso Pittsburg. Nella loro ricerca, la temperatura variava in un intervallo tra 267K e 788K, il carbone liquido mostrava pesi molecolari tra 110 e 315 uma, e la frazione più leggera mostrava una tensione di vapore alto circa 35 atm. Si assunse che questi erano rappresentativi di un tar a basso peso molecolare rilasciato durante la pirolisi primaria. Essi discussero equazioni di stato che fittavano i dati di tensioni di vapore utilizzando le proprietà critiche dei liquidi (temperatura e pressione critica). Per gli scopi di una pirolisi, le proprietà critiche non sono ben conosciute, e quindi necessario introdurre delle correlazioni più semplici.

Una nuova correlazione fu generata dal fitting dei dati di Gray utilizzando l'Eq.6.45: i nuovi coefficienti sono riportati in Tab.6.1. Questa correlazione, chiamata anche correlazione di Fletcher-Grant-Pugmire, risulta in buon accordo con i dati di tensione di vapore a differenti pesi molecolari, come mostrato in Fig.6.7. I coefficienti di altre correlazioni utilizzati da altri ricercatori sono riportate in Tab.6.1. La correlazione di FGP fu confrontata con i punto di ebollizione alla pressione di 0.0066, 0.0079, 1.0 e 10 atm, per un insieme di 111 composti organici puri, che di solito si presentano come derivati liquidi dei carboni.

Tra i composti si sono presi in considerazione quelli con peso più alto di 244

|                    | $\alpha(\text{atm})$ | $\beta(\text{g}^{-\gamma} \text{mol}^{\gamma} \text{K})$ | $\gamma$ |
|--------------------|----------------------|--|----------|
| Unger-Suuberg      | 5756                 | 255  | 0.586    |
| Niksa              | 70.1                 | 1.6  | 1.0      |
| Niksa and Kerstein | $3.0 \cdot 10^5$     | 200  | 0.60     |
| FGP                | 87060                | 299  | 0.59     |

Tabella 6.1: Parametri di tensione di vapore di idrocarburi ad alto peso molecolare.

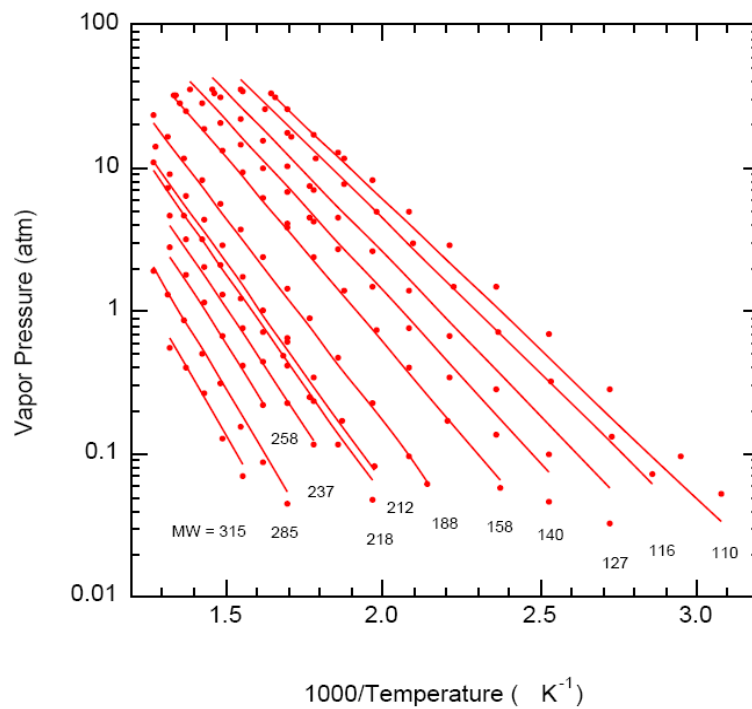


Figura 6.7: Tensioni di vapore di 12 liquidi a vari pesi molecolari derivanti da pirolisi del carbone.

u.m.a.

La FGP risulta in buon accordo con i punti di ebollizione di questi composti a tutte e quattro le pressioni, come mostrato in Fig.6.8. In definitiva questa è una semplice correlazione di tensione di vapore che tiene di conto della variazione della struttura chimica, e quindi del peso molecolare, dei vari composti.

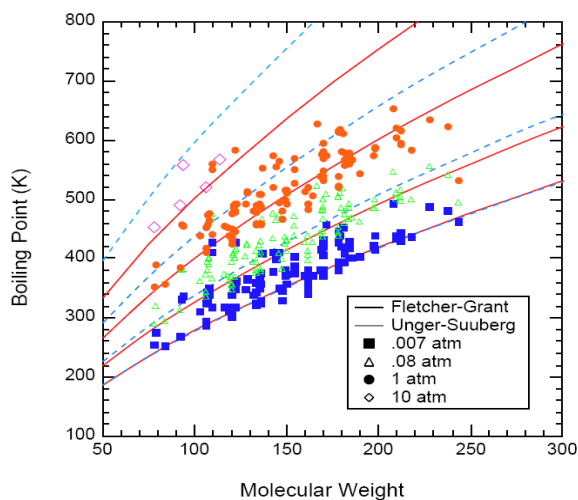


Figura 6.8: Comparazione della correlazione FGP e Unger-Suuberg con i punti di ebollizione di 111 composti organici.

### 6.7.3 Distillazione Flash

La massa dei vari frammenti finiti può essere utilizzata come dato di input nel calcolo della distillazione flash, dove è raggiunto l'equilibrio liquido-vapore. Se  $f_i$  sono le moli della specie  $i$ -esima prima dell'equilibrio,  $l_i$  le moli della specie  $i$ -esima nel metlapast dopo l'equilibrio, e  $v_i$  le moli della specie  $i$ -esima nella fase vapore dopo l'equilibrio, segue la seguente relazione:

$$f_i = v_i + l_i \quad (6.46)$$

dalla quale si può scrivere il bilancio globale:

$$F = V + L \quad (6.47)$$

dove:

$$F = \sum f_i \quad V = \sum v_i \quad L = \sum l_i \quad (6.48)$$

e

$$f_i = z_i F \quad v_i = y_i V \quad l_i = x_i L \quad (6.49)$$

Le relazioni liquido-vapore sono espresse nella forma:

$$y_i = K_i x_i \quad (6.50)$$

In questo modo la legge di Raoult è utilizzata per calcolare i valori di  $K_i$  in funzione del tempo, della temperatura di particella e della pressione.

Sostituendo l'espressione della  $y_i$  data secondo l'espressione precedente si arriva a scrivere:

$$z_i F = K_i x_i V + x_i L = x_i (F - V) + x_i K_i V \quad (6.51)$$

Ricavando  $x_i$  dall'espressione, si ha:

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1) \frac{V}{F} + 1} \quad (6.52)$$

Successivamente rispettando l'identità:

$$\sum_i y_i + \sum_i x_i \equiv 0 \quad (6.53)$$

e utilizzando l'espressioni precedenti si fornisce un'equazione stabile da risolvere iterativamente, del tipo:

$$f\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1) \left(\frac{V}{F}\right) + 1} \quad (6.54)$$

L'equazione presenta proprietà di convergenza, senza dare soluzioni ne immaginarie e ne spurie. Per risolvere l'equazione è utilizzato il metodo delle secanti, e per ottenere  $x_i$  e  $y_i$  sono utilizzate l'equazioni precedenti.

## 6.8 Crosslinking

Una grossa quantità di molecole ad alto peso molecolare sono prodotte durante la pirolisi di carboni bituminosi, come evidenziato sperimentalmente dall'estrazione con solventi. Infatti da queste prove sperimentali si evince che parte del metaplast che si forma durante la fase di pirolisi si va a riattaccare al char prima che la devolatilizzazione sia finita.

Questo meccanismo prende il nome di crosslinking, ed è possibile da un'analisi NMR misurare la variazione della struttura chimica del char carbonioso, con un incremento dei ponti e degli anelli (loop) tra i vari clusters aromatici in virtù di questo meccanismo.

Nel CPD è utilizzato un semplice modello di crosslinking per tener conto della ricombinazione del metaplast alla matrice infinita di char. Il crosslinking è rappresentato con una reazione del primo ordine del tipo:

$$\frac{dm_{cross}}{dt} = -\frac{dmeta}{dt} = k_{cross}m_{meta} \quad (6.55)$$

dove  $m_{meta}$  è la massa di metaplast,  $m_{cross}$  è la quantità di metaplast che è riattaccata alla matrice infinita di char, e  $k_{cross}$  è la costante di Arrhenius

$[k_{cross} = A_{cross} \exp(-\frac{E_{cross}}{RT})]$ . La massa di metaplast viene riaggiornata ad ogni time step, sulla base:

1. Della quantità di frammenti finiti che si formano per scissione dei ponti labili, in accordo alla teoria della percolazione;
2. Del sotto modello di distillazione flash assieme alla relazione di pressione di vapore.

La quantità di massa di metaplast che si riattacca alla matrice di char, viene sommata alla massa di char. La velocità di crosslinking (su base massica) è assunta indipendente dalla dimensione dei frammenti. In realtà non è così, poiché i frammenti contenenti molti clusters hanno la disponibilità di più siti per riattaccarsi, comportando un crosslinking più veloce di frammenti con uno o due clusters.

Ma poiché con il procedere della pirolisi, la concentrazione di frammenti con un numero di clusters elevato diminuisce, gli errori che si commettono nel considerare la velocità di crosslinking uniforme risultano essere alla fine piccoli.

Nel CPD il meccanismo di crosslinking è disaccoppiato dalla teoria di percolazione.

Per i carboni bituminosi il crosslinking avviene successivamente al rilascio di tar, cosicché la scissione dei ponti labili e il crosslinking avvengono in serie. Inoltre il crosslinking non va ad influire sul meccanismo di rilascio dei gas leggeri, e quindi le catene laterali non sono influenzate dalla reazione di crosslinking.

Il tar rilasciato, comunque, presenta sempre dei ponti labili( $\ell$ ), dei ponti char ( $c$ ), e delle catene laterali ( $\delta$ ), e quindi potenzialmente potrebbe reagire ulteriormente secondo reazioni secondarie.

Nel modello di partenza da noi utilizzato, non si tiene di conto di queste reazioni secondarie.

## 6.9 Applicazione del modello alle biomasse

Come primo approccio abbiamo pensato di studiare strutturalmente le biomasse, in modo da poter assegnare dei parametri che fossero coerenti con il ruolo che vanno a ricoprire nel codice di calcolo. Quindi siamo andati a studiare la struttura dei vari componenti delle biomasse:

- Cellulosa;
- Emicellulosa;
- Lignina.

I primi due composti chimici, sono molto distanti dalle caratteristiche dei carboni, mentre il terzo risulta più simile alla struttura dei coal. Di quest'ultimo disponiamo già di parametri strutturali e cinetici per il CPD, derivanti dal lavoro di ricerca portato avanti da Pond [32].

Dall'analisi è emerso che fin quando al CPD si assegnano dei parametri che sono tipici dei carboni, come del resto lo sono quelli della lignina le cose non vanno male. Ma quando andiamo a trattare la cellulosa e l'emicellulosa emerge che i profili di concentrazione presentano andamenti anomali.

Come è possibile vedere dai profili di gas (Fig.6.9) e di tar (Fig.6.10), sono presenti delle oscillazioni nel profilo che sono causate da delle incongruenze nei bilanci di massa.

Quindi è stato necessario andare a rivedere le varie equazioni del codice, e sono stati chiusi i bilanci massivi.

## 6.10 Modifiche al CPD

### 6.10.1 Popolazione di frammenti

Dalla verifica effettuata si evince che non risultano rispettati i bilanci di materia, quindi è stata pensata una nuova formulazione, basata sulla conta di popolazione dei frammenti, dalla quale scaturisce la possibilità di chiudere i

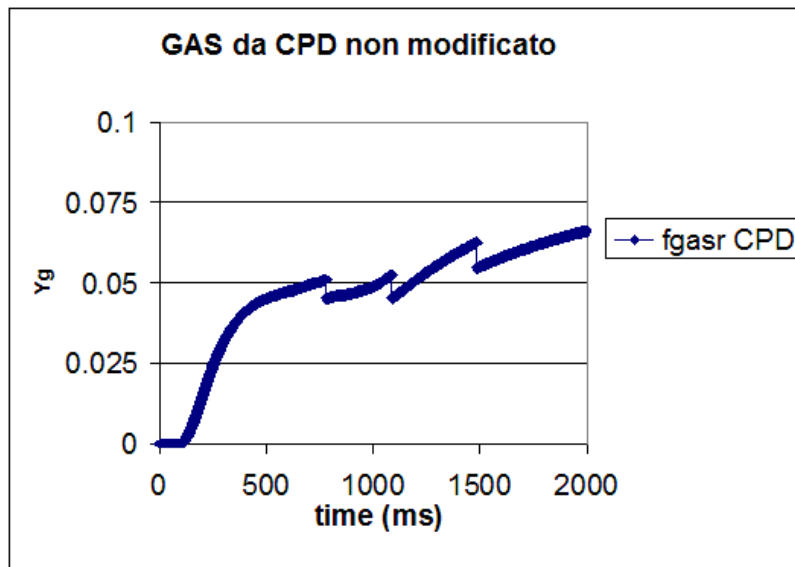


Figura 6.9: Andamento anomalo del profilo del gas prodotto dalla pirolisi di cellulosa, con parametri assegnati con il buon senso.

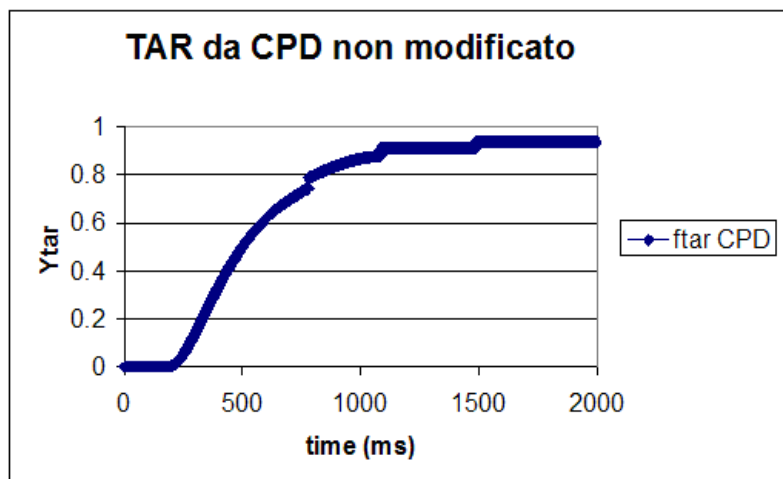


Figura 6.10: Andamento anomalo del profilo del tar prodotto dalla pirolisi di cellulosa, con parametri assegnati con il buon senso.



bilanci, conoscendo le caratteristiche massiche del singolo sito (unità di popolazione).

La probabilità di trovare  $N_{siti}$  appartenenti a frammenti costituiti da  $n_{siti}$  è:

$$F_n(p) = \frac{N_{siti \text{ che appartengono a frammenti con } n \text{ siti}}}{N_{totale \text{ di siti}}} \quad (6.56)$$

La frazione totale di siti  $F(p)$ , contenuta in tutti i frammenti finiti è:

$$F(p) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(p) \Rightarrow \begin{cases} = 1 & \text{se } p < \frac{1}{\sigma} & \text{frammentato} \\ < 1 & \text{se } p > \frac{1}{\sigma} & \text{non frammentato} \end{cases} \quad (6.57)$$

La massa dei frammenti con  $n_{siti}$  è:

$$m_{fin,n} = m_{sito,n} N_{totale \text{ di siti}} F_n(p) \quad (6.58)$$

Passando alla frazione in massa:

$$\begin{aligned} f_{fin,n} &= \frac{m_{sito,n} \cdot N_{totale \text{ di siti}} \cdot F_n(p)}{m_{sito,0} \cdot N_{totale \text{ di siti}}} = \\ &= \frac{m_{cluster,n}}{m_{sito,0}} \cdot F_n(p) = \frac{m_{cluster,n}}{m_{sito,0}} \cdot \frac{F_n(p)}{n} \end{aligned} \quad (6.59)$$

La massa del cluster si calcola:

$$m_{cluster,n} = n \cdot m_a + (n - 1) \cdot m_b \cdot \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{\tau \cdot m_b \cdot \delta}{4 \cdot (1 - p)} \quad (6.60)$$

La massa del sito è:

$$m_{sito} = m_a + m_b \cdot (1 - c_0) \cdot \frac{\sigma + 1}{2} \quad (6.61)$$

e vale l'uguaglianza:

$$Q_n(p) = \frac{F_n(p)}{n} \quad (6.62)$$

facendo le opportune sostituzioni si ottiene:

$$f_{fin,n} = \frac{\left( n \cdot m_a + (n - 1) \cdot m_b \cdot \frac{\xi}{p} + \frac{\tau \cdot m_b \cdot \delta}{4(1-p)} \right) \cdot Q_n(p)}{m_a + m_b \cdot \left( \frac{\sigma+1}{2} - \frac{c_0}{p_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \right)} \quad (6.63)$$

La massa dei light gas che si generano da frammenti con nsiti, si può definire come segue:

$$m_{gas,n} = (m_{sito,0} - m_{sito,n}) \cdot N_{totale\ di\ siti} \cdot F_n(p) \quad (6.64)$$

dalla quale si ricava la frazione di massa di gas:

$$f_{gas,n} = \frac{(m_{sito,0} - m_{sito,n}) \cdot N_{totale\ di\ siti} \cdot F_n(p)}{m_{sito,0} \cdot N_{totale\ di\ siti}} = F_n(p) - f_{fin,n} \quad (6.65)$$

Dall'espressione precedente si può scrivere che la frazione di metaplast risulta essere uguale a:

$$f_{met} = \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,n} = \frac{2}{2 + r(1 - c_0)(\sigma + 1)} [\Phi \cdot F(p) + \Omega \cdot K(p) \cdot r] \quad (6.66)$$

e l'espressione per la frazione di gas diviene:

$$f_{gas} = \sum_{n=1}^{\infty} (F_n(p) - f_{fin,n}) = F(p) - f_{met} \quad (6.67)$$

Se  $p > \frac{1}{\sigma}$  allora deve risultare:

$$f_{gas} + f_{met} + f_{frammento\ infinito} = 1 \quad (6.68)$$

Altrimenti se  $p < \frac{1}{\sigma}$  si ha:

$$f_{gas} + f_{met} = 1 \quad (6.69)$$

Se si tiene di conto della vaporizzazione, si può enunciare che:

$$f_{gas} + f_{met}^L + f_{met}^V = 1 - f_{frammento\ infinito} \quad (6.70)$$

Dal modello di distillazione flash si imposta la relazione tra fase vapore e fase condensata, del tipo:

$$X_n = \alpha_n Z_n \quad Y_n = K_n \alpha_n Z_n \quad (6.71)$$

Poiché l'espressioni finora incontrate tengono di conto di frazioni in massa, mentre il modello di vaporizzazione considera frazioni molari, si deve passare dalle prime alle seconde, per mezzo di normalizzazione, rispetto a:

$$m_{totale} = f_{gas} + \sum_{n=1}^{35} f_{fin,n} \quad (6.72)$$

e prendendo in considerazione i pesi molecolari:

$$PM_{gas}, PM_{fin,1}, PM_{fin,2}, \dots, PM_{fin,n}$$

si ottiene le frazioni molari dei frammenti a  $n_{siti}$ :

$$F_i = \frac{f_i}{PM_i \cdot \sum_{n=1}^{36} \frac{f_i}{PM_i}} \quad i = 1, \dots, 36 \quad (6.73)$$

in cui:

$$f_1 = \frac{f_{gas}}{m_{totale}}, f_2 = \frac{f_{fin,1}}{m_{totale}}, \dots, f_{36} = \frac{f_{fin,35}}{m_{totale}}$$

Si calcola, con il modello di flash distillazione, la fase liquida che andrà a costituire il metaplast per lo stadio successivo:

$$F_i^L = \alpha_i \cdot F_i \quad i = 2, \dots, 36 \quad \alpha_1 = 0$$

Si calcola  $\alpha_i$ :

$$\alpha_i = \frac{1 - \left(\frac{V}{F}\right)}{(K_i - 1) \cdot \frac{V}{F} + 1} \quad (6.74)$$

dove  $\frac{V}{F}$  è la radice dell'equazione:

$$\sum_i \frac{F_i (K_i - 1)}{(K_i - 1) \cdot \frac{V}{F} + 1} = 0 \quad (6.75)$$

La frazione molare della fase liquida è:

$$\sum_{i=2}^{36} F_i^L = 1 - \frac{V}{F} \quad F_1^L = 0 \quad (6.76)$$

Adesso si ritorna alle frazioni in massa facendo il passaggio inverso al caso precedente:

$$f_i^L = (PM_i \cdot \sum_{i=1}^{36} \frac{f_i}{PM_i}) \cdot F_i^L \quad f_1^L = 0 \quad (6.77)$$

E si rinormalizza rispetto al totale:

$$f_{gas} = f_{gas} \quad (6.78)$$

$$\sum_{j=1}^{35} f_{fin,j}^L = (f_{gas} + \sum_{i=1}^{35} f_{fin,i}^L) \cdot \sum_{i=1}^{35} f_{fin,i}^L \quad (6.79)$$

$$f_{tar} = F(p) - f_{gas} - \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,n}^L - f_{char} \quad (6.80)$$

Il bilancio risulta essere:

$$f_{gas} + f_{tar} + \sum_{n=1}^{35} f_{fin,n} = 1 - f_{frammento,infinito} \quad (6.81)$$

Al secondo time step varia  $p$ , assumendo il valore  $p = p_2$ , e quindi cambia la

probabilità di trovare  $N_{siti}$  nei vari clusters:

$$\begin{aligned} N_{siti} \in \text{al cluster } \bar{n} &= N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}}(p_2) = \\ &= N_{siti, (n>\bar{n}) \rightarrow \bar{n}} + N_{siti, \bar{n}} - N_{siti, \bar{n} \rightarrow (n<\bar{n})} \end{aligned} \quad (6.82)$$

Se  $\bar{n} = 1$  si ha:  $N_{siti, \bar{n} \rightarrow (n<\bar{n})} = 0$  l'equazione precedente diviene:

$$\begin{aligned} N_{siti}(\text{per } \bar{n} = 1) &= N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}=1}(p_2) = \\ &= N_{siti, (n>\bar{n}=1) \rightarrow \bar{n}=1} + N_{totale,siti} \cdot F_1(p_1) \end{aligned} \quad (6.83)$$

Ipotizzando che la generazione di singoli siti da clusters con un numero di siti maggiore dell'unità sia proporzionale a tutta quella frazione di siti facenti parte di cluster con all'istante precedente, si scrive:

$$N_{siti, (n>\bar{n}=1) \rightarrow \bar{n}=1} = \alpha_1 \cdot \sum_{n=2}^{\infty} N_{totale,siti} \cdot F_n(p_1) \quad (6.84)$$

da cui è semplice ricavare:

$$\alpha_1 = \frac{F_1(p_2) - F_1(p_1)}{\sum_{n=2}^{\infty} F_n(p_1)} \quad (6.85)$$

Se  $\bar{n} = 2$ :

$$\begin{aligned} N_{siti}(\text{per } \bar{n} = 2) &= N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}=2}(p_2) = \\ &= N_{siti, (n>\bar{n}=2) \rightarrow \bar{n}=2} + N_{siti, \bar{n}=2} - N_{siti, \bar{n}=2 \rightarrow (n<\bar{n}=2)} \end{aligned} \quad (6.86)$$

e

$$N_{siti, \bar{n}=2 \rightarrow (n < \bar{n}=2)} = \alpha_1 \cdot N_{totale, siti} \cdot F_2(p_1) \quad (6.87)$$

$$\begin{aligned} N_{siti}(per \bar{n} = 2) &= N_{totale, siti} \cdot F_{\bar{n}=2}(p_2) = \\ &= N_{siti, (n > \bar{n}=2) \rightarrow \bar{n}=2} + N_{totale, siti} \cdot F_2(p_1) \cdot \left[ 1 - \frac{F_1(p_2) - F_1(p_1)}{\sum_{n=2}^{\infty} F_n(p_1)} \right] \end{aligned} \quad (6.88)$$

Ipotizzando che:

$$N_{siti, (n > \bar{n}=2) \rightarrow \bar{n}=2} = \alpha_2 \cdot \sum_{n=3}^{\infty} N_{totale, siti} \cdot F_n(p_1) \quad (6.89)$$

Si ricava  $\alpha_2$ :

$$\alpha_2 = \frac{F_2(p_2) - F_2(p_1) \cdot \left[ 1 - \frac{F_1(p_2) - F_1(p_1)}{\sum_{n=2}^{\infty} F_n(p_1)} \right]}{\sum_{n=3}^{\infty} F_n(p_1)} \quad (6.90)$$

e quindi:

$$\alpha_2 = \frac{F_2(p_2) - F_2(p_1) \cdot [1 - \alpha_1]}{\sum_{n=3}^{\infty} F_n(p_1)} \quad (6.91)$$

Se  $\bar{n} = 3$ :

$$\begin{aligned} N_{siti}(per \bar{n} = 3) &= N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}=3}(p_2) = \\ &= N_{siti, (n>\bar{n}=3)\rightarrow\bar{n}=3} + N_{siti,\bar{n}=3} - N_{siti, \bar{n}=3\rightarrow (n<\bar{n}=3)} \end{aligned} \quad (6.92)$$

raccogliendo e sostituendo:

$$\begin{aligned} N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}=3}(p_2) &= \\ &= N_{siti, (n>\bar{n}=3)\rightarrow\bar{n}=3} + N_{totale,siti} \cdot F_3(p_1) \cdot [1 - \alpha_1 - \alpha_2] \end{aligned} \quad (6.93)$$

Come per i casi precedenti:

$$N_{siti, (n>\bar{n}=3)\rightarrow\bar{n}=3} = \alpha_3 \cdot \sum_{n=4}^{\infty} N_{totale,siti} \cdot F_n(p_1) \quad (6.94)$$

e si ricava  $\alpha_3$ :

$$\alpha_3 = \frac{F_3(p_2) - F_3(p_1) \cdot [1 - \alpha_1 - \alpha_2]}{\sum_{n=4}^{\infty} F_n(p_1)} \quad (6.95)$$

e così via fino a  $\bar{n} = 35$ :

$$\begin{aligned} N_{siti}(per \bar{n} = 35) &= N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}=35}(p_2) = \\ &= N_{siti, (n>\bar{n}=35)\rightarrow\bar{n}=35} + N_{siti,\bar{n}=35} - N_{siti, \bar{n}=35\rightarrow (n<\bar{n}=35)} \end{aligned} \quad (6.96)$$



$$N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}=35}(p_2) = N_{siti, (n>\bar{n}=35) \rightarrow \bar{n}=35} + \\ + N_{totale,siti} \cdot F_{35}(p_1) \cdot [1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 \dots \dots \dots, -\alpha_{34}] \quad (6.97)$$

$$N_{siti, (n>\bar{n}=35) \rightarrow \bar{n}=35} = \alpha_{35} \cdot \sum_{n=36}^{\infty} N_{totale,siti} \cdot F_n(p_1) = \\ = N_{totale,siti} \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\infty} F_n(p_1) - \sum_{n=1}^{35} F_n(p_1) \right] = \\ = N_{totale,siti} \cdot \left[ F(p_1) - \sum_{n=1}^{35} F_n(p_1) \right] \quad (6.98)$$

A questo punto per calcolare la popolazione di siti che appartengono ai cluster della sola fase liquida uso la seguente formula:

$$N_{totale,siti} \in \text{ai frammenti di } \bar{n} \text{ siti in fase liquida} = \\ = N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}}^L = N_{siti, (n>\bar{n}) \rightarrow \bar{n}}^L + N_{siti, \bar{n}}^L + N_{siti, \bar{n} \rightarrow (n<\bar{n})}^L = \\ = \alpha_{\bar{n}} \cdot N_{totale,siti} \cdot \sum_{n=\bar{n}+1}^{\infty} F_n^L(p_{old}) + \\ + N_{totale,siti} \cdot F_{\bar{n}}^L(p_{old}) \cdot \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\bar{n}-1} \alpha_n \right] \quad (6.99)$$

quindi semplificando il termine  $N_{totale,siti}$  dall'equazione, si ottiene:

$$F_{\bar{n}}^L = \alpha_{\bar{n}} \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\infty} F_n^L(p_{old}) - \sum_{n=1}^{\bar{n}-1} F_n^L(p_{old}) + F_{unfram}^L(p_{old}) \right] + \\ + F_{\bar{n}}^L(p_{old}) \cdot \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\bar{n}-1} \alpha_n \right] \quad (6.100)$$

Da cui è possibile ricavare  $\alpha_n$ :

$$\begin{aligned} \alpha_{\bar{n}} &= \frac{F_{\bar{n}}(p) - F_{\bar{n}}(p_{old}) \cdot \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\bar{n}-1} \alpha_n \right]}{\sum_{n=\bar{n}+1}^{\infty} F_n(p_{old}) + (1 - F(p_{old}))} = \\ &= \frac{F_{\bar{n}}(p) - F_{\bar{n}}(p_{old}) \cdot \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\bar{n}-1} \alpha_n \right]}{1 - \sum_{n=1}^{\bar{n}} F_n(p_{old})} \end{aligned} \quad (6.101)$$

La frazione dei siti con numero di cluster uguale o superiore a 36 è pari a:

$$F_{36}(p) = \sum_{n=36}^{\infty} F_n(p) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(p) - \sum_{n=1}^{35} F_n(p) = F(p) - \sum_{n=1}^{35} F_n(p) \quad (6.102)$$

$$\begin{aligned} F_{36}^L(p) &= \alpha_{36} \left( \sum_{n=37}^{\infty} F_n^L(p_{old}) \right) + F_{36}^L(p_{old}) \left[ 1 - \sum_{n=1}^{35} \alpha_n \right] = \\ &= \alpha_{36} \left( F^L(p_{old}) - \sum_{n=1}^{36} F_n^L(p_{old}) \right) + F_{36}^L(p_{old}) \left[ 1 - \sum_{n=1}^{35} \alpha_n \right] = \\ &= \alpha_{-36} \left( F(p_{old}) - \sum_{n=1}^{36} F_n^L(p_{old}) \right) + F_{36}^L(p_{old}) \left[ 1 - \sum_{n=1}^{35} \alpha_n \right] \end{aligned} \quad (6.103)$$

$$\alpha_{36} = \frac{F_{36}(p) - F_{36}(p_{old}) \left[ 1 - \sum_{n=1}^{35} \alpha_n \right]}{1 - F(p_{old})} \quad se \quad F(p_{old}) < 1 \quad (6.104)$$

$$\alpha_{36} = 0 \quad se \quad F(p_{old}) = 1 \quad (6.105)$$

$$f_{fin,36}^L(p) = \frac{m_a + m_b \frac{\xi}{p} + \frac{(\sigma-1)m_b\delta}{4(1-p)}}{m_a + m_b(1-c_0) \frac{\sigma+1}{2}} F_{36}^L(p) \quad (6.106)$$

Passo alle frazioni di massa:

$$f_{fin,\bar{n}}^L(p) = \frac{m_{cluster,\bar{n}}}{m_{siti,iniziali}} F_{\bar{n}}^L(p) = \frac{\bar{n} m_a + (\bar{n} - 1) m_b \frac{\xi}{p} + \frac{\tau m_b \delta}{4(1-p)} F_{\bar{n}}^L(p)}{m_a + m_b(1-c_0) \frac{\sigma+1}{2}} \frac{1}{n} \quad (6.107)$$

La variazione di gas è:

$$\Delta f_{gas}^L(p) = \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,n}^L(p_{old}) - \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,\bar{n}}^L(p_{old}) \quad (6.108)$$

La frazione di metaplast è:

$$f_{met}^L(p) = \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,\bar{n}}^L(p_{old}) \quad (6.109)$$

### 6.10.2 Cross-linking

L'equazione fondamentale è:

$$\frac{dm_{meta}}{dt} = -k_{cross} m_{meta} \quad (6.110)$$

$$char(t+dt) = char(t) - \Delta m_{meta} = char(t) + k_{cross} meta(t) dt \quad (6.111)$$

$$meta(t+dt) = meta(t) - k_{cross} m_{meta}(t) dt = (1 - k_{cross} dt) meta(t) \quad (6.112)$$

$$m_{meta}(t) = f_{met}^L|_p + f_{unfr} \quad (6.113)$$

$$f_{gas}|_p + f_{met}^L|_p + f_{tar}|_{p_{old}} = 1 - f_{unfr} \equiv F(p) \quad (6.114)$$

A questo punto aggiungo il cross-linking:

$$f_{char}|_p = f_{char}|_{p_{old}} + k_{cross} dt f_{met}^L|_p + f_{unfr}|_p \quad (6.115)$$

Scrivo il bilancio:

$$f_{gas}|_p + f_{met}^L|_{p_{C.L.}} + f_{tar}|_{p_{old}} + f_{char}|_p + f_{unfr_{C.L.}} = 1 \quad (6.116)$$

$f_{met}^L|_{p_{C.L.}}$ : è la frazione di metaplast liquido ha cui ho tolto il char formato per cross-linking.

$f_{unfr_{C.L.}}$ : è la frazione non frammentata ha cui ho tolto il char formato per cross-linking.

Infine calcolo la frazione di tar  $f_{tar}|_p$  per differenza:

$$f_{tar}|_p = 1 - f_{gas}|_p - f_{met}^L|_{p_{C.L.}} - f_{char}|_p - f_{unfr_{C.L.}} \quad (6.117)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} F_n^L(p_{old}) - \sum_{n=1}^{\tilde{n}} F_n^L(p_{old}) + F_{unfr}^L(p_{old}) \quad (6.118)$$

Numero di siti frammentati provenienti dalla parte non frammentata:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,n}^L(p) + f_{unfr}^L(p) &= \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,n}^L + (f_{unfr}^L(p_{old}) - \Delta F_{unfr}^L(p)) = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} f_{fin,n}^L(p) + f_{unfr}^L(p_{old}) \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n\right) \end{aligned} \quad (6.119)$$

### 6.10.3 Tar cracking secondario

Inoltre abbiamo aggiunto al codice un ulteriore stadio, il tar-cracking secondario. Non è altro che la reazione che porta ad ottenere gas dal tar che si forma in ogni time-step.

Questa reazione aumenta la sua importanza all'aumentare della temperatura, e risulta essere fondamentale nella pirolisi delle biomasse

Ora riportiamo lo schema che va ad inserirsi nello stadio successivo alla vaporizzazione del tar; una volta che il tar è vaporizzato e segue la reazione di tar-cracking, il rimanente non partecipa più alle reazioni di tar-cracking a time-step successivi.

Per il tar cracking si è assunta una cinetica del primo ordine, in cui il reagente è il tar formatosi al time step, e il prodotto è gas.

L'equazione fondamentale è:

$$\frac{dm_{tar}}{dt} = -k_{tc} \cdot m_{tar} \quad (6.120)$$

In cui  $k_{tc}$  è uguale a:

$$k_{tc} = A_{tc} \exp\left(-\frac{E_{tc}}{RT}\right) \quad (6.121)$$

Successivamente si va ad aggiornare la frazione in massa di tar e di gas.

# Capitolo 7

## Risultati ottenuti

### 7.1 Introduzione

Rivisitato il modello CPD, ci siamo soffermati sul modo con il quale potevamo ricavare i parametri strutturali e cinetici, e ci siamo resi conto che il modello è influenzato contemporaneamente da tutti i parametri, quindi una ricerca dei parametri presi singolarmente non è sembrata la maniera più consona, tanto da mettere in piedi un sistema di fitting che utilizza come input profili di temperatura e di concentrazione del CHL, li confrontava con i profili del CPD andando a minimizzare gli scostamenti, e fin quando siamo lontani da best fit esegue il calcolo iterativamente facendo variare i parametri. E' da puntualizzare che i parametri possono variare in un intervallo assegnato dall'esterno, tali intervalli sono stabiliti in modo tale che i parametri più rappresentativi si vestano bene alla molecola che si vuole andare pirolizzare.

Il lavoro si è organizzato andando a sviluppare i parametri strutturali e cinetici per i tre diversi componenti delle biomasse:

- Cellulosa;
- Emicellulosa;
- Lignina.

Su ognuno dei quali è stata condotta una prima analisi strutturale per trarne dei parametri che fossero ragionevoli, e successivamente siamo andati a cerca

il miglior best-fit, giungendo a dei buoni risultati.

Infine abbiamo validato il modello su due biomasse delle quali disponiamo di dati sperimentali da poter utilizzare per fare il confronto.

## 7.2 Cellulosa

La cellulosa è il componente più abbondante presente in una biomassa, ecco anche il motivo per cui è stata affrontata per prima.

Facendo attenzione alla sua struttura polimerica (Fig.7.1), come vista in precedenza, risulta essere una struttura lineare, con un limitato numero di ramificazioni, in cui l'unità monomerica caratteristica risulta essere il glucosio disidratato  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (Fig.7.2). Andando ad analizzare il monomero, si può trarre da questo delle indicazioni sui valori da assegnare ai parametri strutturali da utilizzare nel CPD.

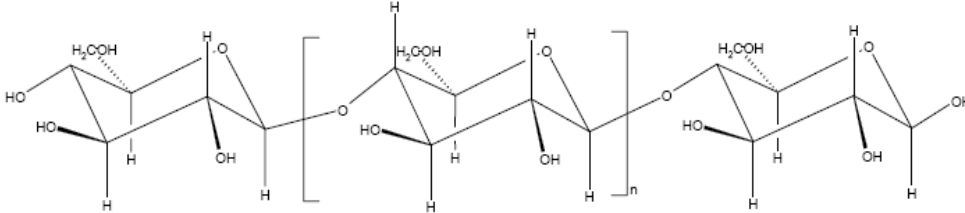


Figura 7.1: Struttura cellulosa.

E' possibile calcolare il peso molecolare dell'unità monomerica, che non è altro che il peso molecolare del glucosio, 180 u.m.a, a cui va tolto una molecola di acqua, e quindi possiamo arrivare a dire che il peso del cluster è  $M_{cl}=162$  u.m.a.

Questa ipotesi è sostenuta dal meccanismo di depolimerizzazione della cellulosa [33] (Fig.7.3), che porta al formarsi di levoglucosan con peso molecolare pari a quello del cluster; è auspicabile che dal polimero di partenza, si staccano le unità monomeriche per dare levoglucosan, secondo lo schema presentato.

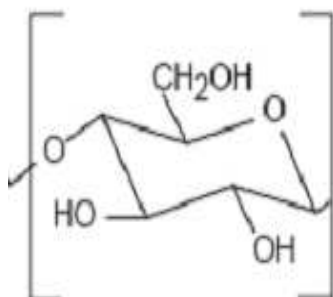


Figura 7.2: Unità monomerica della cellulosa.

Il parametro strutturale  $\sigma + 1$  rappresenta il numero di coordinazione delle unità monomeriche all'interno della struttura polimerica. Le molecole sono collegate tra loro mediante due ponti ad ossigeno, ad eccezione di alcuni casi in cui si può avere un legame tra il gruppo  $\text{CH}_2\text{OH}$ - e idrossile  $\text{OH}$ - dell'anello glucosio. Alla luce di quanto detto possiamo affermare che il numero di coordinazione dovrebbe essere prossimo a due.

Altro parametro fondamentale del CPD, su quale si basa tutta la teoria della percolazione, risulta essere il  $p_0$ , che non è altro che quel parametro che ci dà indicazioni sul grado di frammentazione della matrice (seconda la terminologia CPD), che nel nostro caso è costituita da una serie di catene polimeriche. La cellulosa è polimero a catena molto lunga, e quindi con un grado di frammentazione molto basso. In virtù di questo è possibile ipotizzare che il  $p_0$  possa essere assunto all'istante iniziale molto prossimo all'unità.

Il parametro strutturale  $c_0$ , è la frazione dei ponti char presenti all'istante iniziale; per la cellulosa vista la scarsa resa in char, è plausibile assumerlo pari a zero.

Rimane da trattare il parametro  $M_\delta$ , che indica il peso molecolare medio delle catene laterali; guardando la struttura si può notare che rimane difficile assegnare un valore reale a questo parametro, il peso che si ricava dal fit può essere legato ai prodotti ottenibili dalla rottura del levoglucosan, prima che questo evapori per dare tar.



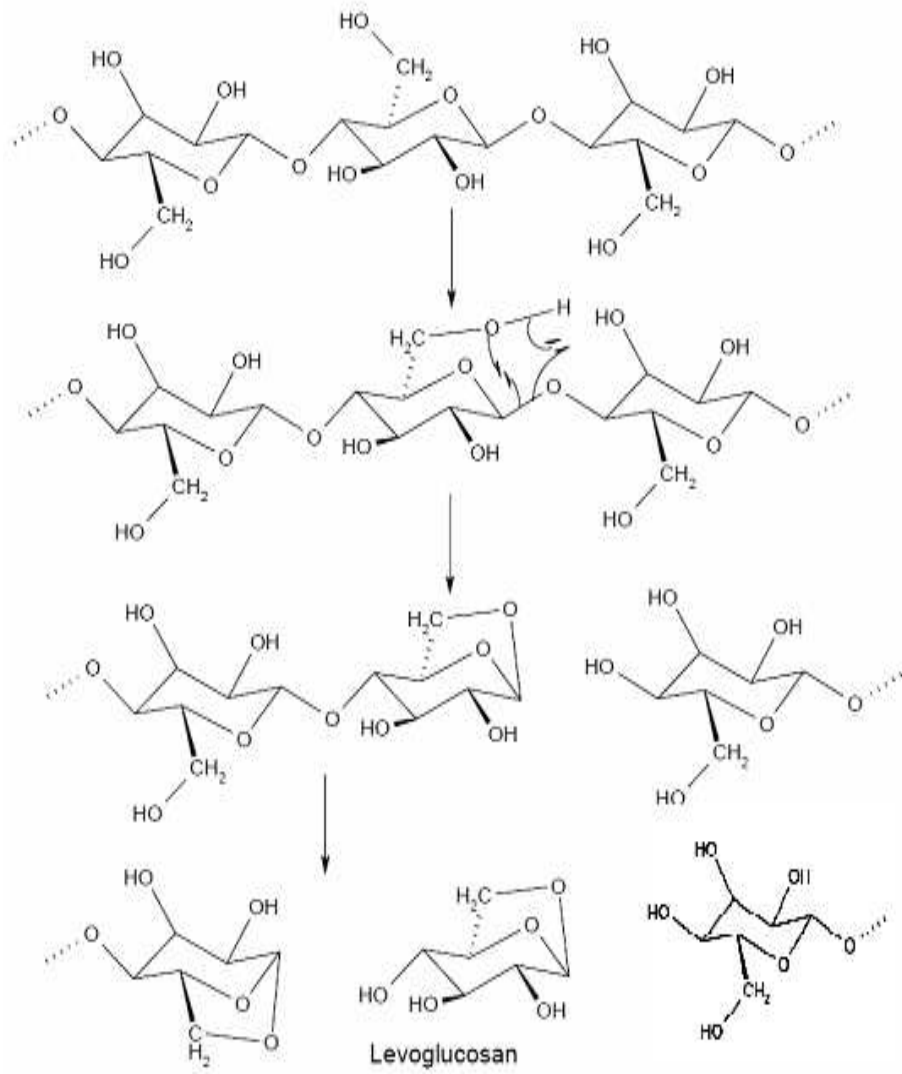


Figura 7.3: Meccanismo di depolimerizzazione della cellulosa.

Per i parametri cinetici, che rientrano tra i parametri di fitting, sono stati assunti dei valori di partenza coincidenti con quelli riportati da Bellan [26] e Bigini [3], in riferimento allo schema cinetico adottato (Fig.7.4)

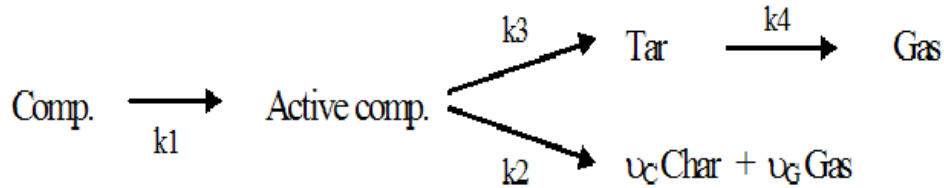


Figura 7.4: Schema cinetico Bellan, Biagini.

Se si osserva bene lo schema cinetico di Fig.7.4, risulta essere simile a quello utilizzato dal modello CPD, anche se esiste una differenza concettuale, il primo è riferito a delle specie chimiche, mentre lo schema cinetico del CPD fa riferimento ai legami chimici. La nostra supposizione però non è del tutto sbagliata se pensiamo che in una reazione chimica si ha la rottura e la formazione di legami chimici con assorbimento o rilascio di energia, che su scala molecolare può essere assegnata alle specie che dai reagenti passano ai prodotti.

In Tab.7.1 riportiamo i valori cinetici presi a riferimento per la cellulosa, che non sono altro che quelli presentati secondo lo schema proposto da Bellan.

| Componente | Reazione       | A [s <sup>-1</sup> ]  | E [kJ /mol] |
|------------|----------------|-----------------------|-------------|
| Cellulosa  | K <sub>1</sub> | 2.8*10 <sup>19</sup>  | 242.4       |
|            | K <sub>2</sub> | 1.3*10 <sup>10</sup>  | 150.5       |
|            | K <sub>3</sub> | 3.28*10 <sup>14</sup> | 196.5       |
| Tar        | K <sub>4</sub> | 2*10 <sup>6</sup>     | 112.0       |

Tabella 7.1: Dati cinetici secondo lo schema proposto da Bellan.

Aspetto importante da non trascurare, soprattutto nel caso delle biomasse, è lo stadio di distillazione (flash distillazione) in cui il metaplast liquido che si forma per deframmentazione dalla matrice polimerica, evapora per dare

vapore (tar). Nel caso del CPD applicato ai carboni, si utilizza un'equazione, che in funzione del peso molecolare dà la tensione di vapore; i parametri dell'equazione sono tre, ma valgono solo per i carboni o composti simili. E' ovvio che la cellulosa non è simile ai carboni, e i parametri applicati nel modello non sono accettabili; perciò per ottenere dei valori più attinenti alla struttura della cellulosa, questi sono stati inseriti nel fitting.

### 7.3 Risultati per la cellulosa

Ottenuti i profili di temperatura e di resa in tar, gas e char (ricavato per differenza rispetto a 1) dal CHL, in condizioni di flash pirolisi (14000K/s), e a tre differenti temperature di reattore, rispettivamente 773, 873 e 973 K; abbiamo utilizzato contemporaneamente questi dati all'interno del CPD alle tre temperature, in modo da ottenere dei parametri che sono validi su un intervallo di temperatura caratteristico della pirolisi.

I profili di temperatura ricavati dal CHL, descrivono il profilo di temperatura della particella, mentre i profili di concentrazione dei prodotti di pirolisi, tengono di conto anche della reazione secondaria di tar-cracking.

I risultati che sono riportati di seguito mostrano un buon accordo, con i profili del CHL; un buon punto di partenza da momento che il CHL è modello specifico per le biomasse, ed è stato ampiamente validato su una serie di dati sperimentali.

La Fig.7.5 mostra i risultati per la resa in tar, mentre la Fig.7.6 la resa in gas, su ogni figura sono riportati i profili per tre differenti temperature finali. Ci siamo soffermati nell'analizzare i parametri ottenuti per quanto riguarda la flash distillazione. Il levoglucosan risulta il componente presente in maggior quantità nel metaplast, tale affermazione è supportata da molti lavori sperimentali, da quali è stato possibile recuperare dati sulla tensione di vapore del levoglucosan [11], [34]. Questi dati sono stati confrontati con le tensioni di vapore ricavate dal modello, secondo i parametri ottenuti dal fit, ottenendo degli andamenti come riportati in Fig.7.7.

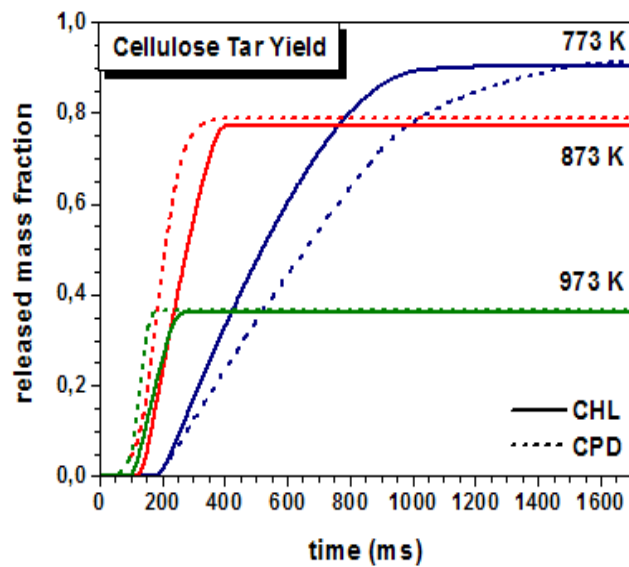


Figura 7.5: Rilascio di tar da cellulosa.

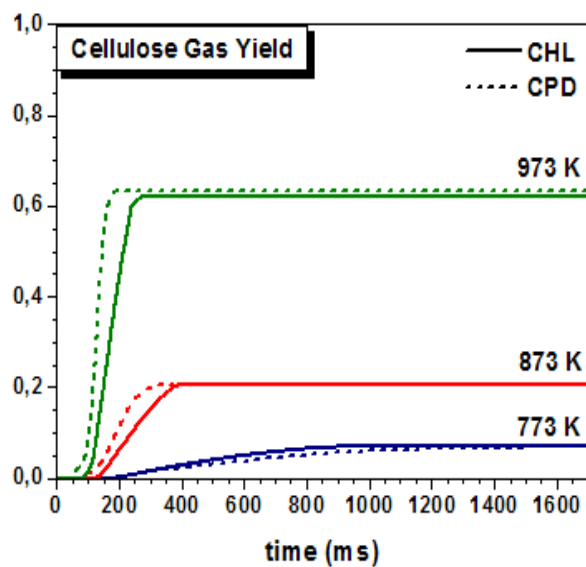


Figura 7.6: Rilascio di gas da cellulosa.

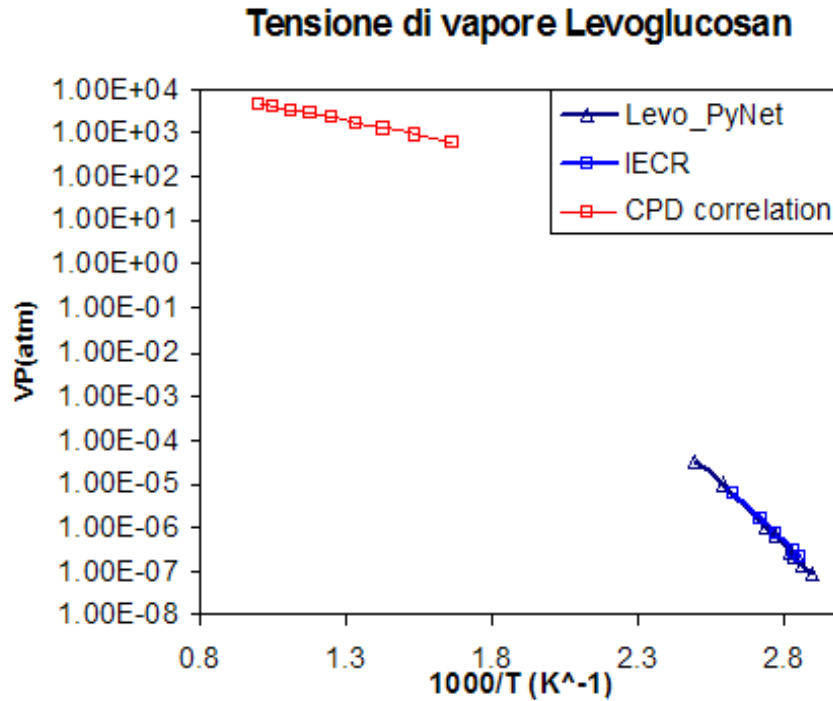


Figura 7.7: Confronto tra tensioni di vapore sperimentali, e quelle del CPD.

Analizzando gli andamenti, si nota che le tensioni di vapore predette dalla correlazione FGP risultano avere una pendenza meno marcata, rispetto a quelle ricavate sperimentalmente.

Questo però non ci dà indicazioni sulla bontà delle predizioni del modello, poiché le prove sperimentali risultano condotte a temperature inferiori a quelle utilizzate nel nostro lavoro; è possibile che l'andamento delle pressioni di vapore del componente più abbondante nel metaplast, il levoglucosan, possa assumere un andamento prossimo a quello rintracciato con la correlazione del modello CPD.

## 7.4 Emicellulosa

L'emicellulosa è una catena polimerica costituita da più monomeri, che possono essere a sei atomi di carbonio (Mannosio, Galattosio, e Glucosio) e a cinque atomi di carbonio (Xilosio e Arabinosio) (Tab.7.2).

| Costituenti più comuni per Emicellulosa | Formula chimica | Peso molecolare (u.m.a) |
|---|-----------------|-------------------------|
| Galattosio                              | $C_6H_{12}O_6$  | 180                     |
| Acido glucuronico                       | $C_6H_{10}O_7$  | 194                     |
| Glucosio                                | $C_6H_{12}O_6$  | 180                     |
| Arabinosio                              | $C_5H_{10}O_5$  | 150                     |
| Xilosio                                 | $C_5H_{10}O_5$  | 150                     |
| Fucose                                  | $C_6H_{12}O_5$  | 164                     |
| Rhamnose                                | $C_6H_{12}O_5$  | 164                     |
| Mannosio                                | $C_6H_{12}O_6$  | 180                     |

Tabella 7.2: Monomeri caratteristici dell'emicellulosa.

La struttura si presenta più ramificata rispetto alla cellulosa, anche se non è ben definita Fig.7.8.

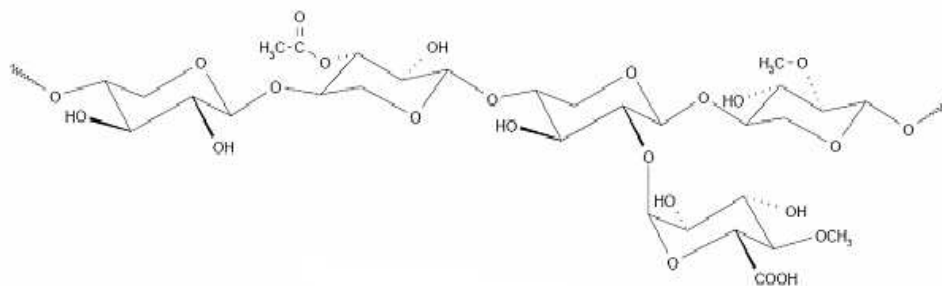


Figura 7.8: Struttura emicellulosa.

Nella cellulosa, la catena polimerica è costituita da una sola unità monomerica, mentre nell'emicellulosa abbiamo più monomeri contemporaneamente, cioè siamo di fronte ad un eteropolisaccaride.

Le catene dell'emicellulosa sono più corte rispetto a quelle della cellulosa, in quanto il numero di monomeri per questo polisaccaride risulta essere compreso tra 10 e 200.

La ramificazione più spinta porta sicuramente ad ipotizzare il valore di  $\sigma+1$  compreso tra due e tre, il numero più ristretto di monomeri coincide con un valore di  $p_0$  minore dell'unità, poiché maggiore risulta la frammentazione iniziale del reticolo polimerico.

Dalle prove di fitting è emerso che le ipotesi fatte risulta coerenti, alle quali vanno aggiunte delle considerazioni per quanto riguarda gli altri parametri ottenuti dal fitting.

Per quanto riguarda la massa del cluster abbiamo imposto  $M_{cl} = 173$ , che deriva dalla media pesata dei pesi molecolari dei monomeri diversi che tipicamente costituiscono l'eteropolimero.

Il parametro  $M_\delta$  nel caso dell'emicellulosa può corrispondere ad una effettiva presenza di catene laterali, ma non potendo stabilirne il peso con metodi analitici, lasciamo che venga determinato come parametro di fitting.

Il parametro che tiene conto della presenza di legami di tipo char,  $c_0$ , risulta con valori maggiori di zero, questo è plausibile, poiché i valori di char che si ottengono nel caso dell'emicellulosa sono più consistenti.

Per quanto riguarda i parametri della correlazione delle tensioni di vapore in funzione del peso molecolare, i valori per l'emicellulosa sono stati mantenuti invariati rispetto a quelli ricavati per la cellulosa. Questo perché in assenza di dati sperimentali è ragionevole ipotizzare che i frammenti che derivano dall'emicellulosa essendo anch'essi dei saccaridi, abbiano un comportamento simile durante la distillazione.

## 7.5 Risultati per l'emicellulosa

Come per la cellulosa, sono stati condotti calcoli a tre differenti temperature e con heating rate di 14000K/s. In Fig.7.9 presentiamo i risultati di best fitting ottenuti per il rilascio di tar da emicellulosa, mentre in Fig.7.10 il rilascio di gas.

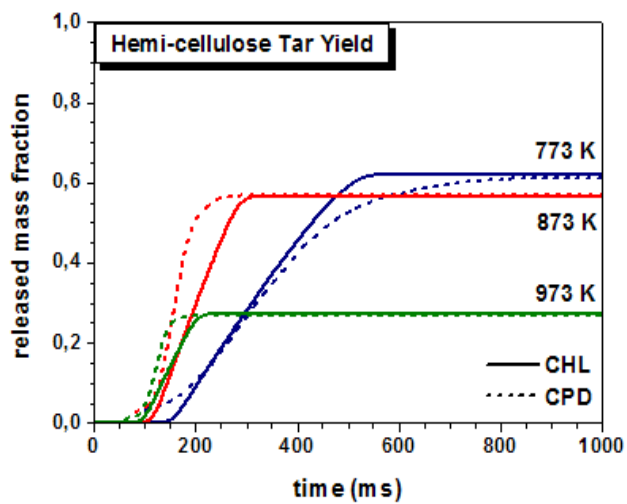


Figura 7.9: Rilascio di tar da emicellulosa.

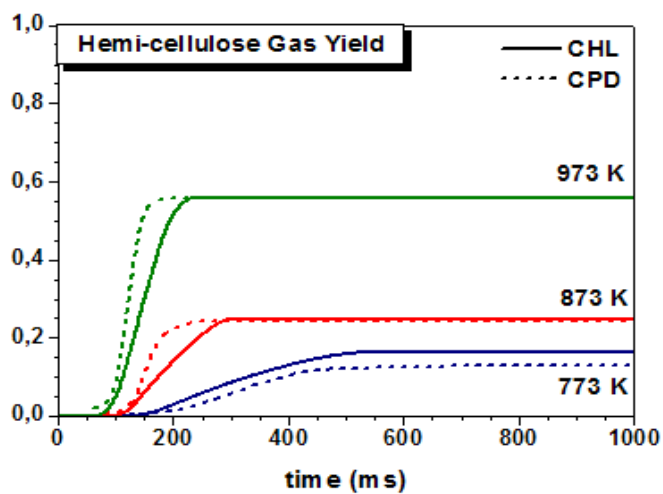


Figura 7.10: Rilascio di gas da emicellulosa.



## 7.6 Lignina

La lignina ha una struttura molecolare di tipo reticolare molto più simile ai carboni, le sue unità cluster caratteristiche sono l'alcool p-cumarilico, l'alcool sinapilico, e l'alcool coniferilico.

Nel nostro lavoro si sono considerati per questo componente dei parametri strutturali e cinetici, consolidati da lavori precedenti condotti da Pond et al [32]. Quindi per la lignina non sono state condotte prove di fitting, ma sono stati ritenuti buoni i parametri proposti da Pond.

## 7.7 Risultati parametrici

Dopo aver descritto i vari passaggi del lavoro eseguito per l'attribuzione di parametri coerenti con le strutture chimiche dei componenti testati, e aver riportato i risultati del fit, riportiamo in modo riassuntivo la serie dei parametri ricavati (Tab.7.3), dividendoli in:

- Parametri strutturali;
- Parametri cinetici;
- Parametri di flash distillazione;
- Parametri di tar-cracking;
- Parametri di crosslinking.

| Structural Parameters   | Cellulose | Hemicellulose | Lignin HW | Lignin SW |
|---|-----------|---------------|-----------|-----------|
| $M_{cl}$  | 162       | 173.45        | 207.5     | 186       |
| $M_{\delta}$  | 15.96     | 10.28         | 39        | 34        |
| $\sigma+1$  | 2.05      | 2.7           | 3.5       | 3.5       |
| $p_0$   | 0.9998    | 0.79          | 0.71      | 0.71      |
| $c_0$   | 0.0       | 0.267         | 0.1       | 0.1       |
| Vap. Press. Correlations<br>$P_i^v = \alpha \exp(-\beta MW_i^\gamma / T)$ |           |               |           |           |
| $\alpha(\text{atm})$  | 93718     | 93718         | 87058     | 87058     |
| $\beta(\text{g}^{-\gamma} \text{mole}^\gamma \text{K})$                   | 157.46    | 157.46        | 299       | 299       |
| $\gamma$  | 0.58      | 0.58          | 0.59      | 0.59      |
| Kinetic Parameters  |           |               |           |           |
| $A_b(\text{s}^{-1})$  | 2.14E+15  | 7.96E+14      | 2.60E+15  | 2.60E+15  |
| $E_b(\text{cal/mol})$   | 54069     | 47636         | 54000     | 54000     |
| $\sigma_b(\text{cal/mol})$  | 2662      | 1945          | 3972      | 3972      |
| $\rho(k_{\delta}/k_c)$  | 3.02      | 1.62          | 3.9       | 3.        |
| $E_c(\text{cal/mol})$   | 0.0       | 0.0           | 0.0       | 0.0       |
| $A_g(\text{s}^{-1})$  | 1.19E+08  | 1.69E+08      | 3.00E+15  | 3.00E+15  |
| $E_g(\text{cal/mol})$   | 26743     | 18467         | 6600      | 6600      |
| $\sigma_g(\text{cal/mol})$  | 879       | 1802          | 4776      | 4776      |
| Tar craking   |           |               |           |           |
| $A_{tc}(\text{s}^{-1})$   | 1.49E+06  | 1.49E+06      | 1.49E+06  | 1.49E+06  |
| $E_{tc}(\text{cal/mol})$  | 26169     | 26169         | 26169     | 26169     |
| Crosslinking  |           |               |           |           |
| $A_{cr}(\text{s}^{-1})$   | 3.00E+15  | 3.00E+15      | 3.00E+15  | 3.00E+15  |
| $E_{cr}(\text{cal/mol})$  | 65000     | 65000         | 55680     | 55680     |

Tabella 7.3: Parametri strutturali, cinetici, coefficienti di tensione di vapore, coefficienti cinetici di tar.craking e crosslinking, per i componenti principali delle biomasse.

## 7.8 Validazione con biomasse

Adesso abbiamo per i tre componenti principali delle biomasse i parametri per poter applicare il modello CPD. Proviamo a testare il modello sommando i tre componenti in maniera ponderata alla composizione della biomassa.

E' stato necessario apportare alcune modifiche al modello CPD, per poter considerare contemporaneamente i tre componenti chimici, e sommarne i profili in maniera ponderata, in modo da descrivere il rilascio di tar, gas e char, per la biomassa.

In letteratura è stato possibile reperire due lavori [31], [30], in cui si effettuano prove di flash pirolisi sulle biomasse, in un caso su Easter Maple Red, e nell'altro su Aspen-Poplar Wood.

Negli articoli non è stato riportata le composizioni chimica percentuale, che abbiamo supposto fosse uguale a quella comunemente rintracciabile in letteratura [35], ed è riportata in Tab.7.4. Le prove sperimentali rivelano che nel

|              | Easter Maple Red<br>(maf) | Aspen-Poplar Wood<br>(maf) |
|--------------|---------------------------|----------------------------|
| Cellulosa    | 44.7                      | 42.3                       |
| Emicellulosa | 23.7                      | 31.0                       |
| Lignina      | 24.0                      | 16.2                       |

Tabella 7.4: Composizione chimica biomasse.

caso del Maple Red il tempo di residenza della fase gas risulta essere pari a 0.5 sec, mentre per l' Aspen-Poplar Wood il tempo di residenza è di 0.44 sec. Inoltre sono state utilizzate dei diametri di particella di 0.12 mm per il Maple Red, e di 0.105 mm per l'Aspen-Poplar Wood.

Questi dati ci sono utili per poter far girare il modello CHL, dal quale si ricavano i profili di temperatura della particella durante il tempo di sperimentazione.

I dati di input, passati al CPD per mezzo del file *biocpd.inp*, sono:

- La composizione chimica della biomassa (percentuale di: cellulosa, emicellulosa, lignina);

- Il tempo di residenza della fase gas;
- Il profilo di temperatura della particella.

A questo punto siamo in grado di far girare il conto, e ottenere i risultati di pirolisi di Easter Maple Red (Fig.7.11) e di Aspen-Poplar Wood (Fig.7.12).

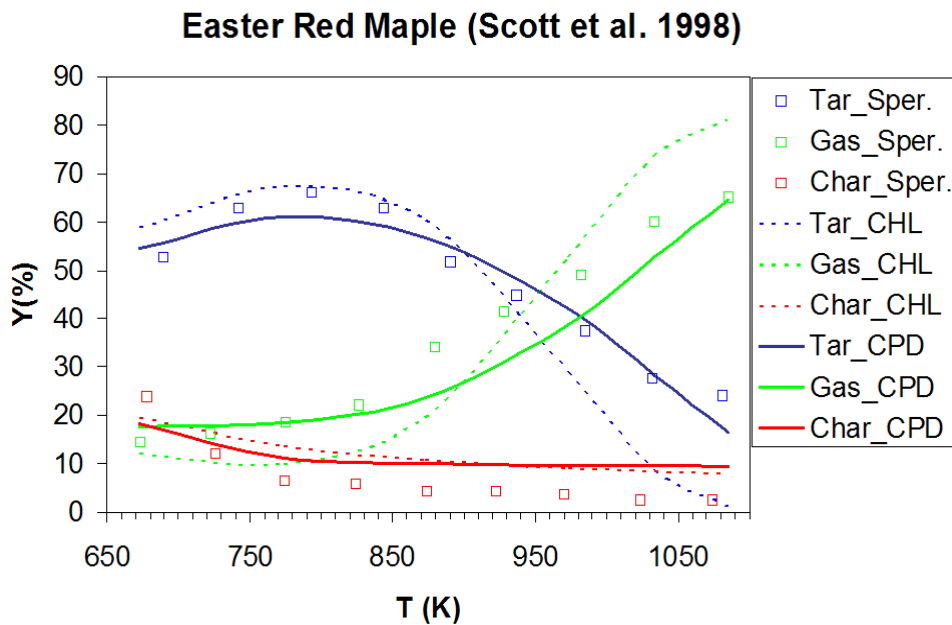


Figura 7.11: Pirolisi di Easter Maple Red a diverse temperature di reattore.

## 7.9 Conclusioni

Possiamo ritenere che i parametri (strutturali, cinetici, e di tensione di vapore) accordati per i tre componenti principali delle biomasse sono fondati, in quanto basati su considerazioni di tipo teorico, e dal confronto con dati di tipo sperimentale, e ottenuti mediante un codice di calcolo (CHL) validato su una serie molto ampia di biomasse lignocellulosiche.

Alla luce dei risultati ottenuti nella validazione, possiamo affermare che i

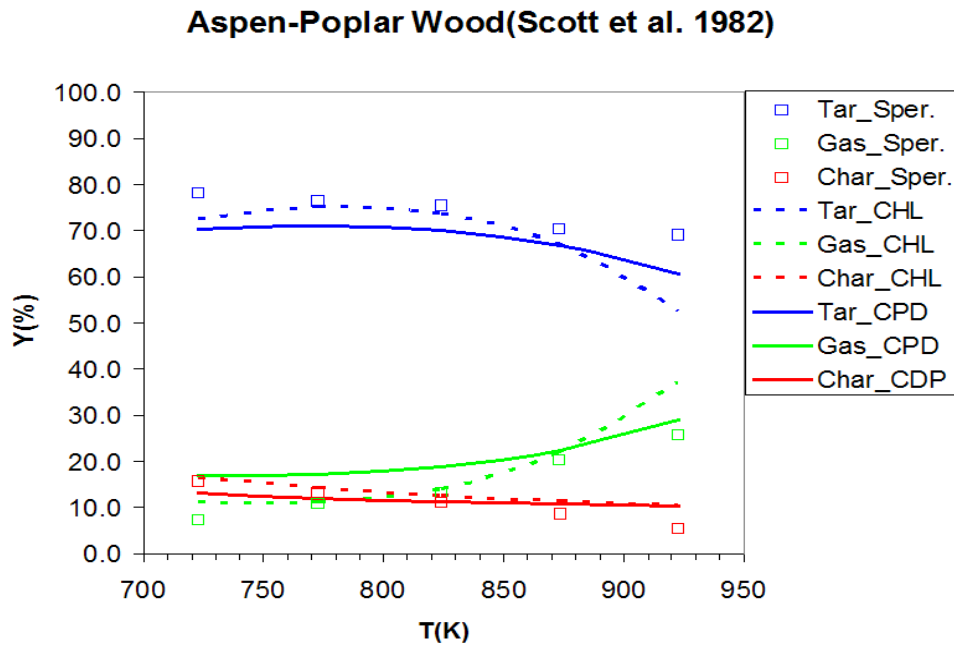


Figura 7.12: Pirolisi di Aspen-Poplar Wood a diverse temperature di reattore.

prodotti di pirolisi predetti dal modello si accordano ragionevolmente con i dati sperimentali, inoltre alle alte temperature le previsioni del bio-CPD sono risultate anche migliori del CHL, proprio perchè la reazione secondaria fa sentire il suo effetto all'aumentare della temperatura.

E' auspicabile una validazione su numero più ampio di dati sperimentali qualora siano disponibili.

# Capitolo 8

## Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro di tesi è stato lo sviluppo di un modello generale di pirolisi per le biomasse in condizioni di interesse industriale, adatto ad essere implementato in RNA.

Sulla base dei risultati raggiunti con il seguente lavoro, si può concludere che:

1. E' stato adottato come modello il CPD, già incluso in RNA, per descrivere la pirolisi dei carboni.
2. Il modello CPD è stato modificato per descrivere la pirolisi delle biomasse. Dai primi calcoli applicativi del modello "originario" sulle biomasse, si è riscontrato che questo trovava difficoltà nel descrivere tipi di reticolo diversi da quelli dei carboni, tanto che talvolta si presentavano delle incoerenze sui bilanci di massa. A tal fine è stato introdotto uno schema originale di bilancio di popolazione tra i frammenti polimerici che ha richiesto una modifica sostanziale del ciclo di calcolo e la riscrittura del codice FORTRAN.
3. Per la nuova versione del modello (bio-CPD) sono stati accordati i parametri del modello (strutturali, cinetici, e di tensione di vapore) per singoli componenti delle biomasse (cellulosa, emicellulosa, lignina), utilizzando considerazioni di tipo teorico, dati sperimentali, e dati prodotti da un codice di calcolo (CHL) validato sulle biomasse.
4. E' stata aggiunta una reazione secondaria di tar-craking, nel ciclo di

calcolo, per migliorare la situazione soprattutto per le alte temperature, poiché all'aumentare della temperatura il tar si rompe per dare gas. Si propongono sviluppi futuri per quanto riguarda questo aspetto, con l'obiettivo di approfondire le reazioni secondarie di tar-cracking nel dettaglio.

5. E' stato possibile validare il modello su alcuni dati di pirolisi di biomasse reali, di cui era nota la composizione in termini di: cellulosa, emicellulosa, e lignina. I risultati sono stati buoni dal punto di vista quantitativo e qualitativo, e si è registrato che alle alte temperature il bio-CPD si accorda meglio con i dati sperimentali, rispetto al CHL. Per sviluppi futuri si potrebbe estendere l'analisi su altri tipi di biomassa, con composizioni differenti da quelle prese in considerazione, e si potrebbe analizzare gli effetti della granulometria di particella e della velocità di riscaldamento sulle rese di pirolisi.
6. Occorre prestare più attenzione alla parte che riguarda la flash distillazione per biomasse, poiché i coefficienti di correlazione ottenuti dal fit, necessitano di un'ulteriore investigazione dal punto di vista sperimentale, considerando delle temperature coerenti con le condizioni industriali di pirolisi, i dati che siamo riusciti a rintracciare sono riferiti a temperature assai più basse.
7. Infine come sviluppo futuro rimane da integrare il modello bio-CPD in RNA, per poter arrivare a descrivere la combustione di biomasse e/o di blending di biomasse e carboni.

# Bibliografia

- [1] Falcitelli M., Consani G., Malloggi S., Rossi N., and Tognotti L. Characteristics of a two phase cstr solver for modelling pulverised coal flames. 21-24 June 2005.
- [2] Thomas H. Fletcher and Alan R. Kerstein. A chemical percolation model for devolatilization: summary. Technical report, Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, 1992.
- [3] Biagini E. *Energy and material recovery by thermal treatments of biomass and wastes (co-combustion, pyrolysis and gasification)*. PhD thesis, Chemical Engineering - University of Pisa - Italy, 2003.
- [4] Carlo Manna. Le fonti rinnovabili 2005, lo sviluppo delle rinnovabili in italia tra necessità, e opportunità. Technical report, ENEA, 2005.
- [5] Ayhan Demirbas. Potential applications of renewable energy sources and biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31:171–192, 2005.
- [6] Carlo Sanfiorenzo. *Analisi termo-fluidodinamica di un sistema di accumolo termico a sali fusi per produzione di energia elettrica da energia solare*. PhD thesis, Università degli studi di Pisa, Dip.Ing. Chimica, A.A 2004/2005.
- [7] Adriano Sofo. *La sintesi dei carboidrati nelle piante*. PhD thesis, Corso di laurea di Biotecnologie Vegetali. Presentazione.



- 
- [8] Peter McKendry. Energy production from biomass( part1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83:37–46, 2002.
- [9] Peter McKendry. Energy production from biomass( part2): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83:47–54, 2002.
- [10] Sheng C. and Azevedo J.L.T. Percolation devolatilization model( CPD) from coal to lignin pyrolysis. *Eleventh International Conference on Coal Science*, 2001.
- [11] I. Milosavljevic, V. Oja, and E. Suuberg. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(3):653–662, 1996.
- [12] Antal M.J.Jr., Varhegyi G., and Jakab E. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 37:1267–1275, 1998.
- [13] Piskorz J., Radlein D., and Scott D. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 9(2):121–137, 1986.
- [14] Caballero J.A., Font R., Marcilla A., and Conesa J.A. New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials. *Journal of applied polymer science*, 34(3):806–812, 1995.
- [15] Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., and Kellogg D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62:331–349, 2002.
- [16] Banyasz J.L., Li S., Lyons-Hart J., and Shafer K.H. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. *Fuel*, 80:1757–1763, 2001.
- [17] Curtis L.J. and Miller D.J. Transport model with radiative heat transfer for rapid cellulose pyrolysis. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 27(10):1775–1783, 1988.
- [18] Di Blasi C. Influences of physical properties on biomass devolatilization characteristics. *Fuel*, 76(10):957–964, 1997.

- [19] Liang X.H. and Kozinski J.A. Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in thermogravimetric systems. *Fuel*, 79:1477–1486, 2000.
- [20] Chen Y., Charpenay S., Jensen A., and Wójtowicz M. A. Modeling of biomass pyrolysis kinetics. *Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion - The Combustion Institute.*, pages 1327–1334, 1998.
- [21] Biagini E., Lippi F., Petarca L., and Tognotti L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel*, 81(8):1041–1050, 2002.
- [22] Cozzani V., Petarca L., and Tognotti L. Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach. *Fuel*, pages 903–912, 1995.
- [23] Raveendran K., Ganesh A., and Khilar K.C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74(12):1812–1822, 1995.
- [24] Antal M.J.Jr. and Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 34(3):703–717, 1995.
- [25] Bradbury A.G.W., Sakai Y., and Shafizadeh F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 23:3271–3280, 1979.
- [26] J.Bellan and R.S.Miller. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. Technical report, Jet Propulsion Laboratory, California institute of Technology, Pasadena, June 14 1996.
- [27] Rath J. and Staudinger G. Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood. *Fuel*, 80:1379–1389, 2001.
- [28] Di Blasi C. Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. *Chemical Engineering Science*, 51(7):1121–1132, 1996.

- [29] Agarwal P.K. Transport phenomena in multi-particle systems - iv. heat transfer to a large freely moving particle in gas fluidized bed of smaller particles. *Chemical Engineering Science*, 46(4):1115–1127, 1991.
- [30] D.S.Scott and J.Piskorz. The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. *The canadian journal of chemical engineering*, 60:666–674, 1982.
- [31] D.S.Scott, J.Piskorz, M. Bergougnou, R. Graham, and R. P. Overend. The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 27:8–15, 1988.
- [32] Pond H. R., T. H. Fletcher, and L. L. Baxter. Prediction of tar and light gas during pyrolysis of black liquor and biomass. Technical report, the 3rd Annual Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Chicago, IL, March 16-19 2003.
- [33] L.C.Reichenbach de Sousa. *Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and other Wastes in a fluidised bed reactor*. PhD thesis, Dipl Chem.-Ing. ETH, Brazil and Portugal, October 27 1996.
- [34] Conference and Meeting Reports. *Advancing pyrolysis technology*, 1998.
- [35] D.S.Scott, J.Piskorz, and D.Radlein. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 24:581–588, 1985.