

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

**Corso di Dottorato in Ingegneria Chimica e dei
Materiali**

SCUOLA DI DOTTORATO "PITAGORA"

Tesi

**PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA
MEDIANTE GASSIFICAZIONE DI
BIOMASSE CON TECNOLOGIA AD
ELEVATA EFFICIENZA E RIDOTTO
IMPATTO AMBIENTALE**

Settore Scientifico Disciplinare: **ING-IND/27**



A.A. 2011-2012

INDICE

INTRODUZIONE	6
CAPITOLO 1	17
Potenziale energetico nazionale delle biomasse	17
1.1 Definizione di biomassa	23
1.2 Tipologie di biomasse.....	27
1.2.1 Biomassa derivante da residui organici	28
1.2.2 Biomasse di origine forestale	29
1.2.3 Biomasse di origine agro-industriale.....	33
1.2.4 Biomasse derivanti da rifiuti solidi urbani .	40
1.2.5 Biomassa derivante da colture dedicate	44
CAPITOLO 2	48
Utilizzo nazionale delle biomasse a scopo energetico	48
2.1 La situazione energetica italiana	48
CAPITOLO 3	55
Tecnologie di utilizzo delle biomasse a scopo energetico	55
3.1 Generalità sull'utilizzo delle biomasse ai fini energetici	55
3.2 Principali metodologie per l'utilizzo energetico della biomasse	58
3.2.1 I processi biochimici.....	59
3.2.1.1 La digestione anaerobica	60
3.2.1.2 La digestione aerobica.....	60
3.2.1.3 L'idrolisi	61
3.2.1.4 La biofotolisi	61
3.2.1.5 La produzione di oli e di biodiesel	61
3.2.2 I processi termochimici	62
3.2.2.1 La combustione diretta	64
3.2.2.2. La pirolisi.....	67
3.2.2.3 La gassificazione	71
3.2.2.4 Il processo di gassificazione.....	76
CAPITOLO 4	92
Tecnologie di Gassificazione della biomassa: Stato dell'arte	92
4.1 Introduzione.....	92

4.2 Classificazione in base ai parametri tecnici di funzionamento	93
4.2.1 Gassificatori a letto fisso	94
4.2.2 Gassificatori a letto fluido	97
4.2.3 Vantaggi e Svantaggi tra le tecnologie a letto fisso rispetto ai letti fluidizzati	100
4.3 Classificazione in base al tipo di applicazione ...	101
4.4 Impianti per la sola generazione di calore	102
4.5 Impianti per la co-combustione	103
4.6 Impianti IGCC	104
4.7 Impianti CFB accoppiati a motori a gas	105
4.8 Attuali linee di ricerca	106
CAPITOLO 5	110
L'impianto Joule con Tecnologia Fast Internally Circulating Fluidized Bed FICFB: Esperienze Sperimentali	110
5.1 Generalità	110
5.2 Caratteristiche del gas Prodotto	117
5.3 Sezione di clean-up e di compressione syngas ...	120
5.4 Problematiche di esercizio	123
5.4.1 Bilancio di energia sul reattore	125
5.4.2 Stima della capacità termica e delle dispersioni del reattore	128
5.4.3 Analisi della situazione attuale	132
5.4.4 Soluzioni proposte	133
5.4.5 Effetto della potenza ausiliaria	135
5.4.6 Analisi di stress termo meccanico impianto Joule - Sezione di Ricircolo	142
CAPITOLO 6	151
Simulazione numerica del processo di gassificazione a vapore con tecnologia FICFB	151
6.1 Modello Termodinamico	151
6.2 Biomassa modello	153
6.3 Descrizione Modello	155
6.3.1 Fase di Pirolisi	159
6.3.2 Scelta e specifiche del reattore	162
6.3.4 Fase di Gassificazione	163
6.3.5 Fase di Combustione	173

6.3.6 Scelta del reattore	173	
6.3.7 Specifiche del reattore	174	
6.3.8 Reattore di Shift.....	175	
6.4 Risultati e discussione	177	
CAPITOLO 7		183
Simulazione di una cella a carbonati fusi alimentata da syngas prodotto dal processo di gassificazione a vapore		183
7.1 Descrizione del sistema	183	
7.2 Descrizione dell'impianto MCFC	185	
7.3 Modello dell'impianto MCFC.....	187	
7.3.1 Modulo di cella MCFC.....	189	
7.3.2 Umidificazione del gas	192	
7.3.3 Combustore catalitico.....	195	
7.3.4 Scambiatore di calore a piastre.....	198	
7.3.5 Scambiatore ad acqua.....	200	
7.3.6 Soffiante di ricircolo.....	201	
7.3.7 Linea di alimentazione catodica	201	
7.3.8 Linea di alimentazione anodica.....	203	
7.4 Consumi teorici di combustibile nella cella	204	
7.5 Simulazioni con biogas da prove sperimentali del gassificatore a vapore a doppio letto fluido.....	211	
7.6 Analisi di sensibilità	215	
7.7 Possibili sviluppi del modello	222	
CAPITOLO 8		223
Analisi del rischio esplosione		223
8.1 Scopo dell'analisi	223	
8.2 Riferimenti legislativi e normativi.....	225	
8.2.1 Corpo legislativo	226	
8.2.2 Corpo normativo.....	229	
8.3 Classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione	231	
8.3.1 Obiettivi della classificazione.....	233	
8.3.2 Fattori della classificazione	233	
8.3.3 Procedimento per la classificazione dei luoghi	236	
8.3.4 Sostanze infiammabili	238	
8.4 Analisi delle sostanze infiammabili presenti nell'impianto.....	239	

CAPITOLO 9	281
Analisi tecnico-economica per l'integrazione dell'impianto di gassificazione con la cella a combustibile a carbonati fusi da 125kWe	281
9.1 Piattaforma Tecnologica di Gassificazione ENEA	286
9.2 Cella a Combustibile a Carbonati Fusi presente in ENEA	290
9.3 impianto Integrato Gassificatore di Biomassa/Cella a Combustibile a Carbonati Fusi da 125kWe ENEA	294
9.4 Metodologia per la valutazione Tecnico/Economica dell'impianto integrato	297
9.4.1 Analisi energetica dell'impianto integrato	297
9.4.2 Analisi dei costi di gassificazione accoppiato alla MCFC	301
CAPITOLO 10	310
Conclusioni	310
Bibliografia	317
Siti Consultati	339
Appendice: Produzioni Scientifiche e atti di congresso	340
Attività di correlatore tesi di Laurea	343
Riassunto	344
Summary	354

INTRODUZIONE

Attualmente nel nostro Paese lo sfruttamento delle biomasse ai fini della generazione di energia elettrica è molto limitato: dalle statistiche sulle fonti rinnovabili del GSE (Gestore Servizi Elettrici) relative all'anno 2009 risulta infatti installata una potenza elettrica derivante da biomasse di circa 2 GW con una produzione di energia annua intorno ai 7.631 GWh, pari a meno del 8% della produzione nazionale complessiva di energia da fonti rinnovabili[1]. La tecnologia di conversione energetica di gran lunga predominante è la combustione. In particolare, la quasi totalità degli impianti operanti si basa sul ciclo Rankine a vapore associato a caldaie a griglia mobile. Si tratta di un processo semplice e consolidato, caratterizzato tuttavia da un rendimento di conversione piuttosto basso. In effetti, il rapporto tra l'energia elettrica prodotta e quella immessa nel processo sotto forma di biomassa non supera il 25% per impianti di potenza significativa (nel caso delle biomasse si considerano tali valori a partire da 10 MW), riducendosi drasticamente per sistemi di taglia più piccola. D'altro canto, al crescere della potenza

l'approvvigionamento e lo stoccaggio della materia prima diventano progressivamente più complessi, dato che, con i predetti valori del rendimento, occorrono in media 1-1,5 kg di biomassa per ogni kWh di energia elettrica prodotto. Di conseguenza, eccetto che in contesti particolarmente favorevoli, conviene limitare il più possibile la potenza degli impianti di generazione elettrica da biomasse, tenendo presente che già per valori prossimi ai 10 MW, la logistica della materia prima può risultare molto onerosa.

Diversamente, la gassificazione è una tecnologia che presenta grosse potenzialità in termini di efficienza di conversione delle biomasse in energia elettrica. Infatti, la trasformazione del combustibile solido di partenza in uno gassoso, ne rende possibile la valorizzazione in un sistema ad alto rendimento, consentendo il raggiungimento di rese globali di conversione molto più elevate[2] (in linea di principio prossime al 40%). Oggi, per questo tipo di applicazioni, le maggiori aspettative vengono riposte nello sviluppo di sistemi cosiddetti Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) ottenuti dall'abbinamento di un gassificatore a letto fluido, in cui preferibilmente verrà utilizzato ossigeno e/o vapore quale agente di gassificazione, con un ciclo combinato gas-vapore. Tuttavia, la fattibilità tecnica ed economica di questi sistemi richiede l'installazione di potenze significative (a partire dai

20 MW). Pertanto, anche nell'ipotesi di un'evoluzione favorevole della tecnologia, permarranno i problemi cui si è accennato in precedenza, connessi con il reperimento, il trasporto e lo stoccaggio degli ingenti quantitativi di biomassa richiesti. D'altra parte, lo sviluppo di tecnologie di gassificazione avanzate, quali appunto quelle a vapore oppure ossigeno/vapore, consente di ottenere un gas con un contenuto di idrogeno relativamente elevato, dal 30 fino ad oltre il 45% in volume. Esse pertanto risultano pienamente rispondenti al crescente interesse riguardo la possibilità di produrre idrogeno, che secondo molti esperti sarà il vettore energetico del futuro, da fonti rinnovabili ed, in particolare, da biomasse.

Come è noto, l'idrogeno può essere utilizzato per la generazione elettrica attraverso l'alimentazione di celle a combustibile. A tale riguardo, nel presente lavoro, viene esaminata la possibilità di accoppiamento diretto tra gassificatore a vapore e cella a combustibile[3,4], che consentirebbe di evitare complessi e costosi sistemi di trattamento e stoccaggio del gas prodotto. Inoltre, un impianto integrato gassificatore/cella a combustibile, oltre ai benefici di natura ambientale, offre in linea di massima un rendimento complessivo almeno uguale a quello che si ottiene con il ciclo combinato, ma, grazie alla struttura modulare del dispositivo di conversione, tale rendimento è

praticamente indipendente dalle dimensioni dell'impianto. Questa tecnologia, quindi, è particolarmente adatta alla generazione distribuita, che costituisce il campo di applicazione più promettente per l'utilizzo energetico delle biomasse e ne promuove lo sfruttamento sostenibile. Infatti, impianti da poche centinaia di kW da un lato presentano minori criticità nell'approvvigionamento e gestione della materia prima e, dall'altro, avendo un impatto più contenuto sul territorio, possono risultare maggiormente accettabili per le comunità locali.

Tra le diverse tipologie disponibili ad un adeguato livello di maturità tecnologica, la cella a combustibile a carbonati fusi è quella che meglio si presta ad essere alimentata con il gas prodotto dal processo di gassificazione[5]. Essa, infatti, accetta come combustibile anche il monossido di carbonio, presente in alta percentuale in tale gas, e rende, quindi, non necessario l'inserimento di un'unità di separazione dell'idrogeno o di reforming intermedio, che complicherebbe ulteriormente la struttura dell'impianto. Proprio la complessità di progettazione, realizzazione e gestione, costituisce uno degli aspetti più critici di un sistema integrato gassificatore/cella a carbonati fusi. In effetti, alle problematiche specifiche delle singole tecnologie coinvolte, ancora in fase evolutiva, si aggiungono quelle derivanti dal loro abbinamento[6,7].

Nello specifico, il presente lavoro si propone di analizzare alcuni aspetti critici dell'integrazione tra un impianto di gassificazione a vapore a doppio letto fluido e una cella a combustibile a carbonati fusi, quali:

- i. le condizioni atte a rendere il gas prodotto dal processo di gassificazione effettivamente utilizzabile come combustibile per la cella;
- ii. la definizione dei componenti ausiliari necessari per l'abbinamento gassificatore/cella ed il loro impatto sui consumi energetici complessivi del sistema;
- iii. l'effetto sulle prestazioni della cella del tipo di combustibile considerato (vale a dire il gas prodotto dal processo di gassificazione), il quale oltre a monossido di carbonio e idrogeno, accettati dalla cella, contiene una larga percentuale di sostanze per essa inerti, quali, in particolare, anidride carbonica, metano e azoto.

L'intero lavoro di tesi si articola in nove capitoli, sintetizzati brevemente qui di seguito.

Nel primo capitolo saranno descritti i principali risultati ottenuti dal censimento nazionale delle biomasse condotto nell'ambito del progetto CERSE per la realizzazione

dell'Atlante Nazionale delle Biomasse, con l'obiettivo di utilizzare un sistema informativo territoriale consultabile in modalità WEB-GIS.

Il sistema contiene le informazioni sulle potenzialità della biomassa residuale agricola e forestale, il biogas potenzialmente ottenibile dalla fermentazione anaerobica di reflui di allevamento, gli scarti di macellazione, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, la produttività delle colture energetiche erbacee. Vengono quindi elencate le diverse tipologie di biomasse utilizzabili ai fini energetici e le relative potenzialità e distribuzioni a livello nazionale.

Nel secondo capitolo viene valutato l'effettivo utilizzo degli impianti a Fonti Energetiche Rinnovabili (FER) e a biomasse attualmente esistenti in Italia ed il relativo trend annuo di utilizzo. Sono descritte le principali tecnologie per l'utilizzo energetico delle biomasse, approfondendo quelle che rivestono maggiore interesse ai fini del presente studio ovvero i processi termochimici.

Particolare spazio viene dedicato nel terzo capitolo alle varie tecnologie utilizzabili, caratterizzate da un grado di complessità, ma anche da potenzialità molto differenziate. A tale riguardo, le tecnologie più comuni vengono classificate sia in base alle modalità di funzionamento del reattore (letto fisso, letto fluido, etc.) sia in base al tipo di applicazione per la quale esse risultano maggiormente

indicate. Infine, viene esaminata la diffusione di questo tipo di processo di conversione energetica delle biomasse in Italia, anche attraverso la descrizione dei principali impianti esistenti, e vengono discusse le principali linee di ricerca attuali, mentre nel quarto capitolo si darà particolare enfasi alla tecnologia di gassificazione delle biomasse; in particolar modo, nel quinto capitolo sarà trattata la tecnologia di gassificazione a vapore a doppio letto fluido, che è l'argomento specifico del presente lavoro. Viene, in particolare, analizzato il processo di gassificazione denominato FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed), messo a punto dalla TUV (Università Tecnica di Vienna), su cui si basa l'impianto di gassificazione di biomasse da 500 kW termici operante nel Centro Ricerche ENEA di Trisaia, attualmente interessato dal progetto di integrazione con una cella a combustibile a carbonati fusi da 125 kW prodotta dalla Ansaldo Fuel Cells. Di tale impianto viene fornita un'analisi dettagliata, focalizzando l'attenzione sulle caratteristiche del gas prodotto, che costituirà il combustibile per la cella a carbonati fusi, e sul sistema per la sua purificazione di cui al momento è dotato l'impianto.

Inoltre, viene posto l'accento sui benefici di natura tecnica ed ambientale che giustificano il crescente interesse nei confronti di questi sistemi di conversione energetica.

Dalle considerazioni sviluppate emergono quindi chiaramente le potenzialità offerte da un'unione sinergica dei vantaggi della tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi, contraddistinta da un'efficienza elevata e da emissioni inquinanti praticamente nulle, e della tecnologia della gassificazione a vapore di biomasse che consente di produrre il gas combustibile da fonte rinnovabile.

Il sesto capitolo è relativo alla simulazione numerica con il modello sviluppato per il gassificatore a vapore avente tecnologia Fast Internally Circulating Fluidized Bed. In via preliminare la modellazione riguarda i soli aspetti di natura termodinamica e la parte del processo inerente le reazioni omogenee ed eterogenee char-gas e gas-gas, che avvengono nella zona di riduzione del gassificatore, tra i prodotti del cracking primario della biomassa ed il vapore.

Un'analisi più approfondita del funzionamento di una cella a combustibile a carbonati fusi, viene fatta nel settimo capitolo, dove vengono valutati diversi aspetti riguardanti le problematiche che si potrebbero verificare nell'utilizzo come combustibile di un gas di sintesi da biomasse. In particolare vengono discussi gli effetti sulle prestazioni e sulla durata della cella causati dalla presenza di eventuali contaminanti nel combustibile; vengono inoltre fissati valori preliminari per le concentrazioni massime di acido solfidrico, acido cloridrico, ammoniaca, etc.. In effetti

l'esigenza di realizzare una purificazione molto spinta del gas prodotto dal processo di gassificazione costituisce uno degli aspetti più critici dell'integrazione gassificatore/cella a carbonati fusi, tenendo conto della già limitata vita di quest'ultima, anche nel caso in cui venga alimentata da idrogeno puro. Verrà infine sviluppato un modello semplificato per la simulazione del funzionamento della cella a combustibile a carbonati fusi, mediante il codice commerciale ChemCAD. Lo strumento software predisposto consente, in particolare, di calcolare alcuni parametri caratteristici, quali l'efficienza elettrica di cella ed il coefficiente di utilizzazione del combustibile al variare delle caratteristiche della corrente gassosa di alimentazione anodica. Utilizzando come dati di ingresso i valori sperimentali delle caratteristiche del gas prodotto dall'impianto a doppio letto fluido dell'ENEA, disponibili presso il Centro Ricerche di Trisaia, il modello di simulazione consente di stimare il decadimento delle prestazioni della cella rispetto all'alimentazione con un gas combustibile costituito unicamente da monossido di carbonio ed idrogeno. Inoltre grazie ad esso viene condotta un'analisi di sensibilità rispetto ai principali parametri operativi dell'impianto di gassificazione, quali la temperatura di processo ed il rapporto tra le portate di vapore e biomassa alimentate, che consente di avere utili

indicazioni riguardo un esercizio ottimale dell'impianto integrato. Chiaramente ulteriori sviluppi consentiranno di rendere ancora più flessibile ed accurato lo strumento predisposto.

Nell'ottavo capitolo saranno descritte le modalità di applicazione delle attuali norme e leggi che definiscono i criteri di classificazione dei luoghi con pericolo esplosione e, quindi, la corretta individuazione dei requisiti di sicurezza degli impianti elettrici e dei relativi componenti in modo che questi non costituiscano sorgenti di innesco. L'obiettivo finale è mettere in evidenza una procedura di riferimento per classificare le zone di pericolo di un impianto a celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) accoppiato all'impianto di gassificazione a letto fluido "Joule", operante presso il Centro Ricerche Trisaia. Per quest'ultimo impianto, in particolare, verrà effettuata la riclassificazione delle aree di pericolo seguendo le normative vigenti.

Infine il nono capitolo è relativo alla analisi tecnico-economica per l'integrazione dell'impianto di gassificazione con la cella a combustibile a carbonati fusi da 125kWe al fine di verificare la proponibilità e sostenibilità dell'impianto integrato ed inoltre il decimo capitolo relativo agli aspetti conclusivi della trattazione.

Il presente lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione con ENEA (Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, l'ambiente e lo sviluppo economico sostenibile) presso l'Unità Tecnica Tecnologie della sede di Trisaia, Rotondella(MT).

CAPITOLO 1

Potenziale energetico nazionale delle biomasse

In questo capitolo saranno descritti i principali risultati ottenuti dal censimento nazionale delle biomasse condotto nell'ambito del progetto CERSE per la realizzazione dell'Atlante Nazionale delle Biomasse, con l'obiettivo di utilizzare un sistema informativo territoriale consultabile in modalità WEB-GIS[8,9].

Il sistema contiene le informazioni sulle potenzialità della biomassa residuale agricola e forestale, il biogas potenzialmente ottenibile dalla fermentazione anaerobica di reflui di allevamento, gli scarti di macellazione, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, la produttività delle colture energetiche erbacee[10].

La stima delle biomasse residuali è un'importante operazione alla base della pianificazione energetica dell'impiego della risorsa stessa. È infatti importante comprendere quali siano le potenzialità delle biomasse per l'energia e se queste possano significativamente incidere sul

bilancio energetico di un territorio in modo economicamente sostenibile e rinnovabile nel tempo.

Il settore agro-alimentare costituisce uno dei comparti produttivi a cui sono attribuibili le più elevate produzioni di biomasse residuali. Per la quantificazione di questi residui, a seguito dell'entrata in vigore del Decreto Ministeriale 17/12/2009 che riporta "l'istituzione del sistema di controllo della tracciabilità dei rifiuti speciali, includendo in essi quelli derivanti da attività agricole e agroindustriali, denominato SISTRI, si sarebbe potuta avere la tracciabilità di tali flussi residuali; ciononostante, a due anni dall'entrata in vigore non si è giunti ad una vera e propria operatività di tale sistema di tracciabilità e sono in corso attività parlamentari per abrogare tale sistema gestionale ritornando al precedente MUD, moduli previsti per legge per la dichiarazione dei rifiuti prodotti da attività industriali o artigianali. Occorre infatti sottolineare come l'applicazione della definizione di rifiuto non risulti del tutto congruente con la realtà dei fatti in quanto tali prodotti sono da sempre riutilizzati come co-prodotti o lasciati sul campo, il che equivale a un riciclo a circuito breve della sostanza organica.

Pertanto, l'unico strumento efficace è rappresentato da studi specifici di settore o rilievi diretti che consentano di determinare le produzioni di biomasse residuali per unità di

prodotto reso. Stimare la disponibilità dei residui agricoli è un'operazione complessa, soprattutto a causa delle differenze in resa, tipologia e umidità tra le diverse colture. Per avere a disposizione dati e parametri il più possibile attendibili e relativi ad una particolare area geografica, occorre eseguire un lavoro di raccolta di dati sulla quantità dei residui derivanti da colture e dall'area in esame. I valori che caratterizzano una coltura dipendono infatti strettamente da fattori come le condizioni climatiche della zona, la fertilità del terreno, il sistema produttivo e la tecnologia utilizzata.

Per quanto riguarda i residui agro-industriali occorre sottolineare che, a differenza dei residui agricoli, non si ha una differenziazione degli indici di produzione in base all'area geografica esaminata, ma più che altro a seconda del processo produttivo. Ad esempio, nel caso delle vinacce la loro produzione dipende sia dalla dimensione produttiva sia dalla tecnica utilizzata nel processo di vinificazione.

Le colture analizzate sono state scelte in base alla diffusione nelle regioni di competenza, assieme al tipo di residuo e al relativo periodo di produzione. Uno sforzo notevole è stato applicato per la definizione di produttività unitaria delle colture energetiche, è semplice ricordare che non si tratta di produzioni di tipo industriale, ma le piante sono organismi viventi la cui crescita e sviluppo dipende

dalle condizioni pedoclimatiche, irrigazione e nutrizione, ma nello stesso tempo consapevoli che è necessario dare una stima di produttività si è definita una metodologia che fornisca dei dati indicativi. Anche per la stima della disponibilità forestale, soprattutto in Italia dove le foreste sono spesso in aree montane, spesso soggette a vincoli ambientali, si sono definiti dei criteri di accessibilità per arrivare al potenziale forestale prelevabile. Infine, si sono definiti i principali comparti produttivi potenziali fonti di biomassa fermentescibile e, quindi, di biogas e costruito attraverso algoritmi dedicati 4 database consultabili sul potenziale energetico da biogas. I settori presi in considerazione, per la rilevante produzione potenziale di biogas connessa e per i quali è stato possibile produrre una stima provinciale affidabile, sono stati il settore zootecnico, il settore della macellazione, il settore dei rifiuti organici domestici e il settore delle acque reflue[11].

La metodologia ENEA permette di passare dalla conoscenza delle produzioni agricole principale pubblicata su ISTAT, e stimare i quantitativi di residui attraverso l'utilizzo di fattori di conversione rilevati sul campo. Il geodatabase così costruito, costituisce le fondamenta del Sistema Informativo Territoriale poiché progettato per operare con dati riferiti allo spazio geografico[12,13]. In altre parole, si ottiene uno strumento informatico in grado di

visualizzare, manipolare ed analizzare dati di tipo geografico e di collegare inoltre dei database ad “oggetti geografici georeferenziati”, per ottenere “mappe dinamiche intelligenti” in grado di rendere chiaramente analizzabili le informazioni disponibili sul territorio in oggetto. Si consideri l’esempio dei consumi di biomassa legnosa per uso domestico e industriale. Nell’ottica di una quantificazione a scala territoriale della biomassa legnosa effettivamente disponibile per l’alimentazione di impianti di trasformazione della biomassa, è necessario conoscere i quantitativi eventualmente già destinati a impieghi energetici. È importante sottolineare come i dati relativi ai prelievi legnosi per uso energetico della fonte statistica ufficiale (ISTAT) non forniscano un dato attendibile circa i consumi effettivi di biomassa legnosa, per diversi motivi:

- i. sottostimano i consumi reali in quanto si limitano alle utilizzazioni forestali rilevate attraverso le dichiarazioni di taglio fornite al Corpo Forestale dello Stato;
- ii. escludono il contributo delle coltivazioni arboree e degli alberi fuori foresta;
- iii. sono in genere scarsamente attendibili per la stima dell’autoapprovvigionamento;

Tenuto conto di tali considerazioni, la metodologia applicata nella presente ricerca si differenzia dall'ipotesi di sviluppo energetico da biomasse forestali a cui fa concettualmente riferimento l'allegato tecnico dell'Accordo di Collaborazione; il modello di stima adottato in tale studio impiega come dati di input i dati ISTAT delle statistiche forestali relativi a superficie forestale, superficie forestale utilizzata e quantità di legna utilizzata da lavoro e energia, che per le ragioni sopra esposte non possono essere considerati attendibili.

La metodologia proposta, invece, utilizza dati cartografici e inventariali per produrre una stima geograficamente dettagliata del bilancio annuo tra produttività potenziale sostenibile a netto delle limitazioni di biomassa legnosa (di seguito, produttività potenziale sostenibile netta) e il consumo domestico di biomassa legnosa; la valutazione è basata sulla metodologia Woodfuel Integrated Supply/Demand Overview Mapping (WISDOM), elaborata in ambito FAO e recentemente applicata in Italia per una stima a carattere preliminare del bilancio della domanda e dell'offerta di combustibili legnosi a scala regionale. Un aspetto distintivo e qualificante della metodologia WISDOM è la sua flessibilità d'applicazione a diversi livelli di aggregazione territoriale (nazionale, regionale, provinciale, comunale). Pertanto, essa si presta

come strumento d'analisi territoriale ottimale per la produzione di bilanci domanda/offerta georeferenziati.

1.1 Definizione di biomassa

Ai sensi della legislazione comunitaria (Dir. 2009/28/CE) sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, con il termine “biomassa” deve intendersi “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”. Il termine biomassa indica una sostanza organica derivante, direttamente o indirettamente, dalla attività fotosintetica delle piante. La biomassa può essere di origine vegetale o animale: la prima deriva direttamente dall'attività fotosintetica delle piante, la seconda indirettamente poiché la catena alimentare inizia dalle specie vegetali di cui gli animali si nutrono. La fotosintesi clorofilliana è il processo biologico mediante il quale le piante e le alghe trasformano la luce solare, l'acqua e l'anidride carbonica in carboidrati ed ossigeno secondo la relazione:



Durante i processi di conversione energetica si estrae l'energia contenuta nei legami chimici dei carboidrati ed il carbonio ottenuto si lega all'ossigeno atmosferico per produrre biossido di carbonio, che potrà nuovamente dare origine al processo di fotosintesi. Pertanto la biomassa rappresenta una fonte di energia rinnovabile e le tecnologie ad essa correlate possono essere considerate tecnologie a zero emissioni di CO₂. Infatti, nella fase di utilizzo della biomassa a fini energetici, la quantità di anidride carbonica rilasciata è quasi pari a quella assorbita dalle specie vegetali durante la loro crescita e quindi non vi è alcun contributo all'aumento della concentrazione di CO₂ in atmosfera.

I principali costituenti della biomassa sono carbonio, ossigeno ed idrogeno. Sono presenti tracce di elementi minerali come azoto, potassio, fosforo e zolfo. I componenti organici predominanti o macrocostituenti sono la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina, che agisce da collante tra le fibre di cellulosa. La difficoltà di definire la biomassa in maniera univoca e chiara nasce dal fatto che esistono numerose tipologie di materia prima, dal legno agli effluenti zootecnici. Tali sostanze sono disponibili come prodotti principali o scarti del settore agricolo-forestale, come sottoprodotti o scarti dell'industria agro-alimentare e, infine, come scarti della catena della distribuzione o dei

consumi finali. Particolare importanza rivestono le colture energetiche che prevedono la selezione delle specie più adatte per essere utilizzate, a turni brevi (circa cinque anni), alla produzione energetica, al fine di massimizzare la resa energetica e minimizzare il ciclo produttivo. Tale tecnica produttiva viene definita Short Rotation Forestry (SRF). Recentemente la legislazione italiana, attraverso il D.lgs 29 dicembre 2003, n.387, definisce la biomassa come: “la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali ed animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali ed urbani”. Si noti come al termine “biodegradabile” non venga associato uno specifico riferimento temporale, mancando così l’indispensabile parametro del “periodo di tempo necessario alla degradazione (chimica o biologica)” che definisca come sostenibile l’impiego delle materie in questione. Data la complessità del settore, della sua polivalenza, e del suo intreccio con numerosi altri comparti produttivi ed ambientali quali l’agricoltura, le foreste e il territorio, numerose e spesso incongruenti sono le definizioni di biomassa. L’impiego delle biomasse risulta importante nella strategia della riduzione della produzione dei gas ad effetto serra, ma risulta ancora più importante per la diversificazione delle fonti e per la riduzione della

dipendenza energetica dell'Italia, attraverso la valorizzazione di risorse locali.

L'Italia infatti, è tra i paesi industrializzati, uno dei maggiori importatori di combustibili fossili, risentendone negativamente in termini di costi per la produzione di energia elettrica. Le biomasse, possono dare un non trascurabile contributo alla sostituzione di combustibili fossili, garantendo un bassissimo impatto ambientale e favorendo una generazione distribuita su tutto il territorio. Inoltre, questa prospettiva, sul piano energetico e sul piano della riduzione delle emissioni, si combina con un altro grande obiettivo nazionale: la tutela del territorio, con particolare riferimento alla gestione dei suoli e, soprattutto, alla conservazione e valorizzazione delle aree marginali. Le colture a fini energetici possono dare un notevole contributo alla lotta contro i fenomeni di degrado ambientale e dissesto idrogeologico. Oltre al bilancio della CO₂, le biomasse possono presentare una serie di ulteriori vantaggi rispetto ai combustibili di origine fossile, che variano in funzione dei sistemi e delle tecnologie impiegate, come ad esempio:

- l'assenza di piombo, zolfo e altri inquinanti;
- l'assenza o la bassa quantità di idrocarburi incombusti, di monossido di carbonio, ecc.;
- la biodegradabilità dei combustibili;

- la capacità di sostituzione di componenti di combustibili liquidi tradizionali.

1.2 Tipologie di biomasse

I biocombustibili derivano da biomassa di origine forestale, agricola e animale. Per sua natura, la biomassa è una risorsa distribuita sul territorio: in parte è già disponibile quale prodotto o scarto delle attività primarie e/o secondarie di varia natura, in parte è prodotta da specifiche coltivazioni su terreni dedicati. Per quanto riguarda l'origine delle biomasse per uso energetico, si riporta una schematizzazione della FAO (Food and Agricultural Organization); tale organizzazione per facilitare la gestione e il monitoraggio della produzione bioenergetica, nell'ambito del WEP (Wood Energy Program) ed altri organismi internazionali, ha classificato le biomasse in residui organici e colture energetiche, come mostrato nella Figura 1.1.

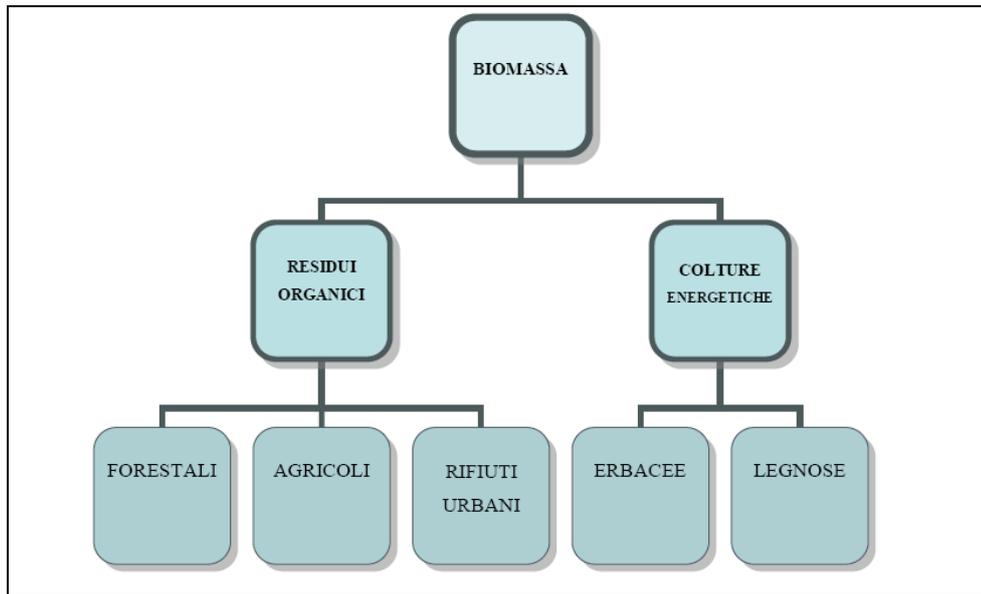


Figura 1.1 Organigramma delle varie tipologie di biomassa

1.2.1 Biomassa derivante da residui organici

I prodotti costituenti i residui organici possono essere riuniti in sottogruppi, come evidenziato nella Tabella 1.1. I sottogruppi principali possono essere, a loro volta, suddivisi in forestali, agricoli e rifiuti solidi urbani:

CLASSIFICAZIONE DEI RESIDUI ORGANICI (o. FAO)		
GRUPPI PRINCIPALI	ORIGINE	TIPOLOGIA BIOMASSA
FORESTALI	Legnosi diretti Legnosi indiretti Altri derivati dal legno	Legna (legna da ardere, chips, segatura, pellets), carbone di legna, black liquor.
AGRICOLI	Colture da energia Sottoprodotti agricoli Sottoprodotti da allevamento	Colture da energia Sottoprodotti agricoli Sottoprodotti da allevamento
RIFIUTI URBANI	Rifiuti solidi urbani	Colture da energia Sottoprodotti agricoli Sottoprodotti da allevamento

Tabella 1.1 Classificazione dei residui organici

1.2.2 Biomasse di origine forestale

Secondo l’Inventario Forestale Nazionale (IFN) il tasso di utilizzazione sulla superficie boscata è di circa 1m³/ha/anno mentre l’accrescimento risulta, sempre secondo l’inventario, di oltre 3 m³/ha/anno. I regolari tagli di maturità, accompagnati da interventi colturali come le ripuliture, i diradamenti e, in alcune realtà, le potature, risultano fondamentali per accompagnare lo sviluppo e la crescita forestale ed evitare eventi distruttivi, tipo incendi ed epidemie che, alterando la funzionalità degli ecosistemi

forestali, riducono la capacità dei boschi di assimilare carbonio.

Attualmente nel nostro Paese, la quantità di legname utilizzabile annualmente può essere quantificata in 25 milioni di m³. Di questo potenziale, una parte (circa 10 Mm³) è destinata, per le sue caratteristiche, a legname da lavoro; dalla lavorazione di tale legname è possibile però ottenere almeno il 30% di materiale di scarto destinabile ad uso energetico. In totale, quindi, il materiale di origine forestale che potenzialmente può essere destinato esclusivamente ad uso energetico è di circa 18 Mm³/anno rappresentativo di 4MTep¹.

Volendo valutare soltanto la parte di legno effettivamente recuperabile, cioè tutte le foreste che si trovano sotto i 1200m di altitudine e comunque collegati ad una rete viaria accessibile con mezzi pesanti per la raccolta di tale biomassa tale numero si riduce drasticamente fino a circa 1/3 del suddetto valore.

Mediante l'atlante nazionale delle biomasse è stata valutata l'effettiva potenzialità di biomasse forestali con i suddetti vincoli aumentando il livello di dettaglio alle singole province italiane.

La Figura 1.2 mostra quanto esposto.

¹ 1 m³ è pari a 0,6 t.

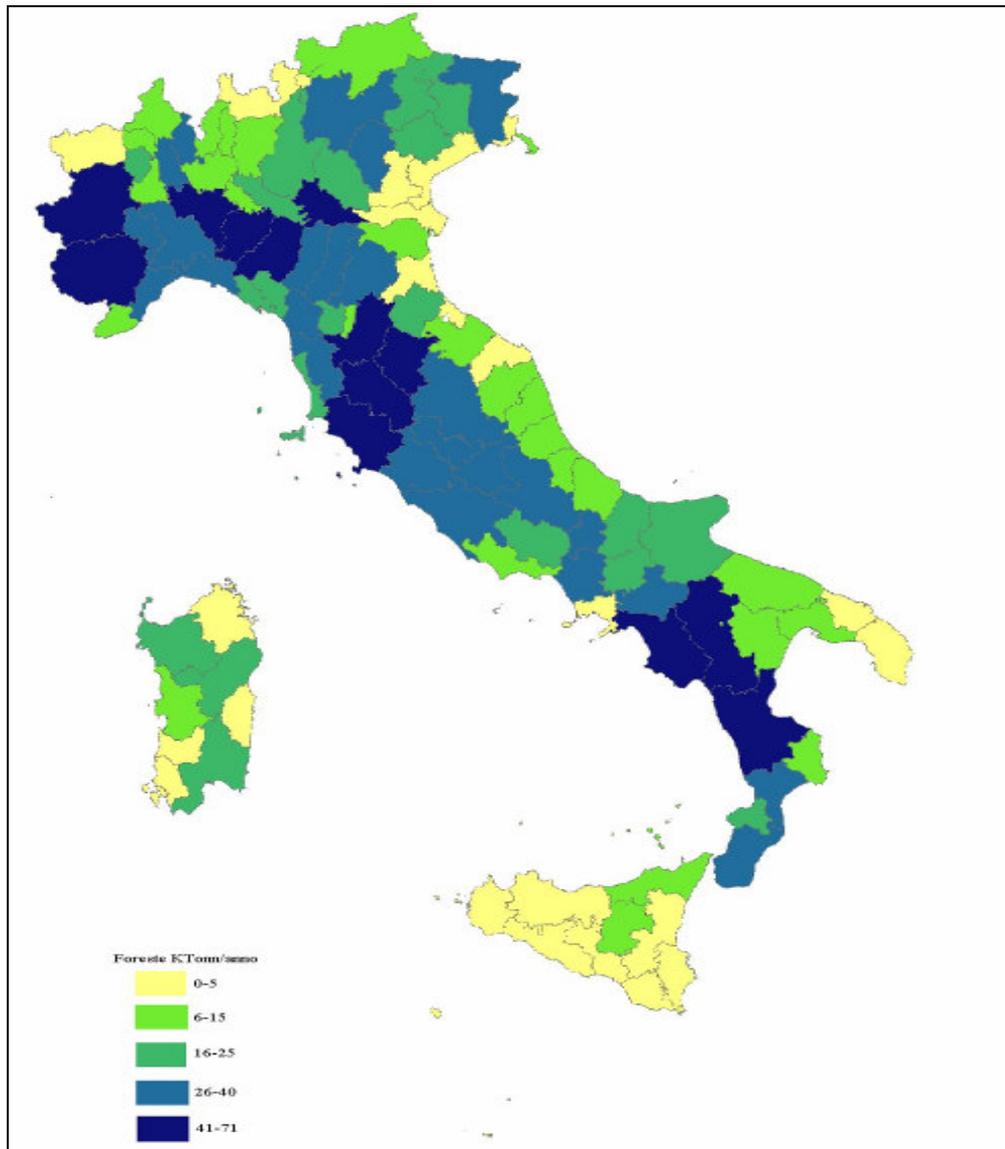


Figura 1.2 Potenziale nazionale di legno recuperabile in ambito forestale

Complessivamente sono circa 2 milioni di tonnellate che rappresentano 1 MTep realmente utilizzabili ai fini energetici. Di seguito, si riportano a livello regionale le quantità di CO₂ evitate in atmosfera in termini di tonnellate equivalenti di petrolio:

<i>REGIONI</i>	<i>KTep Foreste²</i>
Piemonte	111,07
Valle D'Aosta	0,47
Lombardia	104,82
Veneto	39,39
Trentino-Alto Adige	15,15
Friuli-Venezia Giulia	28,19
Liguria	41,76
Emilia-Romagna	102,4
Toscana	158,04
Marche	13,99
Lazio	48,63
Umbria	29,07
Abruzzo	26,03
Molise	18,94
Campania	51,87
Basilicata	28,26
Puglia	20,1
Calabria	66,58
Sicilia	11,07
Sardegna	28,14
TOT	943,97

Tabella 1.2 Tonnellate equivalenti di petrolio evitate a seguito dell'utilizzo dei cicli di potature forestali ai fini energetici

In sintesi, la Tabella 1.2 mostra come è distribuito il potenziale energetico effettivamente utilizzabile ai fini

² L'italiana [Autorità per l'energia elettrica e il gas](#), con la Delibera EEN 3/08 del 20-03-2008 (GU n. 100 del 29.4.08 - SO n.107), ha fissato il nuovo valore del fattore di conversione dei kWh in tonnellate equivalenti di petrolio connesso al meccanismo dei titoli di efficienza energetica in $0,187 \times 10^{-3} \text{ tep/kWh}$, cioè **1 TEP = 5,348 MWh**

energetici a livello regionale, mentre la cartografia di Figura 1.2 mostra l'andamento a livello delle singole province. Mediante l'utilizzo dell'Atlante Nazionale delle Biomasse è possibile arrivare a livelli di dettaglio comunale in modo da riuscire a sovrapporre non solo i dati circa il potenziale energetico, ma anche le reti viarie, le reti elettriche e tutte le interconnessioni che bisogna valutare per le allocazioni degli impianti a biomasse che utilizzano come materia prima la biomassa nazionale, come giusto che sia al fine di rendere sostenibile l'intero processo produttivo ed ambientale.

1.2.3 Biomasse di origine agro-industriale

Dalle attività agricole e agro-industriali derivano una serie di scarti potenzialmente utilizzabili per la produzione di energia. In questa categoria di scarti rientrano:

- le potature degli alberi da frutto;
- le paglie dei cereali, gli steli, le foglie e i residui in genere di varie coltivazioni;
- le vinacce, le sanse, i noccioli e gusci di frutta, ecc.

Di seguito è riportato per le specie appartenenti alle biomasse di origine agro-industriale le cartografie di

elaborazione ENEA analizzate al livello delle singole province italiane:

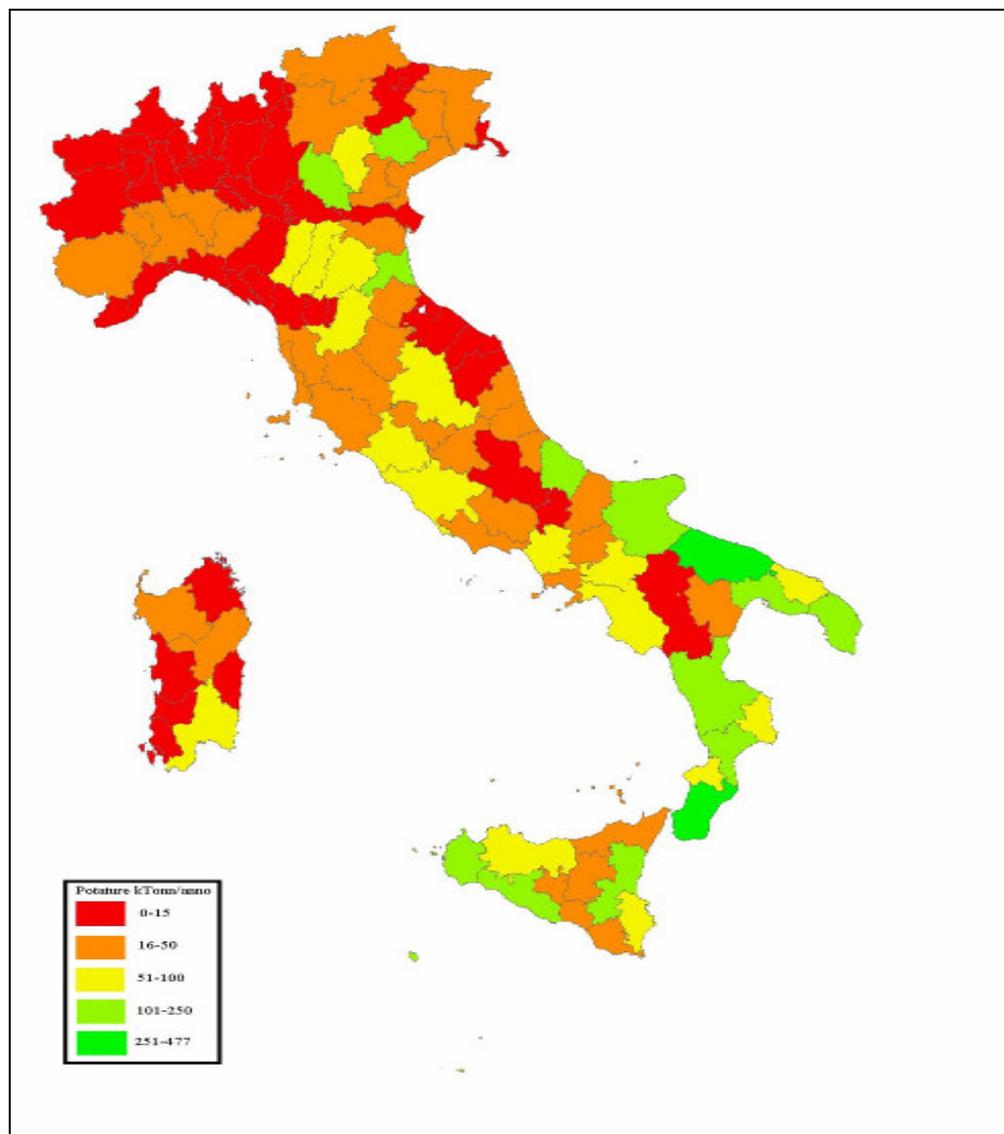


Figura 1.3 Potenziale nazionale degli scarti di potature recuperabile in ambito nazionale suddivisione livello provinciale

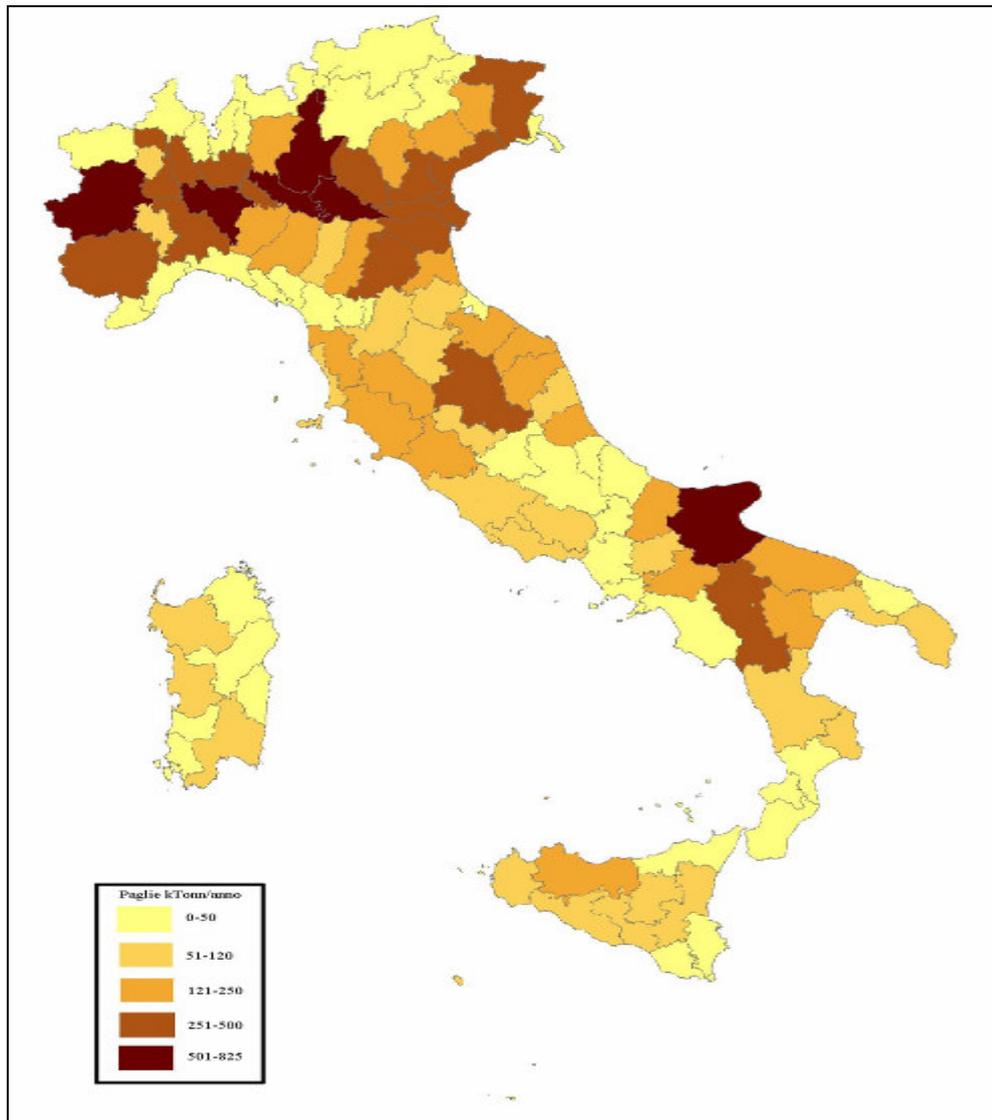


Figura 1.4 Potenziale nazionale delle paglie recuperabile in ambito nazionale - suddivisione livello provinciale

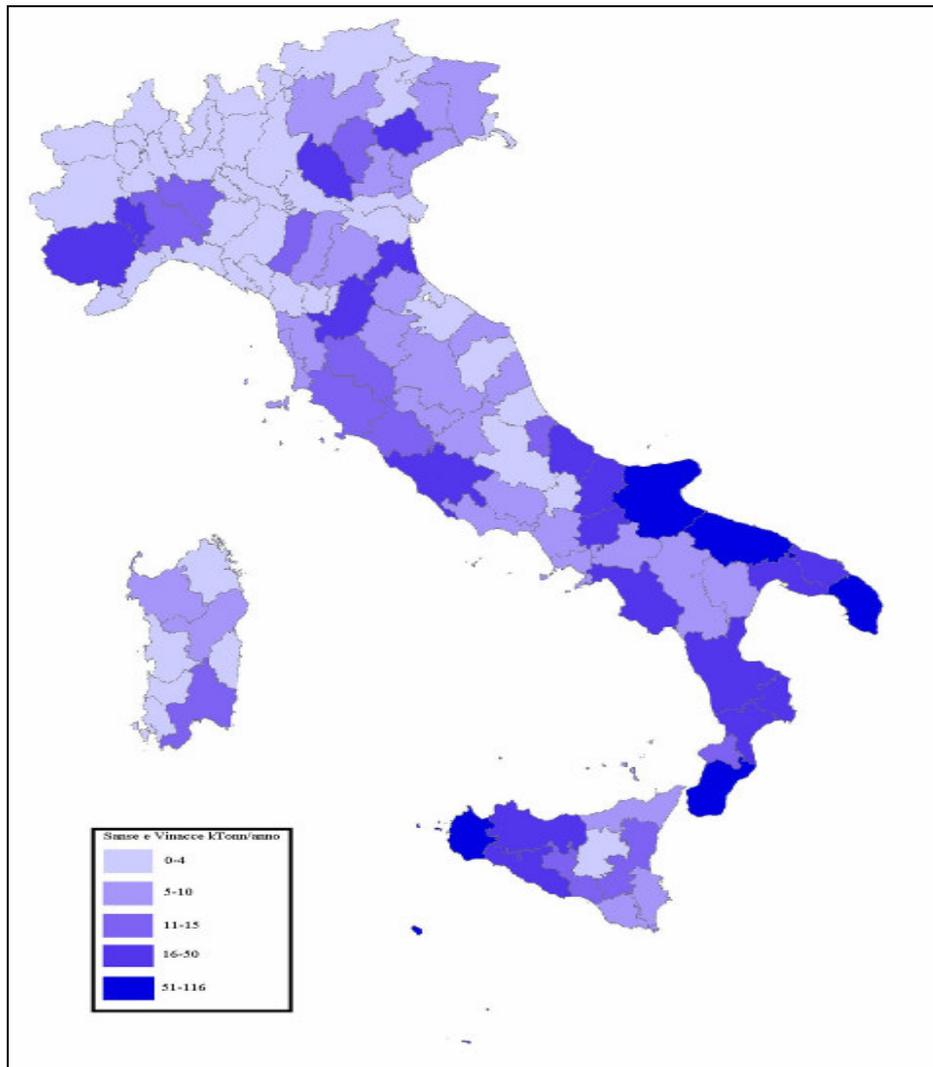


Figura 1.5 Potenziale nazionale delle sanse e vinacce recuperabile in ambito nazionale - suddivisione livello provinciale

Le Figure 1.3-1.5 mostrano chiaramente le aree geografiche (province) a maggiore concentrazione di tale tipologia di biomassa. E' inoltre possibile vedere come è molto più marcata la concentrazione e la disponibilità delle paglie e dei residui di potature rispetto alla producibilità di sanse e vinacce. Questi ultimi sono comunque disponibili in

particolari periodi dell'anno e più difficilmente stoccabili rispetto alle altre tipologie afferenti alle biomasse di origine agro-industriale.

	<i>KTEP_Paglie</i>	<i>KTEP_Potature</i>	<i>KTEP_sanse_vinacce</i>
Piemonte	949,67	47,71	26,93
Valle D'Aosta	0,08	0,74	0,17
Lombardia	1.385,77	17,32	9,43
Veneto	668,48	158,91	41,52
Trentino-Alto Adige	0,58	27,98	7,19
Friuli-Venezia Giulia	227,13	24,41	6,2
Liguria	1,62	8,38	2,99
Emilia-Romagna	596,38	172,49	34,79
Toscana	277,43	102,89	35,42
Marche	206,6	25,05	9,42
Lazio	167,36	107,29	31,5
Umbria	164,79	44,11	7,63
Abruzzo	87,83	125,69	30,55
Molise	62,62	13,63	16,13
Campania	121,41	124,06	36,59
Basilicata	173,22	21,63	6,43
Puglia	467,21	352,33	205,36
Calabria	81,27	438,19	105,51
Sicilia	280,45	258,84	103,53
Sardegna	99,62	52,34	15,99
TOT	6019,52	2123,99	733,28

Tabella 1.3 Tonnellate equivalenti di petrolio evitate per l'utilizzo di scarti agro-industriali

In definitiva, dall'elaborazione è possibile affermare che, a livello nazionale, per il recupero di scarti agro-industriali sono disponibili circa 9 MTep.

E' inoltre possibile raggruppare sia i residui agro-industriali, sia quelli derivanti dall'utilizzo di potature forestali in un unico gruppo, in quanto le tecniche che si adottano per il reperimento e successiva conversione in energia (combustione, gassificazione, etc.) sono dello stesso tipo.

La Figura 1.6 mostra i kTep recuperabili a livello regionale e la relativa ripartizione tra le diverse tipologie di biomasse appartenenti alla stessa macroarea:

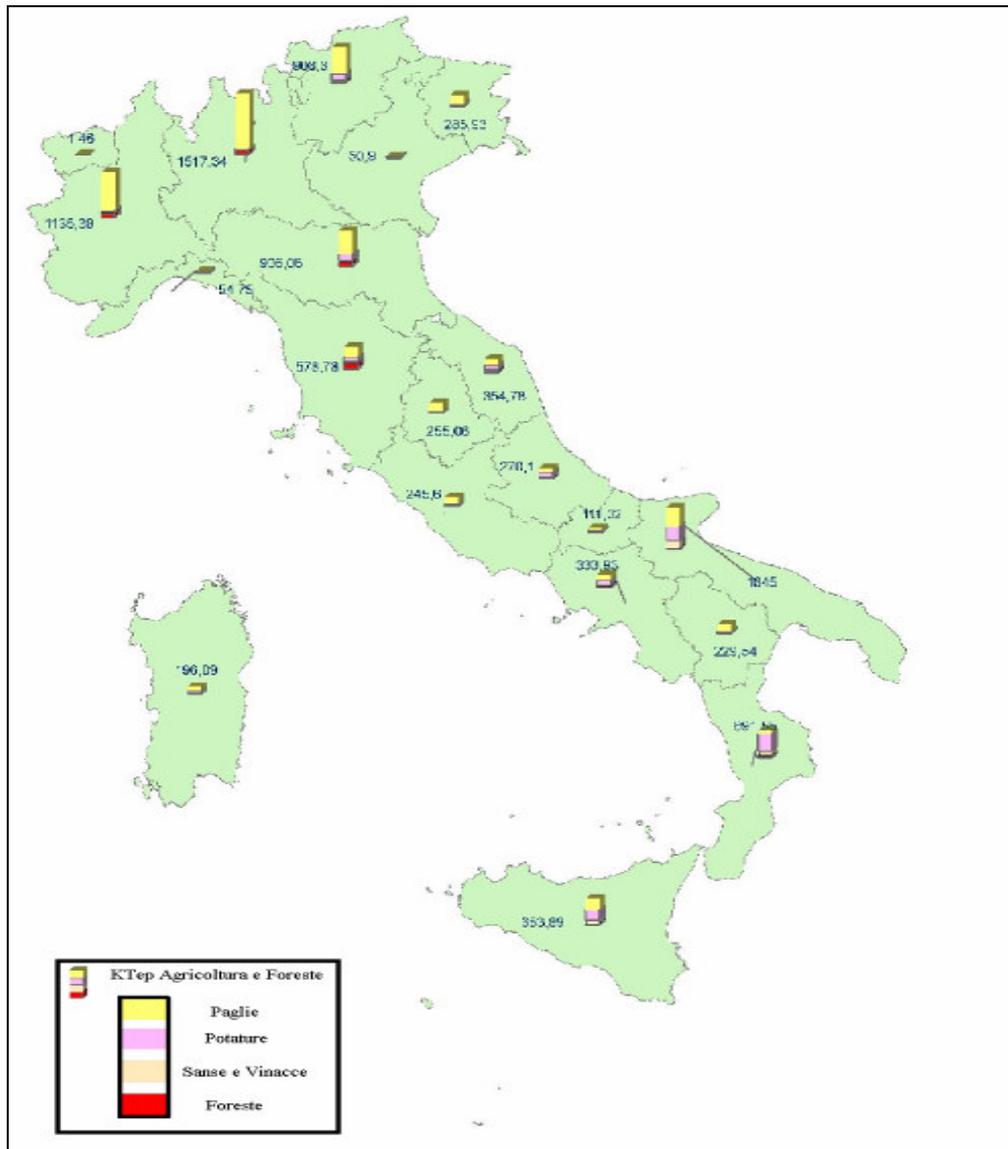


Figura 1.6 Potenziale nazionale delle biomasse di origine agro-industriale e forestale

Dalla Figura 1.6 è possibile risalire all'energia annua recuperabile dall'utilizzo di biomasse agro-industriali e forestali, che ammonta a circa 10 Mtep.

1.2.4 Biomasse derivanti da rifiuti solidi urbani

La frazione biodegradabile dei rifiuti solidi urbani (FORSU) rappresenta una fonte importante di energia. La frazione umida dei rifiuti presenti nelle discariche delle aree urbane e industriali e dei depositi di liquami zootecnici, civili e industriali, fornisce attraverso processi biochimici un gas, chiamato biogas, avente un potere calorifico medio dell'ordine di 23000 KJ/Nm^3 . Si stima una producibilità di circa 3 milioni di metri cubi di biogas derivato da FORSU e liquami e scarti di macellazione, ripartiti a livello nazionale come mostrato nella Figura 1.7:

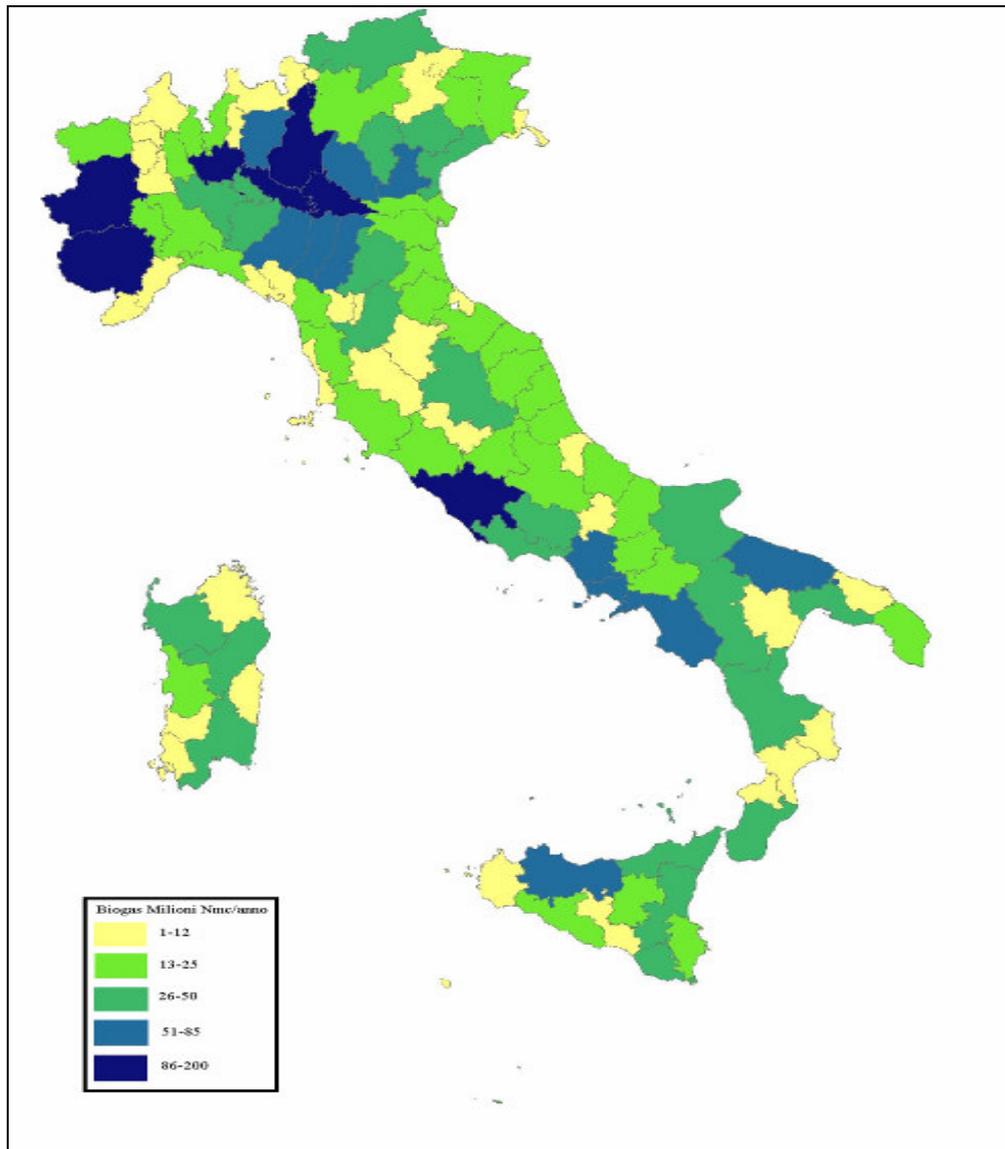


Figura 1.7 Potenziale nazionale del biogas ottenibile da FORSU, scarti di macellazione e reflui di allevamenti

Lo sfruttamento di impianti per l'estrazione del biogas da discariche ha attualmente un potenziale di 8 Mtep/anno. Per ciò che concerne la sola componente secca dei rifiuti solidi urbani, l'utilizzo energetico, riguardante la produzione di energia elettrica ed eventualmente anche calore, ha un

notevole potenziale. Il potenziale nell'utilizzo della componente secca dei rifiuti è stimato in 0.6 Mtep/anno, mentre l'utilizzo dei reflui degli allevamenti con scarti di macellazione, può arrivare a circa 1MTep, come mostrato nella Tabella 1.4:

<i>kTep</i>	<i>Forsu</i>	<i>Reflui</i>	<i>Macelli</i>	<i>TOT Biogas</i>
Piemonte	40,38	120,39	2,29	163,06
Valle D'Aosta	1,07	4,83	0,02	5,92
Lombardia	78,55	262,89	8,57	350,01
Veneto	43,09	85,21	0,10	128,40
Trentino-Alto Adige	8,39	24,21	1,91	34,51
Friuli-Venezia Giulia	9,12	13,99	0,19	23,30
Liguria	18,04	2,03	0,02	20,09
Emilia-Romagna	46,49	99,62	6,44	152,55
Toscana	46,37	11,99	0,54	58,90
Marche	16,67	9,35	0,60	26,62
Lazio	65,04	41,45	0,37	106,86
Umbria	10,83	9,21	1,08	21,12
Abruzzo	14,53	10,70	0,67	25,90
Molise	2,71	6,27	0,08	9,06
Campania	62,25	59,82	0,86	122,93
Basilicata	4,76	12,47	0,34	17,57
Puglia	41,03	22,59	0,11	63,73
Calabria	18,86	21,26	0,28	40,40
Sicilia	55,81	42,71	0,45	98,97
Sardegna	19,50	38,70	0,57	58,77
TOT	603,49	899,69	25,49	1.528,67

Tabella 1.4 Tonnellate equivalenti di petrolio evitate per l'utilizzo di scarti agro-industriali

In analogia a quanto proposto per gli scarti agro-industriali e forestali, che sono accomunabili per la tipologia di reperimento della materia prima e la tecnologia di conversione ai fini energetici, anche per i forsu, gli scarti di macellazione ed i reflui zootecnici è possibile accomunarli, ottenendo le distribuzioni regionali mostrate nella cartografia di Figura 1.8:

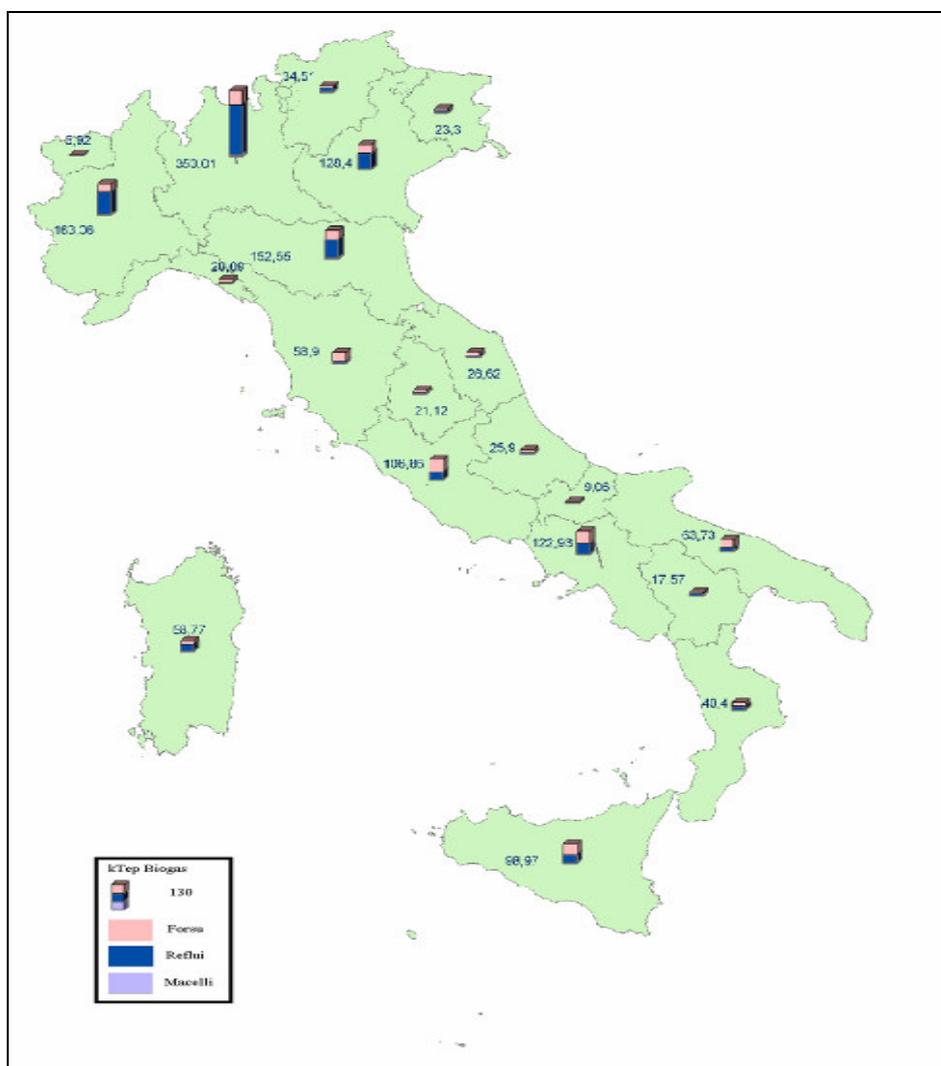


Figura 1.8 Tonnellate equivalenti di petrolio ridotte con l'uso del potenziale energetico derivante da FORSU, scarti di macellazione e reflui di allevamenti

1.2.5 Biomassa derivante da colture dedicate

La biomassa può essere prodotta da specifiche coltivazioni su terreni dedicati. Tali coltivazioni, definite energetiche, puntano l'attenzione su una serie di problematiche quali il miglioramento genetico, l'ottimizzazione del ciclo produttivo, la logistica, lo stoccaggio, i processi avanzati di conversione energetica, in modo da ottenere biomassa avente caratteristiche energetiche ottimali e qualità specifiche di raccolta e immagazzinamento ideali. Tali colture, inoltre, determinano consistenti benefici ambientali dato che contribuiscono a ridurre l'erosione del suolo agricolo e il dilavamento dei nutrienti. Esse trovano valide alternative al surplus delle terre coltivate e danno l'opportunità di utilizzare in modo economico le aree agricole abbandonate. Le colture energetiche sono coltivazioni specializzate per la produzione di biomassa ad uso energetico e possono riguardare sia specie legnose sia erbacee (Figura 1.9).

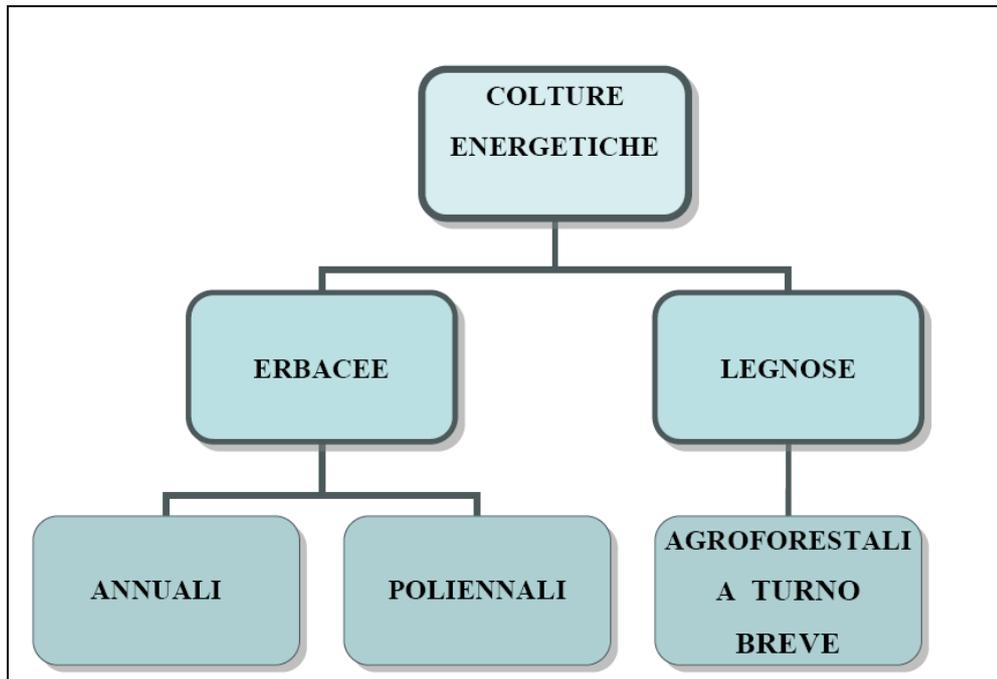


Figura 1.9 I sottogruppi costituenti le colture energetiche

Dal punto di vista delle caratteristiche qualitative della biomassa, le colture energetiche possono essere suddivise in tre categorie:

- oleaginose (girasole, cartamo, ricino, soia, colza);
- zuccherine e amidacee (barbabietola da zucchero, sorgo zuccherino, topinambur, mais, frumento);
- lignocellulosiche (kenaf, miscanto, canapa, canna comune, sorgo da fibra, panico, robinia, cardo, ginestra, eucalipto, salice, pioppo).

Alcune piante offrono un prodotto indistinto, da tagliare integralmente, mentre altre danno prodotti differenziati da valorizzare adeguatamente (frutti, semi, steli, tutoli, ecc).

Si ipotizza che si possa ottenere una produzione globale di 10 milioni di t/anno, equivalente a circa 4 Mtep/anno.

I vari tipi di biomassa descritti in precedenza, se convertiti opportunamente, producono energia il cui quantitativo non è da trascurare. Il contributo complessivo della biomassa nel campo energetico può essere riassunto come nella tabella seguente:

CONTRIBUTO ENERGETICO POTENZIALE DELLE FONTI BIOGENICHE IN ITALIA	
<i>(Mtep/anno)</i>	
FONTE	POTENZIALE ENERGETICO
FORESTE	0,94
RESIDUI AGRO-INDUSTRIALI	8,9
BIOGAS(Forsu e zootecnia)	1,5
COLTIVAZIONI DEDICATE	4
TOTALE	15.34

Tabella 1.5 Potenziale energetico delle fonti bioenergetiche

In Italia, sommando i contributi delle diverse fonti, la produzione di energia da materia prima di origine biologica dovrebbe aggirarsi intorno a 15 Mtep/anno. Tale valore, nelle ipotesi di calcolo evidenziate all'inizio del capitolo assume un aspetto molto realistico, anche se l'effettivo utilizzo negli impianti per la conversione rende necessario

effettuare le opportune valutazioni circa le interconnessioni tra la fonte della materia prima e il sito di stoccaggio e produzione di energia.

CAPITOLO 2

Utilizzo nazionale delle biomasse a scopo energetico

2.1 La situazione energetica italiana

Allo stato attuale, in Italia, la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili si attesta a circa 26 GW. La maggior parte della produzione deriva dall'idroelettrico (17.7 GW), mentre solo 1.2 GW è effettivamente derivato dalle biomasse in senso stretto.

La Tabella 2.1 mostra la ripartizione tra i diversi impianti da FER esistenti ed il trend tra il 2008 ed il 2009:

	2008		2009		% 09/08	
	n°	kW	n°	kW	n°	kW
Idraulica	2.184	17.623.475	2.249	17.721.465	3,0	0,6
0_1	1.223	450.046	1.270	465.561	3,8	3,4
1_10 (MW)	665	2.155.558	682	2.189.647	2,6	1,6
> 10	296	15.017.871	297	15.066.257	0,3	0,3
Eolica	242	3.537.578	294	4.897.938	21,5	38,5
Solare	32.018	431.504	71.288	1.144.021	122,6	165,1
Geotermica	31	711.000	32	737.000	3,2	3,7
Biomasse	352	1.555.342	419	2.018.554	19,0	29,8
Solidi	110	1.068.485	122	1.255.406	10,9	17,5
– rifiuti solidi urbani	65	619.475	69	781.964	6,2	26,2
– da biomasse solide	45	449.010	53	473.442	17,8	5,4
Biogas	239	365.648	272	378.181	13,8	3,4
– da rifiuti	193	306.980	194	299.254	0,5	-2,5
– da fanghi	11	5.822	20	9.922	81,8	70,4
– da deiezioni animali	19	12.678	28	17.170	47,4	35,4
– da attività agricole e forestali	16	40.168	31	51.835	93,8	29,0
Bioliquidi	12	121.209	42	384.967	250,0	217,6
– oli vegetali grezzi	8	54.509	35	302.543	337,5	455,0
– altri bioliquidi	4	66.700	7	82.424	75,0	23,6
Totale	34.827	23.858.899	74.282	26.518.978	113,3	11,1

Tabella 2.1 Potenza efficiente lorda degli impianti da fonte rinnovabile in Italia al 31/12/2009

Come è possibile verificare, nel caso delle biomasse da colture e rifiuti agro-industriali il trend è in diminuzione, anche se complessivamente si riscontra tra il 2008 ed il 2009 un'aumento della potenza installata degli impianti che utilizzano biomassa superiore al 10%.

La figura 2.1 mostra il trend di produzione lorda totale in Italia dal 1999 al 2009(GWh):

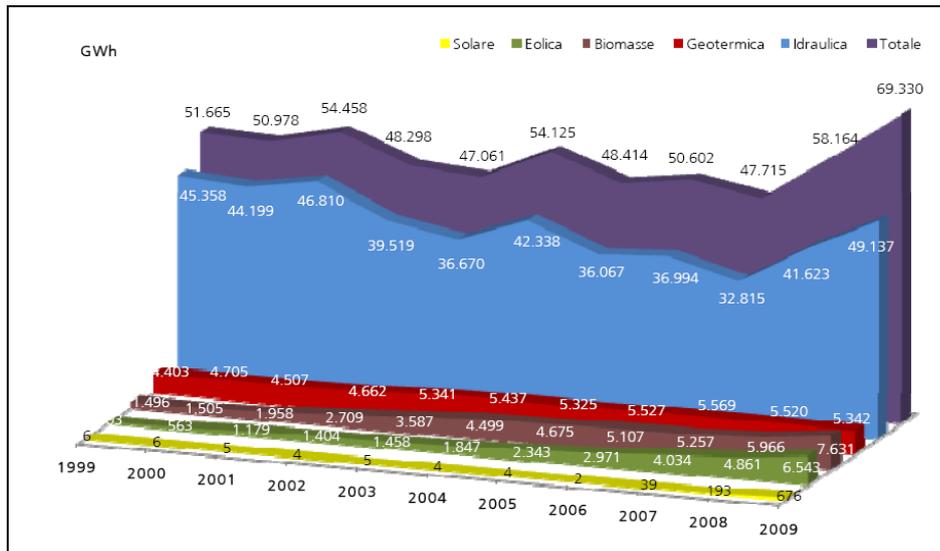


Figura 2.1 Produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile in Italia dal 1999 al 2009(GWh)

Il grafico evidenzia come l'andamento della produzione lorda totale da fonte rinnovabile in Italia sia influenzato dalla variabilità della produzione idroelettrica che rappresenta infatti la sua principale componente. L'evoluzione mostra come nell'ultimo decennio anche le altre fonti abbiano dato un contributo sempre maggiore alla produzione rinnovabile che ha raggiunto nel 2009 il valore massimo di 69.330 GWh.

Nel 2009 il contributo della produzione rinnovabile alla produzione totale si è collocato a ben il 23,9% rispetto al 18,2% dell'anno precedente.

L'incremento della produzione verde (+19%) e la contrazione della produzione da combustibili fossili (-14%)

danno ragione di un risultato eclatante che dovrebbe ridimensionarsi con la ripresa economica.

La figura 2.2 mostra invece il rapporto tra la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili e la produzione totale di energia elettrica nazionale; com'è possibile notare, negli ultimi anni si è avuta un'impennata della produzione di energia elettrica da FER:

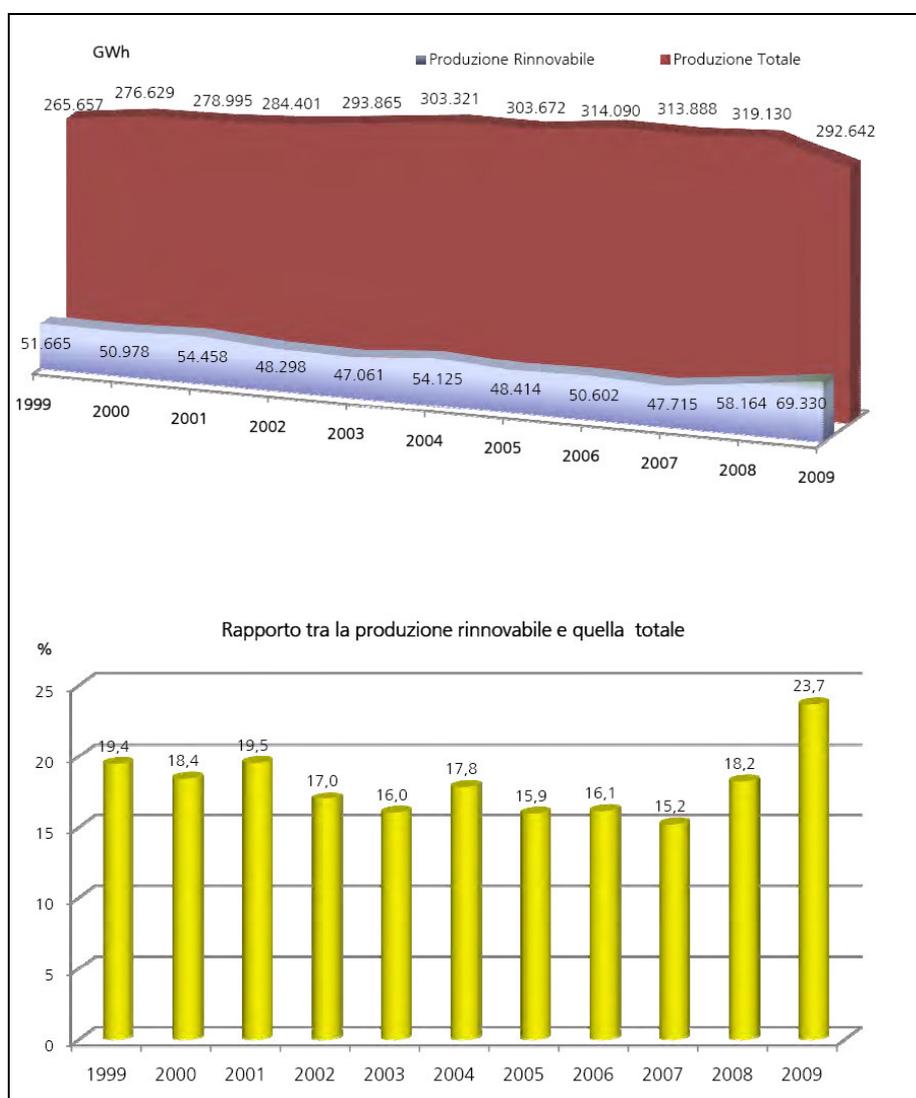


Figura 2.2 Confronto della produzione lorda totale e la produzione rinnovabile in Italia dal 1999 al 2009 (GWh)

Il primo dei due grafici di figura 2.2 mostra comunque una riduzione dell'energia elettrica totale prodotta nel 2009, pertanto il dato significativo del notevole aumento del rapporto tra la produzione di energia elettrica rinnovabile e quella totale(23.7) deve essere comunque contestualizzato con un dato significativo di una diminuzione della produzione elettrica totale(292.642GWh).

Altro aspetto significativo è legato alla ripartizione percentuale dell'energia elettrica prodotta da FER nelle singole regioni italiane come mostrato in figura 2.3:

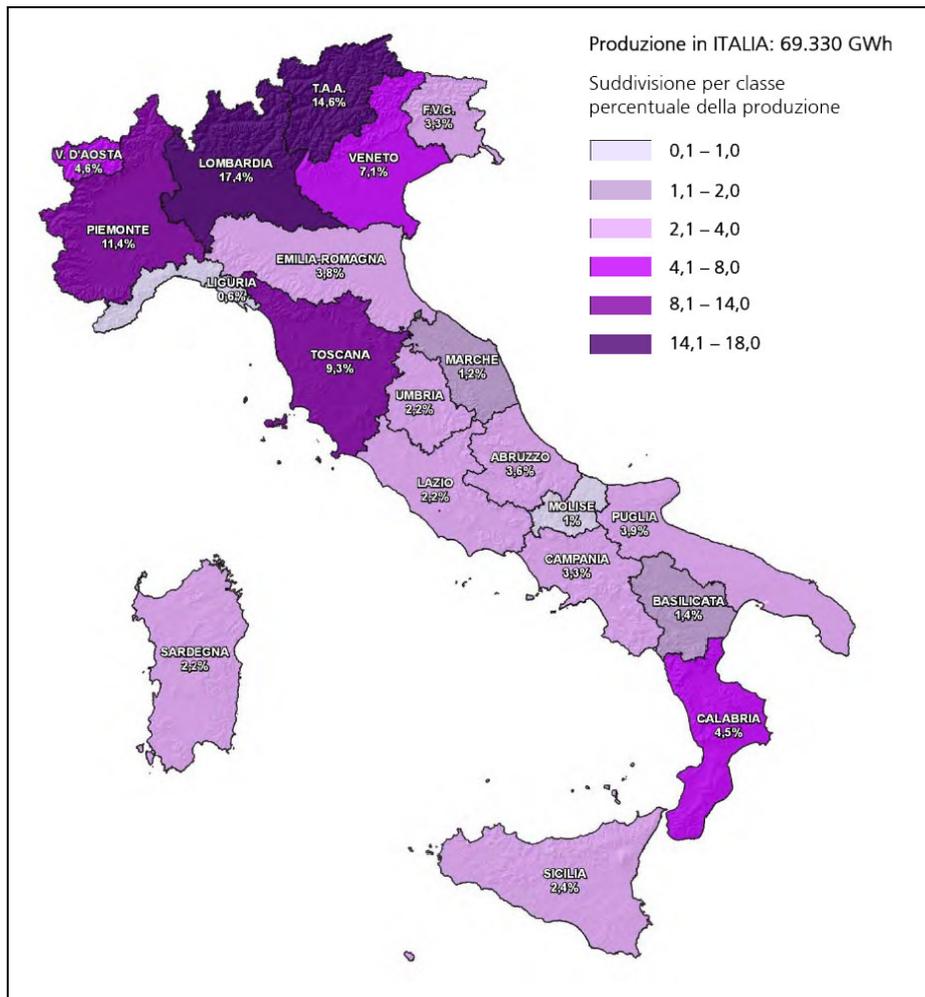


Figura 2.3 Produzione di energia elettrica da biomasse: Suddivisione per classe percentuale della produzione

La distribuzione regionale della produzione rinnovabile totale presenta una demarcazione piuttosto netta tra le Regioni dell'Italia settentrionale ed il resto delle Regioni peninsulari ed insulari. Il 63% della produzione rinnovabile proviene infatti dal Nord. In particolare si segnalano le alte quote della Lombardia (17,4%) e del Trentino (14,6%), a cui fanno seguito Piemonte e Toscana. L'Italia centrale,

tranne l'eccezione della Toscana con 9,3%, presenta un quadro abbastanza omogeneo: i valori sono analoghi ed al disotto del 3%. Tra le Regioni meridionali è la Calabria a spiccare sulle altre con il 4,5%. Sicilia e Sardegna mostrano valori affini, rispettivamente del 2,4% e del 2,2%.

CAPITOLO 3

Tecnologie di utilizzo delle biomasse a scopo energetico

3.1 Generalità sull'utilizzo delle biomasse ai fini energetici

Di seguito vengono sintetizzati i vantaggi principali ottenibili nell'utilizzo delle biomasse, e gli aspetti critici che invece ne limitano lo sviluppo come fonte rinnovabile per la produzione di energia. I principali vantaggi sono:

- la biomassa per effetto della combustione, immette nell'atmosfera una quantità di anidride carbonica (CO₂) uguale a quella assorbita dalla pianta durante la sua crescita, pertanto essendo il bilancio di CO₂ complessivamente nullo, essa non contribuisce all'effetto serra;

- l'assenza o il basso contenuto di zolfo, piombo, idrocarburi incombusti e monossido di carbonio (presenti invece nei combustibili tradizionali) fa sì che, quando utilizzate in sostituzione di carbonio e olio combustibile, le biomasse contribuiscano ad alleviare il fenomeno delle piogge acide;
- le diverse fasi del ciclo produttivo del combustibile da biomassa, sia esso di origine agricola o forestale, creano posti di lavoro e favoriscono la rivitalizzazione dei rispettivi settori.

L'energia delle biomasse[15] riduce la dipendenza dalle importazioni di combustibili e diversifica le fonti di approvvigionamento energetico. Aderendo alla convenzione internazionale sul clima l'Italia si è impegnata a ridurre le emissioni in atmosfera di gas serra. La sostituzione di combustibili fossili con biomasse contribuisce al conseguimento di questo obiettivo.

A differenza delle altre rinnovabili, le biomasse rappresentano una fonte di energia utilizzabile in più settori, come generazione elettrica, produzione di calore e trasporti.

La biomassa è molto abbondante, si trova in quasi ogni parte della terra essendo costituita da alghe, alberi e letame. È rinnovabile grazie alla possibilità di rimboschimento.

Con la sua produzione si possono riqualificare terreni in stato di abbandono o inutilizzabili dall'agricoltura e creare occupazione nelle comunità rurali.

Il suo fine ciclo costituisce un potenziale fertilizzante.

I principali svantaggi sono:

- l'approvvigionamento del combustibile, che incide sui costi di esercizio dell'impianto sia a causa di una costante crescita dei prezzi, sia a causa dei costi di trasporto, soprattutto qualora ci si debba rifornire nelle regioni limitrofe. (soprattutto per impianti di medie-grandi dimensioni);
- la discrepanza tra la produzione di energia che è distribuita durante tutto l'arco dell'anno e la disponibilità di biomassa che è caratterizzata da forte stagionalità;
- la frammentazione fondiaria, che caratterizza la nostra penisola, limita la capacità delle singole aziende (soprattutto quelle di piccole dimensioni), di

acquistare costosi macchinari per la raccolta dei residui;

- la necessità di aumentare l'efficienza di conversione energetica che attualmente raggiunge mediamente valori intorno al 25% determinando un consumo specifico medio di 1,44 t/MWh elettrici (umidità 50%);
- l'incentivazione mediante i certificati verdi dando un valore unico al kWh "verde" prodotto, a prescindere dalla fonte utilizzata, provoca uno svantaggio per la biomassa rispetto alle altre che hanno costi di approvvigionamento nullo, o nel caso dei rifiuti che spesso vengono addirittura conferiti a prezzi negativi.

3.2 Principali metodologie per l'utilizzo energetico della biomasse

- i. I processi biochimici permettono di ricavare energia attraverso reazioni chimiche dovute al contributo di enzimi, funghi e microrganismi che sotto particolari condizioni vengono a prodursi. Tali processi di conversione vengono impiegati per biomassa avente rapporto C/N inferiore a 30 e umidità alla raccolta

superiore al 30%. Per tale motivo, risultano idonei alla conversione biochimica le colture acquatiche, alcuni sottoprodotti colturali (foglie, steli di barbabietola, ortive, patata ecc.), i reflui zootecnici e alcuni scarti di lavorazione (borlande, acqua di vegetazione, ecc.), nonché la biomassa eterogenea immagazzinata nelle discariche controllate.

- ii. I processi termochimici sono basati sull'azione del calore che permette lo svolgersi delle reazioni chimiche necessarie a trasformare la materia in energia. Tali processi di trasformazione sono utilizzabili per i prodotti e i residui cellulosici e legnosi in cui il rapporto C/N abbia valori superiori a 30 ed il contenuto di umidità non superi il 30%.

3.2.1 I processi biochimici

I trattamenti biologici possono avvenire utilizzando le seguenti tecnologie:

- digestione anaerobica;
- digestione aerobica;
- idrolisi (alcalina, enzimatica o acida);
- biofotolisi;
- estrazione di oli e produzione di biodisel.

3.2.1.1 La digestione anaerobica

La digestione anaerobica avviene in assenza di ossigeno e consiste nella demolizione, ad opera di microrganismi, di sostanze organiche complesse (lipidi, protidi e glucidi) contenuti nei vegetali e nei sottoprodotti di origine animale. Il prodotto di tale processo è un gas, chiamato biogas, e un effluente humificato e mineralizzato con ottime caratteristiche fertilizzanti. Il biogas ottenuto è costituito per il 50-70% da metano e per la restante parte soprattutto da CO₂ con piccole percentuali di acido solfidrico, idrogeno molecolare, ossido di carbonio e di idrocarburi insaturi.

3.2.1.2 La digestione aerobica

La digestione aerobica, consiste nella metabolizzazione delle sostanze organiche ad opera di microrganismi il cui sviluppo è condizionato dalla presenza di ossigeno. Questi batteri convertono sostanze complesse in altre più semplici, liberando CO₂ ed H₂O e producendo un elevato riscaldamento del substrato, proporzionalmente all'attività metabolica. Il calore può essere trasferito all'esterno mediante scambiatori a fluido.

3.2.1.3 L'idrolisi

L'idrolisi, è un trattamento chimico che consiste nella trasformazione, mediante un acido forte o tramite degli enzimi, della cellulosa in zuccheri e della successiva fermentazione di quest'ultimi in etanolo. L'idrolisi acida avviene tra i 100 e 300 °C e dura pochi minuti; gli zuccheri vengono poi raffreddati e sottoposti a fermentazione mediante lieviti. L'idrolisi mediante gli enzimi avviene ad una temperatura compresa tra i 30 e i 60 °C in una soluzione acquosa al 90% di biomassa finemente tritata; tale processo dura circa 2-3 giorni. Essa presenta un rendimento teorico del 90% contro il 60% dell'idrolisi acida, ma necessita di mantenere stabili le condizioni per gli enzimi.

3.2.1.4 La biofotolisi

La biofotolisi è un processo naturale dove si rompono i legami carbonio-idrogeno delle molecole organiche attraverso l'azione della radiazione ultravioletta.

3.2.1.5 La produzione di oli e di biodiesel

La produzione di oli e di biodiesel, avviene mediante l'utilizzo di piante oleaginose (soia, colza, girasole, ecc.).

Caratteristica comune di tutte le oleaginose è quella di essere ricche di materie proteiche che, dopo l'estrazione dell'olio, possono essere utilizzate per l'alimentazione animale sotto forma di panelli. Le principali piante, in Europa, sono la colza e il girasole (i principali Paesi produttori europei sono per la colza la Germania, la Francia, la Gran Bretagna e la Danimarca; per il girasole la Francia, la Spagna e l'Italia); la coltivazione della soia, invece, avviene principalmente in America (Stati Uniti, Brasile e Argentina). Gli oli vegetali possono essere utilizzati tal quali o esterificati.

3.2.2 I processi termochimici

I processi termochimici interessano la quasi totalità dei sistemi per il recupero energetico delle biomasse a tecnologia complessa. Questi processi riscuotono grande successo per diversi motivi, tra cui:

- la forte riduzione del volume dei residui da conferire in discarica;
- l'efficacia del processo poco dipendente dalla composizione della biomassa;
- la possibilità di recuperi energetici anche attraverso la produzione di combustibili derivati RDF (Refuse Derived Fuel);

- la notevole varietà di soluzioni tecnologiche.

Dopo la fase di essiccazione si possono verificare due fenomeni opposti a seconda della quantità di aria comburente: la combustione, processo termochimico per ossidazione, e la pirolisi, processo termochimico in assenza di ossigeno. Intermedia tra le due tipologie c'è la gassificazione[16]. In definitiva, i processi termochimici applicati in impianti disponibili sul mercato sono:

- combustione diretta (ossidazione);
- pirolisi (distillazione);
- gassificazione (ossidazione-distillazione).

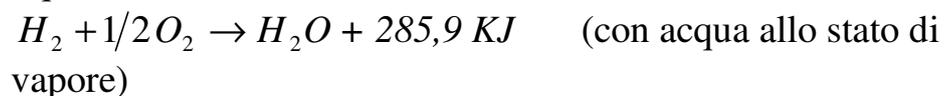
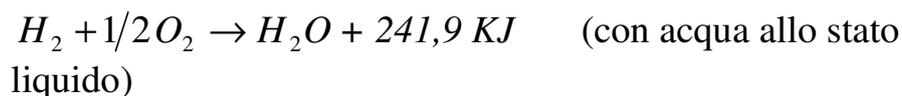
La scelta di uno di questi processi dipende, oltre che da motivi relativi all'affidabilità, costo e maturità tecnologica, anche dall'opportunità di una delle forme di recupero energetico possibili. Attraverso la combustione diretta si effettua un recupero energetico dal calore dei fumi, mentre negli altri due processi il recupero riguarda il tipo di combustibile derivato (RDF secondario) che si ottiene. Nei prossimi paragrafi si daranno cenni sui primi due processi mentre, il processo di gassificazione, argomento di questa tesi, sarà trattato più diffusamente nel capitolo successivo.

3.2.2.1 La combustione diretta

Per molto tempo, la combustione diretta è stata l'unico mezzo per produrre calore ad uso domestico ed industriale. Oggi la combustione interessa non solo la legna, ma anche gli scarti forestali, la paglia, i residui dell'industria del legno (segatura, trucioli), dell'industria agroalimentare (bagasse, gusci, noccioli ecc.) ed i rifiuti solidi urbani. Il processo di combustione permette la trasformazione dell'energia chimica intrinseca alla biomassa in energia termica mediante una successione di reazioni chimiche. La reazione è detta di ossidazione ed è fortemente esotermica. Essa avviene tra un combustibile e un comburente che è di solito l'ossigeno presente nell'aria che è introdotto nel forno dove avviene il processo. Il risultato del processo è la trasformazione della parte combustibile della biomassa in anidride carbonica e vapore d'acqua con produzione di calore che viene recuperato mediante scambiatori di calore in cui si trasferisce l'energia termica ad altri fluidi vettori, quali aria o acqua. La quantità di energia termica fornita dalla biomassa varia a seconda della tipologia di biomassa considerata, della quantità di ceneri prodotte e del contenuto di umidità. Una reazione con aria stechiometrica produce una combustione incompleta a causa della scarsa efficienza nei processi di ossidazione, producendo una notevole percentuale di incombusti. Per evitare questo fenomeno si

usa aumentare la portata di comburente di una certa quantità, detta eccesso d'aria. D'altro canto, si è osservato che una quantità d'aria eccessiva determina un ambiente inutilmente ossidante, soprattutto nei punti della camera di combustione dove i processi di combustione sono già terminati. L'aria introdotta provoca, inoltre, un abbassamento della temperatura di fiamma, rendendo spesso necessaria una integrazione della potenza termica con combustibili tradizionali e aumentando la portata dei fumi da trattare. Data l'influenza dell'eccesso d'aria sul rendimento della combustione e sulle dimensioni dell'impianto, è logico che questo vada mantenuto entro opportuni limiti, ma tali da consentire la riduzione degli incombusti e dei prodotti di reazione indesiderati.

Lo studio della combustione di un materiale come quello ipotizzato può essere limitato alla considerazione delle sole reazioni principali, cioè quelle che avvengono tra l'ossigeno e gli elementi che caratterizzano il combustibile da un punto di vista energetico: il carbonio e l'idrogeno. Tali reazioni seguono le seguenti equazioni chimiche:



Comunque, l'ossidazione del carbonio presente non è mai totale; come conseguenza di questo fatto si ha la formazione di monossido di carbonio secondo la relazione:



La combustione può essere suddivisa in due fasi: nella prima fase, detta di riscaldamento ed essiccazione, avviene l'eliminazione dell'umidità presente nel combustibile. Quindi, il materiale essiccato subisce una distillazione, seguita, a sua volta, dalla fase di combustione propriamente detta. Nell'operazione di essiccazione sono richiesti circa 2,51 MJ per ogni kg di acqua presente. Complessivamente, il processo è esotermico, ma, inizialmente, risulta necessario un apporto di energia per dare inizio alla reazione. Il vero comportamento della reazione inizia a manifestarsi al termine della fase di essiccazione (intorno a 250-300°C), ma solo una volta superati i 400°C che l'energia generata risulta sufficiente all'autosostentamento. Nell'insieme le reazioni permettono il raggiungimento di temperature superiori ai 1000°C. Il rendimento termico di questo processo va ridotto in funzione del tasso di umidità contenuta negli scarti. Il processo termina con l'allontanamento delle scorie. In relazione al tipo di

biomassa utilizzata come combustibile, al contenuto di umidità presente e alla quantità di ceneri, l'energia termica derivante dalla combustione può assumere valori compresi tra i 10-19 MJ/Kg.

Durante il processo di combustione, un altro rischio da evitare è quello legato alla fusione delle ceneri, che, solidificandosi nelle zone più "fredde", potrebbero portare al blocco dell'impianto. Per sicurezza si stabilisce, quindi, un limite superiore alla temperatura in camera di combustione di 1000°C, da considerarsi quale limite tecnologico dell'impianto. Di recente, il valore minimo della temperatura in camera di combustione è stato abbassato a 850 °C (in precedenza fissato a 950 °C). Tale valore rende possibile la formazione di limitate concentrazioni degli ossidi di azoto (NO_x).

3.2.2.2. La pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore, a temperature comprese tra 400° e 800°C, in completa assenza di un agente ossidante, oppure con una ridottissima quantità di ossigeno (in quest'ultimo caso il processo può essere descritto come una parziale gassificazione). A differenza della combustione diretta, nella pirolisi avviene una reazione endotermica che assorbe

modeste quantità di calore in un ambiente povero di ossigeno e crea dei prodotti finali ad alto potere calorifico. I prodotti finali di pirolisi si dividono in:

- una frazione aeriforme, costituita prevalentemente da H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ;
- una frazione liquida costituita da catrame, acqua e composti organici TAR (vapori condensabili);
- una frazione solida contenente inerti, ceneri e char.

Le proporzioni relative risultano fortemente dipendenti dal tipo di processo e dalle condizioni operative utilizzate. La pirolisi infatti può essere condotta in diverse condizioni di temperatura e pressione, in assenza o in carenza delle quantità di aria e ossigeno necessario alla completa combustione dei materiali trattati e con la eventuale immissione di sostanze adatte al completamento delle reazioni desiderate. Per un buon rendimento di conversione, l'umidità della biomassa non deve superare il 20%. Occorre, quindi, una fase di essiccazione preventiva, condotta per via naturale o mediante l'impiego di forni, seguita da un'operazione di sminuzzamento, la cui necessità è dettata da ragioni di cinetica chimica e dalle caratteristiche di pezzatura del prodotto finale. Per completezza, va detto che la pirolisi ha raggiunto i suoi migliori risultati nel

trattamento di scarti industriali omogenei, o in genere di biomasse con una composizione il più possibile costante. I parametri che influenzano, in generale, la resa del prodotto sono:

- la velocità di riscaldamento;
- la temperatura del reattore: a pressione atmosferica, all'aumentare della temperatura, aumenta la resa in gas e diminuisce la resa in olio combustibile e carbone vegetale;
- il tempo di ritenzione nel reattore.

Regolando i valori di temperatura, pressione e ossigeno, si possono variare i risultati del trattamento. In particolare le reazioni a bassa temperatura, inferiore ai 500 °C, favoriscono la formazione di prodotti condensabili, mentre quelle a più alta temperatura provocano una distruzione maggiore della struttura molecolare e facilitano il generarsi di prodotti gassosi. Le modalità più comuni di esecuzione del processo sono:

- pirolisi lenta (carbonizzazione): per valori sino a 400-500 °C, che origina carbone di legna, una miscela di gas (condensabili ed incondensabili) e composti liquidi (catrami, oli, ecc.). Durante la

carbonizzazione la produzione del carbone di legna corrisponde al 30%-35% del materiale secco di partenza; la produzione di gas è pari al 15% -20% della sostanza secca; i componenti liquidi rappresentano circa il 25% e sono costituiti da catrami e dall'acido pirolegnoso;

- pirolisi veloce (flash): massimizza la produzione di liquido fino a più dell'80% in peso utilizzando temperature relativamente basse, tipicamente intorno ai 500 °C, comunque al di sotto di 650 °C, con tempi di residenza inferiori ad 1 secondo. Simile alla flash pirolisi, ma a temperature più elevate (superiori ai 700 °C), è il processo che, con elevate velocità e tempi brevi di reazione, consente la massimizzazione della resa in prodotto gassoso fino all'80% in peso del materiale di partenza;
- pirolisi "convenzionale". Con temperature inferiori ai 600 °C e velocità di reazione moderate fornisce, approssimativamente, proporzioni uguali di prodotti gassosi, tar e char. Il rendimento energetico di conversione del processo di pirolisi oscilla tra il 70% e 80%, scendendo sensibilmente qualora alcuni dei prodotti di reazione non vengano utilizzati, quali, ad esempio, le sostanze condensabili ricche di fenoli e di composti aromatici.

Di seguito è riportata una schematizzazione delle filiere energetiche più importanti legate alla biomassa:

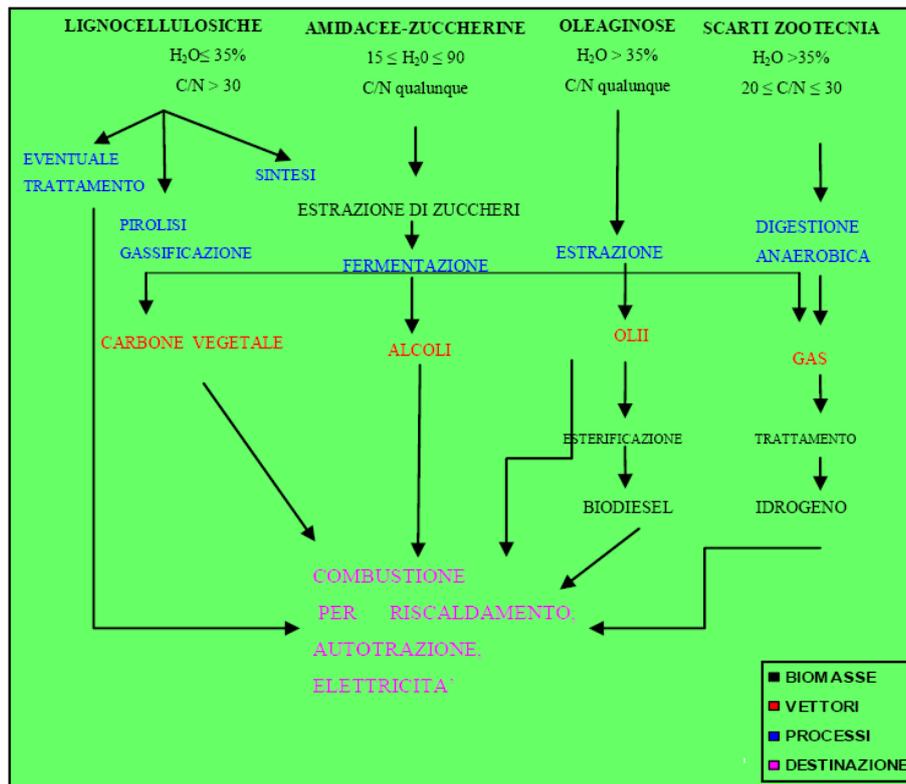


Figura 3.1 Schema delle principali filiere energetiche da biomassa

3.2.2.3 La gassificazione

Il processo di gassificazione della biomassa, seguito dalla reazione di water-shift, è oggi il sistema più studiato per la produzione di idrogeno da questa risorsa[16]. Per gassificazione si intende l'ossidazione incompleta di una

sostanza in ambiente ad elevata temperatura (800÷900 °C) per la produzione di un gas combustibile (detto anche syngas o gas di gasogeno) di basso potere calorifico inferiore (rispetto ai 35000 kJ/Nm³ del metano), variabile tra i 4000-5000 kJ/Nm³ (gassificatori ad aria)[17,18,19] e i 14000-15000 kJ/Nm³ nel caso di gassificatori a ossigeno, meno diffusi[20,21]. I gas prodotti dalla gassificazione della biomassa consistono in una miscela di monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, idrogeno e vapor d'acqua. I gas possono essere utilizzati per la produzione di calore in normali boiler o per alimentare direttamente motori alternativi o turbine a gas; possono inoltre essere sintetizzati per la produzione di biocombustibili, trasformando il gas di gasogeno in alcool metilico o metanolo[22,23,24,25].

Il processo di gassificazione consiste quindi nella conversione di un combustibile solido in un gas a basso o medio potere calorifico attraverso essenzialmente una prima reazione di pirolisi (in cui i composti volatili sono liberati) seguita da una seconda reazione, quella di gassificazione del carbone (char) rimasto a valle della fase di devolatilizzazione. Dato che la biomassa ha un maggior contenuto di composti volatili (70-76 % su base secca) rispetto al carbone (circa 30 %), la fase di pirolisi riveste un

ruolo di particolare importanza in confronto a quanto avviene per la gassificazione del carbone.

La filiera di produzione di idrogeno da biomassa solida è dunque fondata sulle seguenti fasi principali:

- pre-trattamento della biomassa;
- gassificazione (syngas);
- gas-cleaning;
- reforming, water-shift per ottenere il rapporto $H_2:CO$ desiderato;
- produzione di idrogeno (od eventualmente sintesi di metanolo);
- purificazione.

A valle di tale processo, e se la taglia di impianto lo consente, si può poi anche pensare di integrare un sistema di produzione di energia basato sull'uso di turbina a gas, od un vero e proprio ciclo combinato, alimentato con i gas poveri risultanti dalla produzione di idrogeno (o metanolo).

Il syngas può essere pulito utilizzando metodi a bassa temperatura (ad esempio water scrubbing) od alta temperatura (hot-gas cleanup), questi ultimi basati principalmente sull'uso di filtri ceramici (350-800 °C). Come già anticipato, la fase di gas cleaning è necessaria per rimuovere dal gas i residui bituminosi (tar)[26], le polveri

ed i composti alcalini ed alogenati che possono “avvelenare” i catalizzatori a valle o corrodere i materiali[27]. Il gas di sintesi contiene un volume non trascurabile di metano ed altri idrocarburi: la fase di reforming converte questi composti in CO ed H₂ tramite l’uso di vapore su un letto di catalizzatore (nichel)[28,29]. A questo punto l’idrogeno viene separato dalla corrente di gas prodotta attraverso sistemi del tipo PSA (Pressure Swing Adsorption), basati sull’adsorbimento selettivo in un solido ad elevata pressione, seguito da rilascio a bassa pressione. In alternativa a questa soluzione si può ricorrere all’uso di membrane, anche se questo comporta altre problematiche.

Relativamente alla fase di gassificazione, oltre ai sistemi tradizionali (autothermal gasification) si sono sviluppati anche processi di tipo cosiddetto allothermal gasification, in cui la decomposizione per via pirolitica della biomassa e la successiva gassificazione di carbone e catrami è svolta attraverso l’iniezione di vapore surriscaldato generato esternamente al reattore.

Esempi di gassificatori, illustrati anche più avanti, sono:

- Sylvagas (BLC/FERCO): gassificatore a letto fluido ricircolante, bassa pressione, indirectly-heated. E’ un

classico esempio di gassificazione caratterizzata da marcata pirolisi. Talvolta è presente anche vapore.

- IGT (Institute of Gas Technology): gassificatore in pressione, ad ossigeno;
- TPS (Termiska): gassificatore a letto fluido ricircolante;
- Enerkem: gassificatore a letto fluido bollente;
- Texaco: gassificatore in pressione e ad elevata temperatura.

Fornendo ossigeno al processo permette di evitare di fornire energia per sostenere lo stesso. Ciò però comporta una diluizione del syngas prodotto con CO₂ e presenza di azoto nel caso l'ossigeno sia introdotto come aria (altrimenti si devono considerare i costi connessi alla produzione di ossigeno puro).

Al pari di altri impianti che trattano gas combustibili o nocivi, in fase di progettazione devono essere opportunamente considerati e risolti i problemi connessi alla sicurezza impiantistica.

I gassificatori richiedono inoltre una precisa definizione delle caratteristiche chimico-fisiche della biomassa in ingresso in termini di qualità, pezzatura ed umidità, con notevole incremento nei costi di pretrattamento e preparazione del combustibile rispetto ad esempio alla

combustione diretta per la produzione di energia (esistono infatti impianti, come il Wartsila BioPower, in grado di accettare biomassa in ingresso con grado di umidità variabile dal 10-15 % sino al 60 %).

3.2.2.4 Il processo di gassificazione

La gassificazione è un processo termochimico tramite il quale si ha la possibilità di produrre gas combustibile da biomassa o carbone, gas che potrà essere a sua volta convertito in elettricità direttamente, con l'uso delle fuel cell o indirettamente, per mezzo processi di combustione. In realtà la gassificazione ad aria e la combustione diretta hanno un principio di funzionamento non molto dissimile: in entrambi i casi il materiale organico reagisce con l'ossigeno a formare, nel primo caso, principalmente CO ed H₂, mentre nel secondo CO₂ ed H₂O. La seconda differenza consiste nel fatto che la combustione è un processo fortemente endotermico, mentre la gassificazione, almeno nelle prime fasi assorbe calore: possiamo dire che la combustione converte l'energia chimica del combustibile in calore, mentre la gassificazione converte un vettore solido di energia chimica in un vettore gassoso.

Fasi del processo di gassificazione

Il processo di gassificazione si può pensare composto da quattro diverse fasi, che sono:

1. essiccazione;
2. pirolisi;
3. combustione;
4. riduzione.

Questi processi si possono pensare localizzati in diverse zone del gassificatore. In effetti, i confini di tali zone non sono netti, ma anzi vi sono delle zone di sovrapposizione che in ogni modo non inficiano la validità dello studio semplificato del processo complessivo. Occorre precisare che la fase di combustione avviene solo se l'agente gassificante contiene ossigeno[30]. Tuttavia nella gassificazione a vapore il residuo solido viene quasi sempre bruciato in un apposito combustore, al fine di garantire l'equilibrio termico, pertanto anche qui si può considerare la combustione come una fase della gassificazione, tenendo però presente il diverso significato che riveste in questo caso[30].

Il processo complessivo è inizialmente endotermico, risulta quindi necessario fornire una certa energia di attivazione. Una volta a regime, la reazione diviene esotermica e si autosostiene[31].

Essiccazione

L'essiccazione è la prima fase dell'intera gassificazione; questo processo endotermico consiste nell'evaporazione dell'acqua presente nel materiale come umidità ed avviene ad una temperatura compresa tra i 70 - 150°C.

A regime, il calore necessario al verificarsi di tale fase è ottenuto a spese di quello sviluppato nella zona di combustione. Di solito, per evitare un'eccessiva diminuzione della temperatura nella zona in cui si verifica l'essiccazione, viene richiesto che l'umidità presente nel combustibile non superi il 30% in peso. In questa fase comincia anche l'eliminazione dei componenti volatili presenti nel combustibile.

Pirolisi

Il processo di pirolisi, ovvero della devolatilizzazione del materiale, procede in pratica sotto tutti gli aspetti come un processo irreversibile. La natura dei prodotti principali possono essere derivati dalla natura delle molecole originarie, la loro stabilità è direttamente legata alla lunghezza dei legami chimici più deboli. I prodotti primari possono dare reazioni secondarie in funzione delle loro stabilità e reattività. Il processo nella sua globalità è influenzato da molteplici effetti quali: cinetiche chimiche, trasporto di massa e di calore che risultano dipendenti dalla

temperatura e dalle caratteristiche chimico-fisiche dei materiali. I materiali lignocellulosici sono costituiti essenzialmente da lignina, cellulosa ed emicellulosa: ciascuna di tali sostanze ha un comportamento diverso se soggetta a riscaldamento.

Sulla base di ricerche svolte da Shafizadeh, Broido, Milne, Diebold e altri si è giunti ad una semplificazione dei meccanismi di reazione della fase di pirolisi secondo lo schema di figura 3.1:

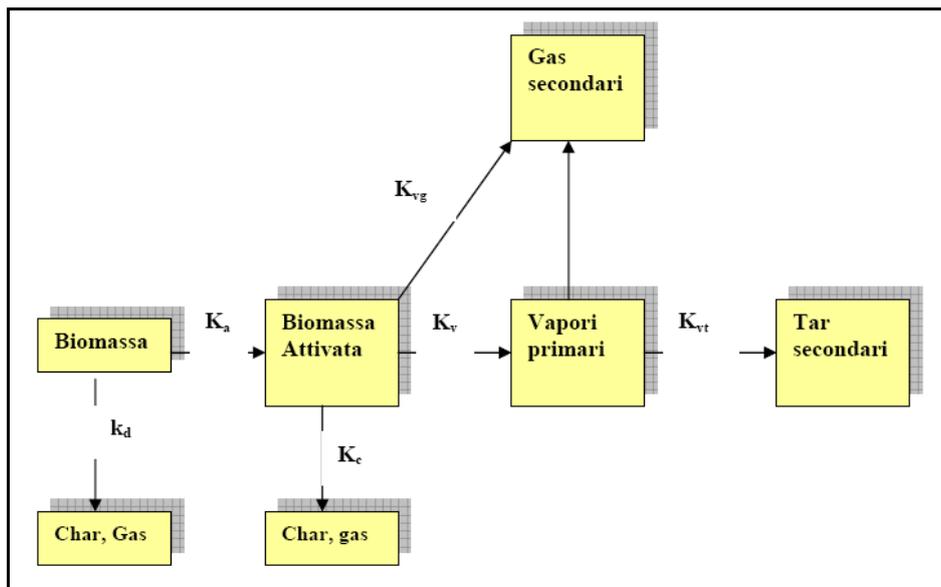


Figura 3.2 Meccanismo di Reazione della fase di pirolisi

La prima reazione avviene a temperature inferiori a 250°C con formazione di char e gas. Durante tale fase iniziale si ha la formazione di radicali liberi carbonilici, con la conseguente emissione di ossido di carbonio, anidride

carbonica, vapore d'acqua e composti organici come l'acido acetico e il metanolo.

La seconda reazione avviene a temperatura superiore a 300°C; tale reazione è caratterizzata da una fase principale di depolimerizzazione e transglicolazione e ha luogo quando la matrice iniziale raggiunge un opportuno grado di flessibilità (attivazione); durante tale fase si ha la produzione di gas, char e vapori, cioè idrocarburi ad elevato peso molecolare (catrami). In funzione della temperatura i vapori iniziali vengono ad essere convertiti in varie specie, cioè diventano gas o tar secondari; infatti al di sopra della temperatura finale, 500°C, si assiste ad un rapido aumento del gas prodotto. Da sottolineare che la fase di pirolisi è importante in quanto è artefice della produzione dei tars che si trovano poi nel syngas alla fine del processo di gassificazione. I campi massimi di ciascuna frazione (tar, gas, char) dipendono dal tipo di biomassa, dalla temperatura finale e dalla velocità di riscaldamento; per quanto riguarda la velocità di riscaldamento si è notato che elevati coefficienti di scambio, piccole dimensioni della particella sono favorevoli alla produzione e alla formazione di tar e gas, anche se ad alta temperatura le differenze tra le rese finali tendono ad affievolirsi (rif. 22). Per quanto riguarda la composizione del gas essa non varia molto tra 500 e 900°C col tipo di biomassa usata e la concentrazione di CH₄

presenta un massimo intorno a 750°C con una concentrazioni pari a circa 13-15%. Le alte temperature aumentano il tenore di H₂ e CO e riducono la CO₂.

Alla fine del processo rimangono, quindi, una frazione solida carboniosa (Char) ed una volatile formata da elementi gassosi e condensabili.

Ossidazione

Nel caso in cui l'agente gassificante contenga ossigeno, si realizza dove l'agente stesso viene insufflato e, dato che la quantità di ossigeno è inferiore a quella stechiometrica, interesserà solo una parte del potenziale combustibile presente.

L'energia termica che si genera per effetto di questa fase è fondamentale per assicurare il regolare decorso dell'intero processo di gassificazione[31].

L'elevata temperatura raggiungibile viene limitata per non provocare eccessive sollecitazioni termiche alle pareti del gassificatore, ma permette comunque un'adeguata trasmissione del calore verso le zone superiori dello stesso, garantendo una più veloce essiccazione dello scarto e una pirolisi più completa. Questo processo di ossidazione dà origine ad un gas composto essenzialmente da CO₂ e vapore acqueo; quest'ultimo è dovuto alle reazioni chimiche di ossidazione e all'umidità rimasta nel combustibile. Il vapore

che si sviluppa dalle reazioni di combustione contribuisce alla produzione di energia termica, mentre quello che è originato dall'umidità del combustibile esige la fornitura di un certo apporto termico per ottenerne l'evaporazione, causando quindi una diminuzione della temperatura e della velocità delle varie fasi. L'energia necessaria all'intero processo di gassificazione è, infatti, in massima parte sviluppata dall'ossidazione. Inoltre, la minore entalpia sensibile posseduta dal vapore acqueo e dall'anidride carbonica fa sì che sia disponibile una minor quantità di energia per la successiva reazione di riduzione.

Riduzione

Il principale scopo di un processo di gassificazione è produrre dal carbone contenuto nel char primario frutto della pirolisi una miscela di gas con un elevato tenore di idrogeno e monossido di carbonio. Ciò avviene attraverso la successione di cinque passi (fig. 3.3):

- diffusione dei reagenti attraverso il film stagnante che circonda la particella, fino alla superficie della stessa;
- diffusione del gas attraverso i pori verso il centro della particella;
- adsorbimento, reazioni superficiali e desorbimento sulle pareti dei pori e/o sulla superficie esterna;

- diffusione dei prodotti fuori dai pori; diffusione dei prodotti attraverso il film stagnante verso l'ambiente gassoso di reazione.

Uno sugli altri, più di uno o addirittura tutti questi passi possono risultare determinanti nel processo di gassificazione a seconda delle condizioni di temperatura, pressione, composizione del gas e grado di avanzamento delle reazioni.

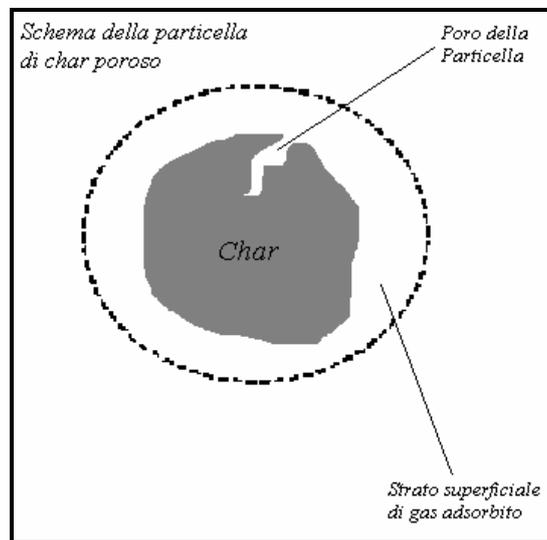
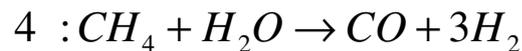
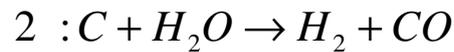


Figura 3.3 Schema della Particella di char poroso

Come si vedrà in seguito, nella zona di riduzione del carbonio vige una temperatura variabile tra 700 e 900°C: a temperature inferiori a 900 °C, il trasferimento attraverso i pori delle particelle di carbonio sono processi più veloci rispetto alla reazione chimica. Ne consegue che è la cinetica di quest'ultima il fattore di controllo della rapidità del processo globale di formazione del gas combustibile. Le

reazioni che guidano il processo chimico di riduzione sono date dal seguente schema:



La reazione 2 (steam reforming del carbone) è il principale processo endotermico di questa fase, mentre la reazione 1 (Boudard) converte l'anidride carbonica prodotta dai processi che avvengono nelle fasi precedenti in monossido di carbonio. Le velocità di queste due reazioni sono simili (la reazione 2 è in alcune condizioni leggermente più veloce), ma la reazione di Boudard[32] è più semplice da studiare e fornisce un indicatore della reattività di differenti chars. Inoltre la reazione di Boudard è importante soprattutto nei gassificatori downstream dove le pareti di metallo possono promuovere la reazione inversa ed il deposito di soot.

La reazione 3 rappresenta la formazione di metano attraverso la idrogassificazione del char che, contrariamente alle altre, è favorita a basse temperature. Ma l'incidenza di questa reazione è fortemente legata anche alla reattività del char ed alla pressione parziale dell'idrogeno: per avere alte

rese di metano (a parità di temperatura) occorrono riscaldamenti veloci ed alte pressioni.

Contemporaneamente avviene anche la riduzione del metano mediante la reazione di steam reforming (reazione 4), pertanto la produzione netta del metano è data dalla somma delle reazioni 3 e 4. A temperature medio-alte, la seconda reazione è più veloce della prima, per cui molto spesso in questa fase si ha un consumo e non una produzione di metano: un alto tenore di CH_4 nel syngas è spesso indice di abbassamenti di temperatura all'interno del gassificatore, suggerendo anomalie di funzionamento.

Affinché la gassificazione proceda ad un tasso significativo, occorre che la temperatura sia sensibilmente al di sopra dei 500°C , almeno attorno agli 800°C (come avviene nella maggior parte dei processi industriali), pertanto la qualità del gas prodotto è fortemente dipendente dal tipo di agente gassificante e dalla quantità di calore introdotto nel sistema. In queste condizioni di temperatura ed in presenza di elevate quantità di acqua e monossido di carbonio, sicuramente avrà luogo la reazione omogenea di Water Gas Shift (reazione 5).

Vantaggi della gassificazione

I vantaggi di avere un combustibile gassoso in luogo di uno solido sono molteplici ed importanti: una più facile

distribuzione, la possibilità di controllarne automaticamente la combustione per ottenere rendimenti elevati e minori tassi di emissione di inquinanti, ottenere temperature di combustione indispensabili per molti usi industriali[36]. Inoltre, nell'ottica della produzione elettrica, consente l'accoppiamento con utilizzatori ad elevato rendimento come il ciclo combinato o la fuel cell[33,34,35]. A parità di energia disponibile, quindi, quella accumulata nel syngas ha un valore termo-economico maggiore, in una misura che dipende, evidentemente, dall' utilizzo del gas stesso.

La gassificazione di biomassa è nota da tempo, ma solo recentemente è tornata di attualità, perciò esistono ancora una serie di possibilità di recente introduzione che promettono ampi margini di miglioramento come la gassificazione a due stadi che separa fisicamente, in due reattori, la pirolisi e la riduzione della biomassa consentendo alcuni notevoli vantaggi.

Si può, ad esempio, operare una combustione parziale dei vapori di pirolisi, ottenendo grossi vantaggi sulla presenza di Tar nel syngas. Questo risultato, oltre ad un fattore importante per l'ambiente, consente un notevole risparmio sull'impianto di clean-up del gas prodotto, aspetto di non secondaria importanza sia per un fattore legato ai costi sia in vista di un accoppiamento con la cella a combustibile, dato che si eliminerebbero parte delle perdite

di calore sulla linea di alimentazione della cella aumentando l'efficienza.

La reformazione a stadi, inoltre, godrebbe di una appetibilità commerciale di non poco conto, ponendo infatti le basi ad una produzione maggiormente capillare della biomassa. E' infatti possibile, in linea di principio, porre il reattore di pirolisi non necessariamente vicino al reformer, ma lì dove vi è la produzione della biomassa, semplificando notevolmente la fase del trasporto che da sempre è un annoso problema nella catena di utilizzazione di questa risorsa energetica.

Le due sopraccitate possibilità sono solo un esempio di un più ampio ventaglio di applicazioni che rendono la two-stage gasification interessante e, quindi, meritevole di ulteriori approfondimenti.

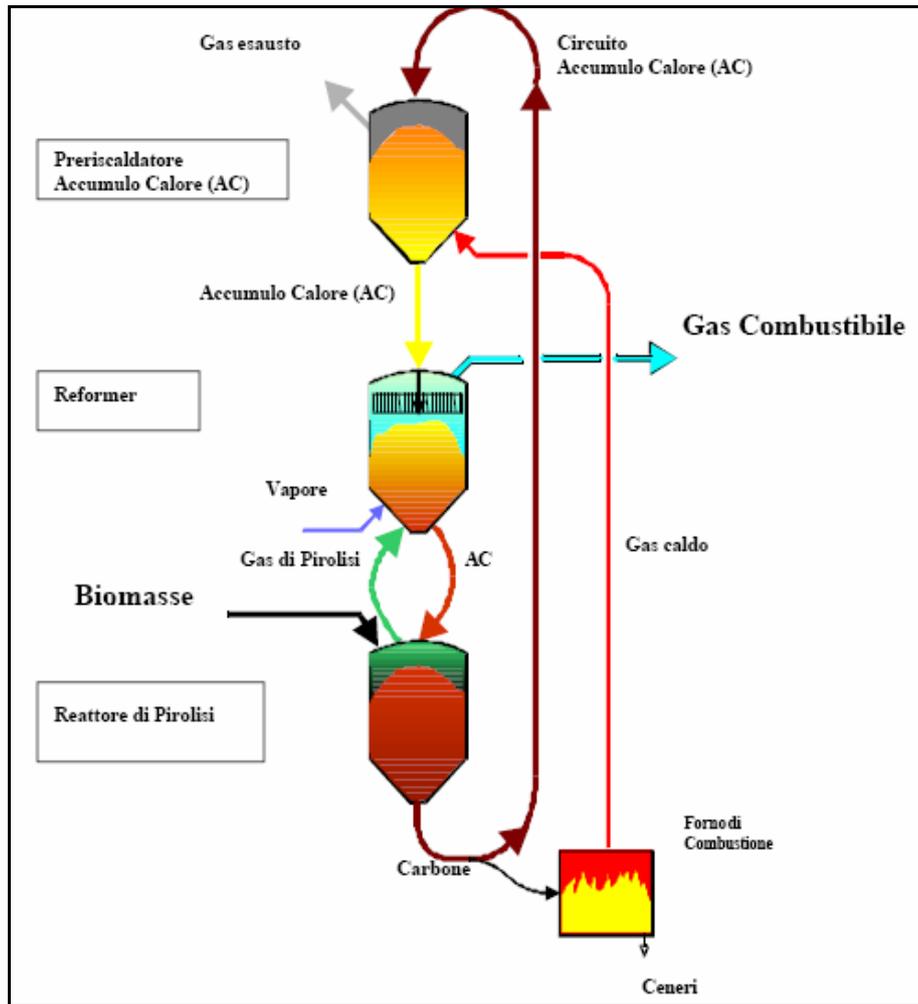


Figura 3.4 Schema di Processo della gassificazione a stadi mediante doppio stadio

Questa tecnologia è stata sperimentata con un certo successo ad Herten (progetto Blue Tower) e in maniera per certi versi simile sul gassificatore Viking a cura della Technical University of Denmark (DTU).

Una possibile linea di ricerca, qualora la priorità sia la massimizzazione dell'efficienza elettrica, potrebbe essere

investigare sull'uso di un utilizzatore del syngas ibrido fuel cell/turbina (FC/TG)[37,38,39]. In estrema sintesi si tratta di sostituire il classico combustore di un turbogas con la cella a combustibile, dato che all'uscita della cella il gas ha un contenuto entalpico di rilievo, recuperando il calore del gas in uscita dalla turbina per riscaldare l'aria entrante nella cella: evidentemente la configurazione ottimale dipende dal complesso dell'impianto e l'effettiva utilità dalle necessita dell'utente, ma certo pone l'intero sistema nelle condizioni di giungere a rendimenti complessivi molto interessanti.

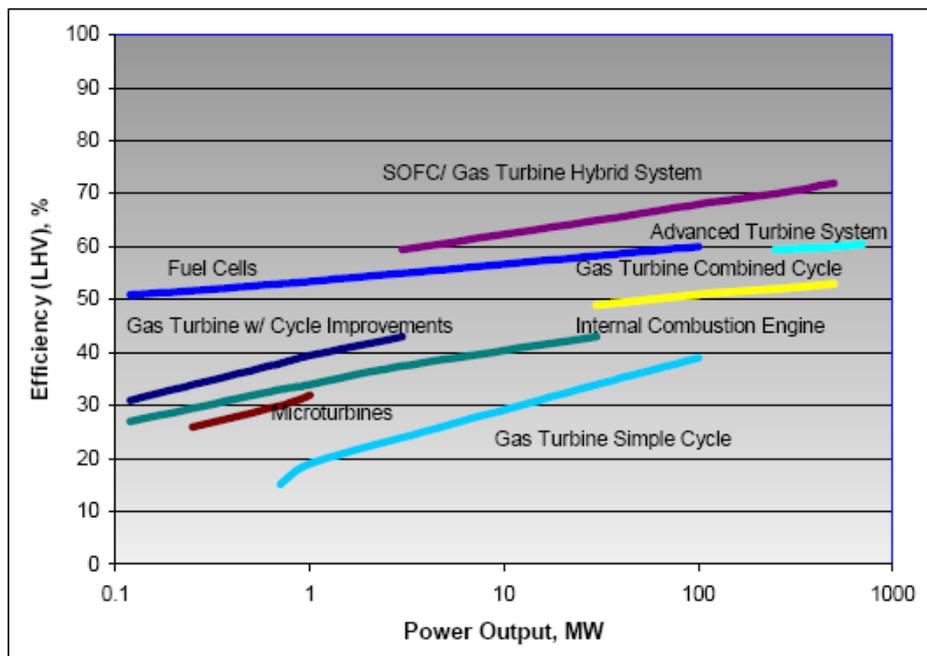


Figura 3.5 Efficienza di conversione vs potenze elettriche di impianto per differenti tecnologie di conversione

Inoltre gli effetti sinergici della tecnologia ibrida cella a combustibile turbina a gas, conducono all'abbattimento delle emissioni nocive: la quantità di NO_x nei gas di scarico è un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella dei cicli combinati alimentati con gas naturale. Il monossido di carbonio scende fino a 2 parti per milione (ppm), mentre il biossido di carbonio è considerevolmente minore rispetto a quello scaricato dagli impianti convenzionali.

Un'altra caratteristica peculiare di un sistema ibrido è la sua compattezza che consente di pensare ad un impiego nella produzione di energia elettrica distribuita sul territorio.

Dispositivi del genere possono essere progettati prevedendo celle del tipo MCFC o SOFC (che, tra l'altro, lavorano a temperature più alte), ma in Italia è prominente lo studio delle celle a carbonati fusi che offrono, a detta degli esperti di settore, una affidabilità maggiore. Sono stati proposti impianti del genere, a livello pre-industriale, dalla FUEL CELL ENERGY (DFC/TURBINE HYBRID SYSTEM) promettendo efficienze dell'ordine del 75%, ma anche presso centri di ricerche italiani come quello di Ansaldo o ENEA.

L'accoppiamento del processo di gassificazione della biomassa con la cella a combustibile consente inoltre di

valutare soluzioni impiantistiche ad ora abbastanza inesplorate ad esempio l'alimentazione del catodo della fuel cell attraverso i gas esausti del gassificatore che di fatto, usando la cella come "filtro", offre maggiori garanzie dal punto di vista della tutela ambientale e consente il sequestro della CO₂ uscente dall'anodo della fuel cell stessa, che quindi funge da concentratore dell'anidride carbonica predisponendo il sistema all'abbinamento con i processi di sequestro di tale elemento.

CAPITOLO 4

Tecnologie di Gassificazione della biomassa: Stato dell'arte

4.1 Introduzione

Negli ultimi 15-20 anni nel campo della gassificazione delle biomasse si sono intrapresi molti progetti e sono stati costruiti in tutto il mondo decine di impianti pilota e dimostrativi dove si sono sperimentate diverse tipologie di combustibili e diversi schemi di processo. Sono state progettate e testate varie tipologie di gasogeni, nuove apparecchiature di depurazione del gas e diverse modalità di generazione di energia (caldaie, motori a gas, motori Stirling, turbine, etc.)[40,41,42,43]. Alcuni progetti dimostrativi sono falliti per difficoltà economiche e/o finanziarie e commerciali, ma altri hanno raggiunto anche buoni risultati e qualcuno è stato coronato da successo raggiungendo la piena competitività sul mercato.

Attualmente sempre più nuovi soggetti (enti ed istituti di ricerca, università, agenzie governative, industrie) si stanno

interessando alla gassificazione delle biomasse e stanno aprendo nuove linee di ricerca.

4.2 Classificazione in base ai parametri tecnici di funzionamento

Le tipologie di gassificatori attualmente disponibili si differenziano in base a diverse variabili: conformazione del letto del reattore, agente gassificante usato, pressione di funzionamento, stato delle ceneri, tipo di biomasse utilizzate. Combinando tra loro queste variabili si possono ottenere diverse tipologie di impianto.

Volendo fare una classificazione sulla base dei parametri più caratterizzanti che sono la conformazione del letto e la pressione di funzionamento, possiamo individuare i seguenti tipi principali di gassificatori[44]:

- a Gassificatori a letto fisso (atmosferici);
 - a1 gassificatori downdraft (stratificati o Imbert);
 - a2 gassificatori updraft;
- b Gassificatori a letto fluido (atmosferici o pressurizzati);
 - b1 gassificatore a letto fluido bollente atmosferico;
 - b2 gassificatore a letto fluido circolante atmosferico;
 - b3 gassificatore a letto fluido bollente pressurizzato;
 - b4 gassificatore a letto fluido circolante pressurizzato.

4.2.1 Gassificatori a letto fisso

Tra i gassificatori a letto fisso esistono solo le tipologie a funzionamento atmosferico: nessun costruttore ha finora proposto o sta sviluppando tipologie di gassificatori a letto fisso pressurizzato e c'è da ritenere che per motivi economici nemmeno nel prossimo futuro tale schema sarà proposto.

Il letto del reattore viene detto fisso perché la biomassa inserita nel gasogeno poggia su una griglia e si muove verso il basso man mano che viene consumata. La gassificazione avviene, quindi, in condizioni essenzialmente statiche.

Le due tipologie più utilizzate sono i reattori downdraft (o equicorrente) ed i reattori updraft (o controcorrente). Un'altra tipologia è il gassificatore crossdraft, ma è poco utilizzato rispetto agli altri due.

La principale differenza tra questi due tipi di reattore è il verso del flusso del combustibile solido e dei gas (agente gassificante e gas prodotto).

Mentre nel tipo updraft il gas e la biomassa si muovono in senso opposto nel downdraft essi si muovono nella medesima direzione (verso il basso).

La differenza è fondamentale perché condiziona il processo stesso che subisce il combustibile e la qualità del gas prodotto. Infatti le zone di ossidazione e riduzione sono

invertite e, quindi, nel caso del downdraft i gas di pirolisi sono obbligati a passare attraverso la zona ad alta temperatura di ossidazione favorendo il cracking termico dei tars col risultato che il gas avrà un contenuto di sostanze condensabili di un ordine di grandezza minore rispetto al gas prodotto dal reattore updraft.

Tale basso contenuto di contaminanti rende possibile l'utilizzazione del gas prodotto direttamente in motori a combustione interna per la produzione di energia elettrica.

Per lo stesso motivo gli updraft non hanno praticamente possibilità di applicazione per la generazione di elettricità in MCI che richiederebbe una pulizia molto costosa. Ma, come si vedrà in seguito, la loro possibile e vantaggiosa utilizzazione è nella produzione di calore per riscaldamento.

Nella tabella 4.1 sono riassunte le caratteristiche principali delle due tipologie di gassificatori a letto fisso.

		Downdraft	Updraft
Biomassa		12-25	43-60
	Contenuto di ceneri (%dry)	0,5-6	1,4-25
	Dimensione [mm]	20-100	5-100
Temperatura del gas in uscita [°C]		700	200-400
tar [g/Nm ³]		0,015-0,5	30-150

Sensibilità alle fluttuazioni di carico	sensibile	non sensibile
Efficienza con gas caldo a pieno carico (%)	85-90	90-95
Efficienza con gas freddo a pieno carico (%)	65-75	40-60
H del gas prodotto [kJ/Nm ³]	4,5-5	5-6

Tabella 4.1 Caratteristiche principali tra i gassificatori a letto fisso downdraft e Updraft

Una distinzione deve essere fatta all'interno della tipologia downdraft tra il gassificatore di tipo Imbert e quello di tipo stratificato (detto anche open core). In quest'ultimo, sviluppato di recente, sia la biomassa che l'agente gassificante sono introdotte dall'alto, la biomassa è supportata da una grata e non si ha la sezione diretta (diabolo) tipica dell'Imbert. Esso non ha, quindi, le limitazioni che caratterizzano il tipo Imbert cioè la difficoltà di scale-up e le limitazioni sulla qualità e pezzatura del combustibile in ingresso.

Oltre a quelli descritti, negli anni passati sono stati progettati e costruiti diversi tipi di gassificatori a letto fisso.

In rapida elencazione si possono ricordare:

- Gassificatori di Ebelmen;
- Gassificatore a camere separate;
- Gassificatore di De La cotte;
- Gassificatore di Davy;

- Gassificatori a letto fluido

4.2.2 Gassificatori a letto fluido

Nei gassificatori a letto fluido, il reattore è riempito, oltre che dal combustibile (precedentemente semi-polverizzato), da materiale inerte (sabbia). Tale miscela viene resa fluida da una corrente d'aria immessa, dal fondo del reattore, con una opportuna velocità di sostegno (velocità di fluidizzazione) variabile specifica delle diverse tipologie di letto fluido.

Si possono suddividere come visto in gassificatori a letto bollente (BFB) e a letto circolante (CFB) e tra quelli atmosferici e pressurizzati.

Nel sistema a letto fluido bollente la velocità di fluidizzazione (1–2 m/s) è soffiata dal basso attraverso un letto di sabbia alluminosa inerte, a velocità sufficiente da tenerlo in uno stato di leggera sospensione, non in turbolenza, tanto da renderlo simile, appunto, ad un fluido. La fase densa (solido) e diluita (gas) sono presenti entrambe all'interno del letto, ma al di sopra di questo (che presenta un'altezza limitata a 1-2 m) esiste una regione dove si ha unicamente fase gassosa.

Il letto è inizialmente riscaldato dall'esterno con un bruciatore ausiliario, quando poi si raggiunge una temperatura sufficientemente alta (800-900°C), la biomassa,

in forma di minute particelle, è introdotta da un alimentatore meccanico.

Il combustibile viene alimentato con continuità nel reattore e si consuma nella quasi totalità. Il materiale inerte rimane nel reattore, salvo una certa quantità che viene trascinata dal flusso gassoso e che, dopo la sua filtrazione, viene riportata nel reattore stesso.

La temperatura di gassificazione può essere controllata facilmente variando la portata dell'aria e la quantità introdotta di biomassa. Poiché la temperatura media di funzionamento è inferiore a quella di fusione delle ceneri è possibile gassificare anche biomasse ad alto contenuto di ceneri basso-fondenti evitando problemi di agglomerazione e di clinkerizzazione.

La quantità di aria necessaria a fluidizzare il letto è circa un quarto di quella necessaria alla combustione totale, ma la sua presenza nella massa inerte consente un intimo mescolamento della stessa col combustibile.

Nel gassificatore a letto circolante la velocità del mezzo fluidizzante raggiunge i 5-6 m/s favorendo il mescolamento del letto e del combustibile. Una parte delle particelle di solido è trascinata via dal flusso d'aria, ma viene ricircolata tramite un apposito ciclone esterno che provvede alla separazione del solido trascinato.

I CFB hanno una potenzialità maggiore per unità di superficie del letto con conseguente diminuzione delle dimensioni del gassificatore stesso (peraltro più sviluppato in senso verticale).

I gassificatori atmosferici a letto fluido circolante hanno provato la loro efficacia con una facilità di scalabilità da pochi MWth fino ad oltre 100MWth. È questa la tecnologia preferita per applicazioni di larga scala e viene, infatti, utilizzata da diverse compagnie quali la TPS (impianto di Greve in Chianti), la FOSTER WHEELER (impianti di LAHTI-RUIEN CORENZO), la BATTELLE, la LURGI (impianto di Geertruidenberg) e la AUSTRIAN ENERGY (impianto di Zeltweg).

I gassificatori atmosferici a letto bollente sono proposti dai costruttori CARBONA e DINAMEC. Questo tipo di gassificatori sono stati testati con diversi tipi di combustibili sia a livello di impianti pilota che commerciali. Le taglie arrivano fino a 25 MWth e sono più economici rispetto quelli a fluido circolante per piccole e medie taglie.

I gassificatori a letto fluido pressurizzati bollenti e circolanti, a causa della maggiore complessità, possono costare oltre quattro volte di più (maggiori costi per la costruzione di apparecchi in pressione) dei gassificatori atmosferici di pari potenza, ma hanno il vantaggio di un'efficienza più alta. Tale vantaggio diventa significativo a

circa 30 – 50MWe, sopra cui si ritiene che i sistemi in pressione diventino più economici degli atmosferici.

4.2.3 Vantaggi e Svantaggi tra le tecnologie a letto fisso rispetto ai letti fluidizzati

Come visto le due tipologie di reattore (letto fisso e letto fluido) hanno caratteristiche assai diverse che, in base al tipo di investimento ed alle applicazioni che si vogliono fare, ne fa preferire una al posto dell'altra.

Per avere un confronto delle due scelte dal punto di vista tecnologico, ambientale ed economico nella tabella seguente sono stati sintetizzati i vantaggi e gli svantaggi dell'una e dell'altra forma.

Tipo di reattore	Letto fisso		Letto fluido	
	updraft	downdraft	BFB	CFB
Tecnologia	Scalabilità limitata	Scale-up difficile	Buona scalabilità	
	Scambio termico cattivo		Scambio termico buono	
	Cattiva distribuzione della temperatura		Ottima distribuzione della temperatura	
	Possibile fusione ceneri			
	Possibilità canalizzazioni		Buon contatto solido gas	
	Bassa capacità specifica		Alta capacità specifica	

	Lunghi periodi di riscaldamento		Facilità avvio/ spegn.	Risc molto veloce
Alimentazione combustibile	Possibilità di grosse pezzature (100mm)		Necessità di limitare la pezzatura (fino a 50mm)	
	Possibilità di usare materie con alto contenuto di ceneri		Tollerabilità grosse variazioni nella qualità del combustibile	
	Necessità di pellets di dimensioni uniformi		Possibilità di variazioni nella pezzatura	
Pulizia gas	Basso contenuto di polveri	Basso contenuto di tar	Alto contenuto di polvere nel gas prodotto	
	Alto contenuto di tar	Alto contenuto di polveri	Medio contenuto di tar	

Tabella 4.2 Vantaggi e Svantaggi tra i gassificatori a letto fisso ed a letto fluido

4.3 Classificazione in base al tipo di applicazione

Per capire a che punto è la penetrazione sul mercato della gassificazione delle biomasse è, forse, opportuno classificare le diverse tipologie di gassificatori in base al

tipo di applicazione a cui sono adibiti. Secondo tale caratteristica si possono suddividere in:

- Impianti per la sola generazione di calore;
- Impianti per la co-combustione del gas;
- Impianti IGCC (Integrated Gasification and Combined Cycle);
- Impianti CFB accoppiati a motori a gas;
- Impianti a letto fisso per la produzione di energia elettrica;

4.4 Impianti per la sola generazione di calore

Impianti per la sola produzione del calore sono operanti soprattutto nel nord Europa (Svezia e Finlandia) e negli USA, ad esempio gli impianti della Bioneer e della PRM Energy (letto fisso updraft) o della Foster Wheeler e Lurgi (letto fluido circolante).

Gli impianti per la produzione di solo calore rappresentano oggi la tecnologia più matura nell'ambito della gassificazione delle biomasse e quella più sviluppata commercialmente avendo raggiunto la piena competitività sul mercato.

Tali impianti sono utilizzati per fornire calore ad altri impianti come cementifici o essiccatoi o anche per iol

teleriscaldamento di quartieri cittadini (la Bioneer ha costruito alcuni di tali impianti nei due paesi scandinavi).

La Foster Wheeler in Finlandia ha costruito a meta degli anni ottanta i primi gassificatori a letto fluido per produzione di calore, quattro di questi sono ancora in esercizio.

Anche la Lurgi ha costruito alcuni impianti a letto fluido circolante in Austria dal 1987 e in Germania dal 1996.

4.5 Impianti per la co-combustione

La gassificazione con co-combustione del gas in impianti già esistenti è una tecnologia sperimentata con diverse fortune in Austria, Finlandia, Olanda, Belgio e USA, accoppiando, nella maggiorparte dei casi il gassificatore ad impianti di produzione funzionanti al polverino di carbone.

Il cofiring della biomassa ha il vantaggio dell'alta efficienza ottenibile negli impianti di grossa taglia alimentati a carbone e dell'utilizzazione di apparecchiature già esistenti.

Se la biomassa (pretrattata) viene bruciata direttamente nella caldaia insieme al carbone parliamo di co-combustione diretta. Se invece la biomassa viene prima gassificata e poi il gas ottenuto viene bruciato nella caldaia allora si ha la co-combustione indiretta. In questo caso i costi sono maggiori ma si ha il vantaggio di separare le

ceneri prodotte dal carbone da quelle prodotte dalla biomassa.

Tra gli impianti a co-combustione attualmente operativi vi è quello di Lahti in Francia e l'impianto di Ruien in Belgio della Foster Wheeler.

Altri impianti tra cui quello di Zeltweg in Austria non sono attualmente operativi non per motivi tecnici ma economici. In altri impianti è ancora in corso la sperimentazione.

4.6 Impianti IGCC

Nei gassificatori IGCC LA Commissione Europea ha visto fin dal 1993 un notevole potenziale e ha finanziato i tre principali progetti avviati (Arbre, Bioflow, Bioelettrica) in Europa. Tali progetti hanno avuto difficoltà tecniche di vario genere e gli impianti in alcuni casi sono stati smantellati come l'impianto Bioelettrica in Italia (gassificatore CFB).

In altri casi anche se la sperimentazione non ha avuto successo non è stato visto un potenziale commerciale dell'impianto a causa dei bassi costi dell'elettricità. Tuttavia tale tecnologia è vista oggi come il possibile sviluppo finale di un sistema a biomassa per la produzione di elettricità.

4.7 Impianti CFB accoppiati a motori a gas

Tale applicazione è relativamente nuova e si sta sperimentando su alcuni impianti in Danimarca e in Austria, tra cui quello di Gussing simile all'impianto sito in Trisaia che sarà trattato più approfonditamente nel prosieguo del lavoro.

4.7.1 Impianti a letto fisso per la generazione di energia elettrica

I gassificatori a letto fisso per la produzione di elettricità, su piccola scala, hanno qualche vantaggio come l'alta efficienza elettrica e la possibilità di usare il calore on-site. Ad oggi il più alto rendimento raggiunto è stato del 36% e il test di più lunga durata è di 1000 ore.

Ma ci sono problemi tecnici ed economici che impediscono che tali tipi di gasogeno siano attualmente utilizzati e accettati dal mercato. I problemi tecnici riguardano soprattutto il notevole logorio a cui sono sottoposti i motori a gas dovuto alla contaminazione dei tarsi e l'instabilità e inaffidabilità operativa dovuta a problemi di "slagging" nel reattore.

Tali problemi sono dovuti in massima parte alla variabilità delle caratteristiche del combustibile: instabilità nel suo contenuto di umidità e di sostanze volatili, al suo

contenuto di ceneri, alla sua variazione di dimensione e distribuzione della granulometria all'interno del reattore.

Gli impedimenti economici si riferiscono al fatto che gli impianti sono caratterizzati da un grado di automazione ridotto poiché un'adeguata strumentazione inciderebbe molto sui costi considerando la bassa capacità dell'impianto. Ciò comporta una variabilità nella efficienza e nell'output dei motori al variare del carico e di rimando una continua necessità di manutenzione e di consulenze di esperti e personale qualificato.

Nonostante questo in grande numero di gassificatori a letto fisso di piccola taglia sono attivi o in fase di sviluppo nel mondo.

Soltanto in Cina o India si è avuto uno sviluppo commerciale importante con l'installazione di centinaia di gassificatori per la produzione di calore ed elettricità per piccole industrie e zone rurali.

4.8 Attuali linee di ricerca

Numerose sono le università, gli istituti di ricerca e le industrie impegnati con diversi obiettivi nello sviluppo delle tecnologie legate alla gassificazione delle biomasse.

La ricerca è soprattutto focalizzata sullo sviluppo del gassificatore propriamente detto e quindi sullo studio del relativo processo termochimico usando differenti tipi di

biomassa, ma anche sulle soluzioni impiantistiche per le sezioni di depurazione e pulizia dal gas prodotto.

Tra i più promettenti settori di ricerca emersi in questi ultimi anni sono sicuramente da ricordare quello avviato dalla università danese DTU che ha messo appunto il progetto di un gassificatore a due stadi denominato Viking. L'impianto presenta delle novità dal punto di vista impiantistico separando la fase di pirolisi e di gassificazione vera e propria in due distinte apparecchiature e soprattutto promette una produzione di gas con bassissimo contenuto di tar e una produzione di acqua di processo praticamente nulla.

Per quanto riguarda la ricerca nella tecnologia di depurazione del gas vera e propria, bisogna dire che anche se la depurazione a umido del gas è completamente messa a punto e affidabile avendo dimostrato la sua efficacia in diversi impianti sperimentali, problemi rimangono per la pulizia e lo smaltimento dell'acqua di processo.

Nel campo della depurazione a secco interessante è il progetto della società olandese Kara (ora partner della Shell) che ha realizzato un impianto di gassificazione privo di dispositivi di depurazione umida eliminando il problema degli effluenti liquidi e facendo funzionare il motore da combustione interna con una temperatura del gas relativamente alta all'aspirazione.

Ancora, tra le tecnologie più recenti e innovative di depurazione del gas, figura la tecnologia denominata OLGA e preparata dall'istituto di ricerca olandese ECN. Tale tecnologia si basa sull'uso di un particolare olio e non dell'acqua come mezzo di rimozione dei tars dal gas[45,46]. I risultati ottenuti dalle sperimentazioni condotte e presentati a Strasburgo nell'ottobre del 2002 al meeting sulla gassificazione delle biomasse, hanno dimostrato la validità della tecnologia che a questo punto si dimostra pronta ad essere commercializzata.

Restando nell'ambito di pulizia e trattamento del gas, molto importante risulta lo sforzo compiuto per la preparazione di un protocollo unitario di misura del tar nel gas e quindi per la stesura da parte del CEN del documento di normazione standard for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gas che costituirà la base obbiettiva di analisi e misura degli inquinanti presenti nel gas e classificherà le tecnologia di abbattimento dei vari impianti in maniera omogenea.

Tra i progetti finanziati dalle Comunità Europea che coinvolge diversi istituti ed industrie tra cui l'ENEA, è da citare il clean energy from biomass[47]. L'obbiettivo del progetto è lo sviluppo di un processo di gassificazione a letto fluido (FICFB) per produrre un gas ad alto contenuto

di idrogeno da utilizzare poi in celle a combustibile per la produzione di energia elettrica[48].

CAPITOLO 5

L'impianto Joule con Tecnologia Fast Internally Circulating Fluidized Bed FICFB: Esperienze Sperimentali

5.1 Generalità

L'impianto operante presso il Centro Ricerche ENEA di Trisaia utilizza il processo FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed), che sarà descritto con maggiore dettaglio più avanti. Tale processo è stato sviluppato dall'Università della Tecnologia di Vienna (TUV) su un impianto pilota da 100 kWt, un primo scale-up è l'impianto Trisaia, realizzato nell'ambito del progetto europeo "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification", che ha visto la partecipazione, oltre che dell'ENEA, anche della stessa TUV. Considerando la producibilità di gas ed il potere calorifico atteso, la potenza dell'impianto di Trisaia si attesta infatti sui 500 kWt.

Il successivo progetto europeo “Clean energy from biomass” ha consentito l’integrazione nell’impianto di una sezione di purificazione innovativa ad alta temperatura, che a sua volta sarà descritta brevemente in seguito. Tale sezione, per un gassificatore pressurizzato, rende possibile l’alimentazione diretta della cella a carbonati fusi con il gas prodotto, o comunque consente l’utilizzo del gas in pressione direttamente nelle facility per la produzione di energia elettrica. Nel caso dell’impianto presente, operante a pressione atmosferica, valutazioni energetiche, legate all’efficienza del processo di compressione, rendono preferibile il raffreddamento del gas all’uscita della sezione di clean-up. In ogni caso la validazione del processo di purificazione a caldo è un risultato fondamentale, soprattutto in considerazione dei futuri possibili sviluppi riguardanti l’integrazione tra processo di gassificazione e MCFC[58].

Di seguito si riporta una vista fotografica dell’impianto Joule:



Figura 5.1 Impianto Joule CR ENEA Trisaia

Come si può osservare dalla figura 5.1, il gassificatore è composto da un reattore di gassificazione, dal retto di combustione, da un ciclone che separa il materiale del letto dai gas esausti e da un sifone. Il materiale del letto è una roccia naturale denominata olivina[59] importata dall’Austria e avente un alto punto di fusione, circa 1750°C, le sue proprietà fisiche sono mostrate nella tabella 5.1:

Caratteristiche Generali della Olivina	
Origine	Austria
Densità	3400-3500 kg/m ³

Densità di Bulk	2050-1900 kg/m ³
Diametro Medio	344 μm
Espansione Termica	(1100°C) 1.3%
Durezza di Mohs	6.5-7.0
Calore Specifico	0.95-1.05 kJ/kg °C

Composizione Sabbia di Olivina

% SiO₂	41.9
% MgO	49.5
% Fe₂O₃	7.1
% Al₂O₃	1
% H₂O+ % CO₂	0.5

Mineralogia Sabbia di Olivina

% Forsererite(Mg₂SiO₄)	94
% Fayallite(Fe₂SiO₄)	6

Tabella 5.1 Caratteristiche chimico-fisiche dell'olivina utilizzata per le esperienze sperimentali

L'olivina transita tra il reattore di gassificazione e di combustione e il ruolo di tale sabbia è quello di fornire l'apporto termico necessario per far avvenire le reazioni di gassificazione che nel loro complesso sono endotermiche. L'olivina, infatti, è riscaldata nel combustore operante alla temperatura di 900°C, temperatura inferiore rispetto a quella di fusione della sabbia, esce dal reattore alla stessa

temperatura di combustione e viene fatta circolare nel reattore di gassificazione attraverso un sifone in cui si inietta una piccola quantità di vapore; nel reattore di gassificazione la sabbia cede il suo calore sensibile essendo la temperatura di gassificazione di circa 800°C e viene fatta ricircolare nel reattore di combustione per un successivo riscaldamento[61].

Inoltre anche una esigua quantità di carbone, circa il 15% del carbonio contenuto nella biomassa in ingresso che non partecipa alle reazioni di gassificazione viene trasportata dalla sabbia dal reattore di gassificazione a quello di combustione in cui viene bruciata producendo un opportuno apporto energetico.

Di seguito si riporta una vista dedicata della sezione di combustione-gassificazione, rappresentativa del “core” dell’impianto in oggetto:

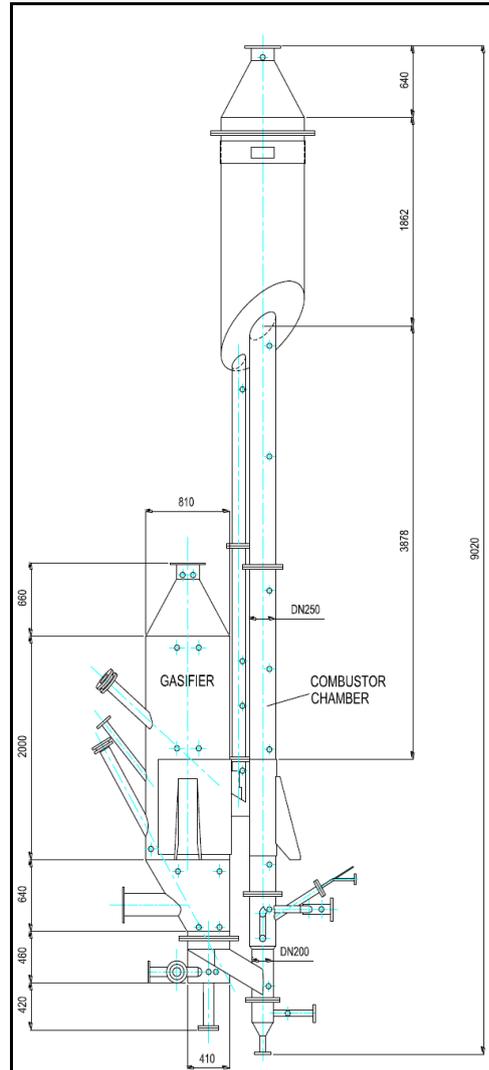


Figura 5.2 Schema d'impianto del doppio letto fluido ricircolante

Nel reattore di gassificazione, anche semplicemente chiamato gassificatore, il letto di materiale inerte è fluidizzato da un'agente gassificante che nel caso preso in considerazione è vapore surriscaldato da un generatore industriale di vapore ad una temperatura di 500°C. Pertanto la biomassa alimentata meccanicamente nel gassificatore viene gassificata con vapore producendo in tal caso un gas

di sintesi con un alto contenuto di idrogeno e medio-alto potere calorifico; il syngas esce dal gassificatore a pressione ambiente poiché il gassificatore preso in considerazione è del tipo non pressurizzato anche se la pressione del letto fluidizzato è leggermente superiore a quella ambiente.

Nel reattore di combustione, denominato anche combustore, viene introdotta una piccola quantità di gasolio (circa un decimo della portata di biomassa) e l'aria preriscaldata da un generatore di aria calda fino ad una temperatura di 400°C. La combustione che avviene con un elevato valore di λ , definito come rapporto tra l'ossigeno fornito durante il processo di combustione e quello stechiometrico, riscalda la sabbia come detto sopra e produce un gas di scarico che viene trattato prima di andare al camino.

La separazione tra la sabbia e i gas di scarico avviene in un ciclone interposto tra il gassificatore e il combustore.

La temperatura nel gassificatore dipende dalla frazione di circolazione della sabbia e dalla temperatura del combustore; la temperatura nel combustore è controllata da dei regolatori che possono variare la portata di combustibile ausiliare. La differenza di temperatura media tra quella del combustore e del gassificatore è di circa 100°C, questa differenza è maggiore di quella di progetto che è di circa 50°C e questo effetto può essere spiegato da un inferiore

valore della frazione di circolazione della sabbia rispetto a quella di progetto.

L'impianto sopra descritto è caratterizzato da una potenza di circa 500 kWth e non essendo attualmente collegato con nessun utilizzatore elettrico non fornisce nessuna potenza elettrica; a breve, però, l'impianto pilota verrà collegato ad una cella a combustibile a carbonati fusi essendo il syngas idoneo a tale impiego poiché ricco di idrogeno.

5.2 Caratteristiche del gas Prodotto

In questa sezione sono definite le caratteristiche del gas prodotto dall'impianto di steam gasification ENEA Trisaia[47], a partire da dati sperimentali ottenuti nelle prove condotte, relative alla gassificazione di cippato di legno e gusci di mandorle. I valori riportati in tabella 5.2 si riferiscono a quattro diverse condizioni di alimentazione, variabili sia con il carico di biomassa, sia con il rapporto vapore/biomassa (SBR), al netto dell'umidità in essa contenuta.

	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Gasifier mean temperature(°C)	833	833	817	803
Biomass(Kg/h)	105	100	65	65
Biomass_dry(Kg/h)	93,2	88,8	57,7	57,7

Steam Biomass ratio	0,9	0,8	1,3	1,2
----------------------------	-----	-----	-----	-----

Tabella 5.2 Condizioni sperimentali di riferimento

La tabella 5.3 mostra i risultati ottenuti per ciascuna prova in uscita dalla sezione di clean-up nel range di SBR indagato:

	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Gas production dry (Kg/h)	119,4	122,1	54,9	74,1
CO(% Vol_dry)	27,8	26,1	23,8	21,9
CO₂(% Vol_dry)	21,2	24,0	24,1	27,6
CH₄(% Vol_dry)	11,5	10,8	10,6	12,2
H₂(% Vol_dry)	36,7	36,2	38,9	35,1
C₂H₆(% Vol_dry)	0,2	0,2	0,3	0,4
C₃H₈(% Vol_dry)	2,6	2,7	2,3	2,9

Tabella 5.3 Caratteristiche del gas prodotto

Tali composizioni sono state ottenute depurando l'effetto del vapore d'acqua e dell'azoto. Riguardo quest'ultimo elemento, è da considerare l'effetto visto di possibili trafilemanti dal combustore al gassificatore, infatti sperimentalmente si sono ottenuti valori di tale specie fino al 10 %Vol.

La messa punto dell'impianto non dovrebbe più portare tali effetti anomali, tuttavia, è importante nelle simulazione rilevare l'effetto dell'incremento dell'azoto per valori compresi tra il 2,5-7,5%

Altro effetto possibile è l'incremento della percentuale di idrogeno per effetto di particolari catalizzatori.

Complessivamente utilizzando anche un modello di calcolo, validato con dati sperimentali, risulta che è possibile ottenere correnti gassose i cui range di composizione sono illustrati nella tabella 5.4:

CO₂(% Vol_dry)	17÷28
CO(% Vol_dry)	19÷28
H₂(% Vol_dry)	29÷43
CH₄(% Vol_dry)	7÷16
C₂H₆(% Vol_dry)	0,1÷0,3
C₃H₈(% Vol_dry)	2÷4

Tabella 5.4 Limiti di variabilità nella composizione del gas prodotto

Ai fini delle valutazioni richieste per l'utilizzo del gas nella MCFC, si può fare riferimento alla composizione rilevata sperimentalmente di tabella 5.2, e di tabella 5.3 nell'ipotesi di voler simulare l'effetto della presenza di trafilamenti di azoto causa problematiche di gestione.

In generale però, considerando l'utilizzo anche di catalizzatori finalizzati a incrementare la composizione dell'H₂, nonché considerando anche l'effetto nella gestione della variazione vapore/Biomassa, gli intervalli delle composizione possibili sono rappresentate in tabella 5.4.

5.3 Sezione di clean-up e di compressione syngas

La sezione di clean-up ha la funzione di neutralizzare le sostanze acide formatesi nel processo di gassificazione a causa dell'ambiente riducente e della presenza di cloro e zolfo nella biomassa di partenza, quali l'acido solfidrico e l'acido cloridrico, e di abbattere il particolato presente nella corrente gassosa allo scopo di renderla idonea come corrente anodica da alimentare alla cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC).

Attualmente il syn-gas all'uscita del gassificatore ha una temperatura di 850°C ed è raffreddato a 600°C nella sezione di declosolforazione; per far ciò si utilizza ossido di calce, CaO (sottoforma di carbonato di calcio)[50] con una dimensione media delle particelle di 40µm ed una temperatura compresa tra i 525°C e 620°C e pressioni tra i 100-200mbar[49].

I risultati ottenuti e le concentrazioni di detti acidi nel syngas prodotto sono riportati nella tabella seguente:

Tindech.(°C)	508
Toutdech.(°C)	476
CaO(Kg/h)	0,57
H ₂ S(ppmv)	40
HCl(ppmv)	36
SR%	84
CR%	66

Tabella 5.5 Efficienza di rimozione delle specie acide presenti nel syngas

A valle della fase di desolforazione e declorazione vi è la fase di abbattimento del particolato che avviene mediante l'accoppiamento di un ciclone con il filtro a caldo.

La corrente di syn-gas in uscita dal ciclone viene immessa nel filtro a caldo, funzionante a temperature di circa 400-500°C; capace di ottenere un abbattimento del particolato con efficienze superiori al 99,9%.

La tabella che segue mostra le caratteristiche della corrente di syngas in ingresso del ciclone e all'uscita del filtro a caldo[51] e le specifiche di utilizzo dell'aria da immettere in tale stadio:

	<i>Air</i>	<i>Product gas</i>
Gas flowrate(Nm ³ /h)	180-300	140
Tin filter(°C)	200-350	360
Tout filter(°C)	100-220	230
DP filter(mbar)	7-18	12
N ₂ Temperature(°C)	210-220	210-220
Particulate in(g/Nm ³)	0,6-0,8	6,4
Particulate out(mg/Nm ³)	1,9-2,2	2,1

Tabella 5.6 Efficienza di rimozione del particolato presente nel syngas

Da questa tabella si nota che mediante l'ausilio di questa tipologia di accoppiamento ciclone-filtro a caldo è possibile far fronte alle necessità della cella a combustibile.

All'uscita dello stadio di clean-up la corrente gassosa subisce un raffreddamento a temperatura ambiente, dopodichè viene compressa ad una pressione di 4,0bar allo scopo di renderla disponibile per la cella MCFC nella configurazione vessel caldo.

Per lo stadio di compressione, ipotizzando una composizione media della miscela gassosa, ed effettuando una compressione da Pout gassificatore a 4,0bar(di alimentazione alla cella), si ottiene una temperatura di circa 170°C³.

A seguito di tale fase di compressione, il syngas entra nel vessel caldo dove viene riscaldato fino alla temperatura di 600°C, che è la temperatura operativa di funzionamento della cella a combustibile a carbonati fusi, secondo quanto messo in evidenza nelle specifiche tecniche della Ansaldo Fuel Cells S.p.a.

Per ciò che la quantità di Tar presente, essa dipende fortemente dalla tipologia del letto catalitico utilizzato. Nel caso in esame, prove effettuate con un letto composto al

³ Tale valore è ottenuto considerando che lo stadio di compressione avviene mediante trasformazione politropica, in cui il valore di k è pari a 1,3 per la miscela gassosa in uscita dalla sezione di clean-up, con un rendimento politropico $\eta=0,85$

100% da Ni-Olivina mostrano che le quantità di Tar arrivano al max a $0,6\text{g}/\text{Nm}^3\text{drygas}^4$, a differenza di quanto accade con il letto catalitico costituito al 100% da Olivina, i cui valori si attestano intorno ai $4,5\text{g}/\text{Nm}^3\text{drygas}$ [52,53,54,55,56].

Inoltre, qualora le concentrazioni di acidi contenute nel syngas fossero troppo elevate per l'utilizzo in cella sarà possibile inserire un'ulteriore sezione di neutralizzazione di tali specie a temperatura ambiente.

5.4 Problematiche di esercizio

L'obiettivo di questo studio consiste nell'analizzare ed elaborare una proposta di soluzione per le principali problematiche emerse durante la fase di preriscaldamento dell'impianto di steam gasification.

Si ricorda al riguardo che per poter alimentare la biomassa nel gassificatore ed immettere il vapore necessario a fluidizzare il letto di sabbia, il reattore deve essere preliminarmente portato alle temperature standard di funzionamento, pari rispettivamente a $800\div 850\text{ }^\circ\text{C}$ per il gassificatore e $900\div 950\text{ }^\circ\text{C}$ per il combustore.

⁴ Dati ottenuti da prove sull'impianto e ufficializzate nel documento "Final Technical Report" avente come acronimo "Clean energy from biomass" – Aprile 2004

Tali valori vengono raggiunti attraverso due passi successivi:

1. riscaldamento dalla temperatura ambiente fino ad un valore intermedio mediante l'immissione, sia nel combustore, sia nel gassificatore, della sola aria calda proveniente dall'apposito generatore;

2. riscaldamento fino alla temperatura operativa mediante l'invio, in aggiunta all'aria calda, di carbone di legna nel gassificatore e gasolio nel combustore.

Al raggiungimento delle condizioni di regime, si arresta sia l'alimentazione del carbone, sia l'immissione di aria calda e si avvia l'effettivo processo di gassificazione.

L'esercizio sperimentale dell'impianto ha mostrato innanzitutto che la fase di preriscaldamento ha una durata totale eccessiva. Ciò può essere verificato, ad esempio, esaminando l'andamento della temperatura alla base del gassificatore e del combustore durante le marce del 25/02 e 13/04 del 2004: si osserva infatti che occorrono circa 8÷10 ore dall'avviamento dell'impianto affinché i valori si portino rispettivamente intorno ai 350 e 400 °C.

In seguito all'immissione del carbone nel gassificatore, tali temperature aumentano in maniera relativamente rapida fino a raggiungere in 3÷4 ore i valori richiesti affinché possa avere inizio l'alimentazione della biomassa.

Il riscaldamento preliminare, affidato solo all'aria calda, appare insufficiente non solo per la notevole lunghezza dei tempi, ma anche per il valore relativamente basso della temperatura raggiunta e la difficoltà riscontrata nel mantenimento di tale valore: sarebbe opportuno infatti immettere il carbone quando la temperatura nel gassificatore si attesta stabilmente almeno sui 450°C, in modo da ottenere una migliore combustione ed evitare indesiderati fenomeni di sporcamento dei filtri. Ciò ridurrebbe drasticamente anche il tempo di raggiungimento della temperatura operativa, contribuendo ad abbassare la durata totale della fase di avviamento.

5.4.1 Bilancio di energia sul reattore

Come si è visto la fase di riscaldamento del reattore più critica è quella iniziale in cui, grazie all'immissione della sola aria calda, combustore e gassificatore vengono portati fino ad una temperatura intermedia intorno ai 350 °C. Considerando il reattore come un sistema la cui temperatura è in ogni istante uniforme, il bilancio di energia è ovviamente:

$$P_{in} + P_{waste} = C_r \frac{dT}{d\theta} + P_{out}$$

in cui:

P_{in} = Potenza della corrente di aria calda in ingresso nel reattore;

P_{waste} = Potenza dispersa attraverso la superficie del reattore;

P_{out} = Potenza della corrente di aria calda in uscita dal reattore;

C_r = Capacità termica del reattore;

È chiaro che la corrente di aria calda non cede tutta l'energia termica posseduta, ma solo quella legata alla differenza di temperatura con il reattore. Peraltro anche questa aliquota di energia sarebbe interamente ceduta solo se il reattore avesse lunghezza infinita: in tal caso la corrente uscirebbe alla stessa temperatura che istantaneamente si verifica in esso. Considerando viceversa la dimensione relativamente modesta del reattore e la velocità dello scambio termico, la temperatura di uscita del flusso di aria sarà sensibilmente superiore a quella del reattore; pertanto la potenza termica nel bilancio precedente si può scrivere come:

$$P_{out} = mC_p(T + \Delta T_0) = C_a(T + \Delta T_0) = C_a T + P_{diff}$$

dove:

C_a = capacità termica della corrente di aria calda

ΔT_0 = differenza tra la temperatura di uscita dell'aria e quella del reattore

P_{diff} = potenza dispersa dalla corrente d'aria in uscita dal reattore per effetto di T_0

Indicando con P_{net} la potenza termica al netto delle perdite che viene fornita al reattore dalla corrente di aria calda, espressa da:

$$P_{net} = P_{in} - P_{waste} - P_{diff}$$

il bilancio di energia si può riscrivere come:

$$P_{net} - C_a T = C_r \frac{dT}{d\theta}$$

Integrando questa equazione si ha che il tempo necessario a raggiungere la temperatura T è:

$$\theta = \frac{C_r}{C_a} \ln \frac{P_{net} - C_a T_{in}}{P_{net} - C_a T}$$

e che la potenza utile si riduce durante il transitorio secondo la legge :

$$P_{net} - C_a T = (P_{net} - C_a T) e^{-\frac{C_a}{C_r} \theta}$$

La temperatura asintotica $\theta \longrightarrow \infty$ del reattore è pertanto data da:

$$T_{a \sin t} = \frac{P_{net}}{C_a}$$

5.4.2 Stima della capacità termica e delle dispersioni del reattore

Come visto in precedenza, una stima attendibile dei valori di C_r e P_{waste} è di fondamentale importanza perché la risoluzione dell'equazione di bilancio energetico fornisca un risultato accettabile.

Al riguardo, il calcolo della massa del reattore è stato fatto sulla base di uno schema semplificato ricavato dai disegni di riferimento forniti dalla azienda costruttrice.

Ai fini del calcolo sono state fatte le seguenti assunzioni:

- il volume del gassificatore, del combustore e delle tubazioni è stato stimato semplicemente come prodotto dell'area per lo spessore: visti i piccoli spessori in gioco l'errore che così si commette è di qualche punto percentuale e in ogni caso si tratta di una valutazione cautelativa;
- il volume delle flangie invece è stato determinato assimilandole a tubi di grosso spessore, per i quali si è applicata la formula esatta;
- il volume della copertura in alluminio è stato calcolato a partire da quello interno ipotizzando, come da disegno, uno strato di isolante di 30 cm;
- le masse calcolate sono state maggiorate del 20%, in modo da tenere conto ad esempio dell'isolante, di eventuali flangie e piccole tubazioni non

considerate nella stima e soprattutto del collegamento con altri elementi dell'impianto, quali ad esempio la coclea di alimentazione della biomasse e le varie linee in ingresso ed uscita dal reattore.

	ACCIAIO	ALLUMINIO
Superficie gassificatore	7.5m ²	14.7m ²
Superficie combustore	14.8m ²	28.2m ²
Superficie tubazioni	2.1m ²	-
Superficie totale	24.4m ²	42.9m ²
Spessore	5mm	0.8mm
Superficie flangie	1.7m ²	-
Spessore flangie	25mm	-
Densità	8000kg/m ³	2800kg/m ³
Massa(valore calcolato)	1330kg	96kg
Massa(valore adottato)	1600kg	120kg

Tabella 5.7 Masse disperdenti reattore di gassificazione

Oltre all'incertezza insita nell'approccio adottato per calcolare le aree, occorre considerare che anche i valori assegnati ai vari spessori sono frutto di ipotesi di massima. In ogni caso, con tali assunzioni la capacità termica totale del reattore, comprensivo anche del letto di sabbia, si ottiene dai dati riportati in tabella.

	Massa(kg)	Calore specifico (J/kg K)	Capacità termica(kJ/K)
Acciaio	1600	500	800
Alluminio	110	900	100
Olivina	500	1000	500
Totale			1400

Tabella 5.7 Capacità termica reattore di gassificazione

Per quanto riguarda la stima della potenza dispersa dal reattore, si sono adottate le ipotesi semplificative di crescita lineare della temperatura fino al valore di regime, di coefficienti di scambio termico indipendenti dalla temperatura e di suddivisione della superficie totale in una zonacoibentata ed una scoperta. La potenza mediamente dispersa durante il transitorio è così esprimibile come:

$$P_{waste} = UA_{ext} \frac{(1 - \alpha)\Delta T_1 + \alpha\Delta T_2}{2}$$

con:

U = coefficiente unitario di scambio termico globale tra il reattore e l'ambiente esterno

A_{ext} = superficie esterna del reattore

á = percentuale delle zone scoperte della superficie del reattore

ΔT₁ = differenza tra la temperatura delle parti coibentate e quella dell'aria esterna

ΔT_2 = differenza tra la temperatura delle parti scoperte e quella dell'aria esterna

La temperatura del reattore alla fine del transitorio dipende ovviamente dalla potenza ad esso fornita e dalle dispersioni. Per evitare un complicato calcolo iterativo, che del resto non avrebbe senso visto le ipotesi di larga massima adoperate in vari punti, si assume che in qualunque scenario la temperatura finale all'interno del reattore sia di 400 °C. Inoltre si ritiene che la temperatura superficiale nelle parti scoperte sia in ogni istante uguale a quella interna, mentre nelle parti coibentate, dato l'elevato spessore dello strato isolante, si ipotizza che possa raggiungere al più i 45°C.

Similmente a quanto fatto per la massa del reattore, anche la superficie dell'involucro esterno viene maggiorata di circa il 20%, in modo da tener conto di eventuali flangie, tubazioni ed altre appendici trascurate nella stima di massima. Per quanto riguarda i restanti parametri necessari a determinare la potenza dissipata, la quota di zone scoperte si fissa al 5% della superficie totale, l'emissività di alluminio ed acciaio a 0,5 ed il coefficiente di scambio termico convettivo superficie del reattore/aria esterna a 11 W/m²K.

In tali ipotesi il coefficiente di scambio termico radiativo vale 4 W/m²K e, di conseguenza, quello globale, U, 15 W/m²K; la potenza dissipata è pertanto:

$$P_{waste} = \frac{0.015 * 50 * (0.95 * 25 + 0.05 * 380)}{2} = 16kW$$

5.4.3 Analisi della situazione attuale

La corrente di aria calda inviata al reattore è suddivisa in 4 flussi che, secondo le ipotesi di progetto, si trovano nelle condizioni riportate nella tabella di seguito riportata.

Considerato che in tale campo di temperatura il calore specifico dell'aria vale all'incirca 1,1 kJ/kgK, la potenza in ingresso nel reattore è data da:

$$P_{in} = \rho \sum_i V_i [C_p T_{in}] = 116kW$$

mentre la potenza che non viene ceduta dalla corrente d'aria calda al reattore, a causa delle inevitabili inefficienze insite in uno scambio termico reale, può essere stimata assumendo un T_0 di 50 °C:

$$P_{in} = \rho \sum_i V_i [C_p \Delta T_0] = 10kW$$

Componente	Portata (Nm ³ /h)	Temperatura (°C)	Pressione relativa (mbar)
Gassificatore	200	600	150
Sifone	50	600	150
Combustore (aria primaria)	50	600	150
Combustore	200	600	150

(aria secondaria)

Tabella 5.8 Parametri di esercizio dell'impianto di gassificazione

Con tali dati la temperatura asintotica è pari a 462 °C, mentre il tempo necessario perché il reattore raggiunga i 400 e 450 °C è rispettivamente di 3,9 e 7,1 ore.

Come si può notare, tali valori sono significativamente migliori rispetto alla situazione reale di funzionamento essenzialmente perché, a causa delle dispersioni presenti lungo la linea dell'aria calda, la temperatura di immissione di quest'ultima nel reattore è nettamente inferiore ai 600 °C previsti. Al riguardo, un valore più aderente a quanto riscontrato durante l'esercizio dell'impianto è sicuramente 450 °C. In tale ipotesi la temperatura asintotica scende a 317 °C e il reattore raggiunge i 300 °C solo dopo quasi 6 ore dal momento in cui comincia ad essere immessa in esso aria in condizioni di regime.

5.4.4 Soluzioni proposte

Per abbreviare la fase di riscaldamento considerata e, nel contempo, incrementare la temperatura finale del reattore ovviamente non è possibile ridurre la capacità termica del reattore che è un parametro dato. Analogamente non è possibile incrementare la capacità termica del fluido

riscaldante, dal momento che, una volta definita la potenza nominale del generatore, un aumento della portata di aria calda, determinerebbe una diminuzione nelle stesse proporzioni della temperatura.

Pertanto l'unico parametro sul quale si può intervenire è la potenza netta fornita al reattore, che può essere incrementata attraverso una delle seguenti azioni:

- aumento della temperatura della corrente d'aria in ingresso da conseguire dissipando energia elettrica per effetto Joule tramite collari scaldanti applicati nel punto più opportuno della linea dell'aria calda;
- inserimento di una potenza ausiliaria, fornita mediante uno o più bruciatori a gpl collocati direttamente all'interno del reattore;
- abbattimento delle dispersioni di calore verso l'ambiente esterno attraverso l'accurata coibentazione delle parti scoperte o isolate in maniera parziale presenti sulla superficie del reattore e sulla linea dell'aria calda.

Quest'ultimo intervento, oltre a presentarsi abbastanza complesso ed oneroso, risolverebbe in misura molto parziale il problema evidenziato, dal momento che la totale coibentazione del reattore e della linea aria determinerebbe una riduzione della potenza dispersa di soli 7 kW ed un

incremento della temperatura di immissione dell'aria stimabile in 50 °C. Per effetto di questi accorgimenti, la temperatura asintotica salirebbe a 404 °C e il reattore impiegherebbe quasi 4 ore per riscaldarsi fino ai 350 °C, che, peraltro, risultano ancora insufficienti.

Viceversa nei primi due interventi prospettati, si provvede ad aumentare la potenza netta in ingresso nel reattore attraverso l'aggiunta di una potenza ausiliaria, che, se ben calibrata, offre sicuramente una soluzione più incisiva:

$$P_{net} = P_{in} + P_{aux} - P_{waste} - P_{diff}$$

I valori di potenza da adottare e gli aspetti progettuali connessi con tali azioni vengono di seguito analizzati in dettaglio.

5.4.5 Effetto della potenza ausiliaria

I calcoli sono stati ripetuti aggiungendo una potenza ausiliaria a quella immessa nel reattore con la corrente di aria calda, considerando, a titolo cautelativo, le condizioni peggiori in cui non venga effettuato alcun intervento di miglioramento della coibentazione sia del reattore, sia della linea aria calda.

In funzione di diversi valori della potenza addizionale, nella tabella seguente sono riportati la temperatura asintotica ed i tempi necessari per raggiungere una temperatura finale pari rispettivamente a 400 e 450 °C. Inoltre viene indicata la corrispondente temperatura di immissione dell'aria nel reattore nel caso in cui si decida di fornire l'intera potenza al fluido riscaldante.

$P_{aux}(kW)$	10	20	30	40	50	60
$T_{asint}(^{\circ}C)$	317	369	421	472	524	576
$\theta_{\rightarrow T_{fin}=400^{\circ}C}(h)$	∞	6.0	3.7	2.8	2.3	2.0
$\theta_{\rightarrow T_{fin}=450^{\circ}C}(h)$	∞	∞	6.1	3.9	3.0	2.5
$T_{in}(^{\circ}C)$	502	554	605	657	709	761

Il tempo riportato in tabella è quello che intercorre dall'istante in cui comincia ad essere immessa nel reattore la corrente d'aria calda a quello in cui la temperatura è sufficientemente alta per bruciare il carbone di legna. Ovviamente per ottenere il tempo totale di start-up occorre aggiungere al predetto valore, che costituisce il contributo più importante, i tempi necessari rispettivamente per il riscaldamento della linea dell'aria calda e per il raggiungimento nel gassificatore della temperatura operativa. Tali tempi, peraltro, in queste condizioni operative, risulterebbero ridotti rispetto a quelli rilevati durante le marce dell'impianto nello stato attuale e

complessivamente dovrebbero comportare un incremento di 1÷2 ore del valore di tabella.

Sulla base dei valori ottenuti, per contenere entro termini accettabili (4÷5 ore) il tempo complessivo di preriscaldamento del reattore e, nello stesso tempo, incrementare fino a 400÷450 °C la temperatura alla fine di tale fase, occorre fornire una potenza ausiliaria di almeno 60 kW. Se allo scopo si decide di utilizzare una serie di elementi scaldanti posizionati sulla linea dell'aria calda, un siffatto valore di potenza comporta, tra l'altro, l'immissione dell'aria nel reattore ad una temperatura di oltre 750 °C, sensibilmente più elevata di quella prevista in sede di progetto.

Infine, per quanto riguarda le modalità con cui fornire al processo in fase di preriscaldamento la potenza addizionale precedentemente stimata, si può optare per una delle soluzioni di seguito illustrate.

1) Si fornisce tutta la potenza ausiliaria al reattore mediante uno più bruciatori a gpl. Per una migliore distribuzione dell'energia immessa conviene utilizzare almeno due bruciatori disposti ad altezze e su raggi differenti. Tali bruciatori vengono collocati sull'unità di gassificazione che rappresenta l'elemento più critico in fase di riscaldamento, nello stesso tempo la potenza adotta al combustore può essere incrementata aumentando la portata

di aria calda. L'aspetto critico fondamentale presentato da questa soluzione è costituito dal pericolo che la fiamma investa direttamente il letto di sabbia, causandone la sinterizzazione, o la parete opposta del gassificatore, esponendola ad una temperatura intollerabilmente elevata. Pertanto occorre definire con grande accuratezza l'altezza e l'inclinazione dei bruciatori.

2) Si fornisce tutta la potenza ausiliaria alla linea dell'aria calda mediante elementi scaldanti.

Per evitare calcoli complicati e dall'esito incerto riguardo le modalità di ripartizione della potenza tra le varie condutture che immettono l'aria nel reattore, si può ipotizzare di disporre i riscaldatori immediatamente a monte del punto da cui si diparte la prima di tali linee e cioè quella che invia l'aria al sifone. Operando una stima di larga massima sulla base della lunghezza delle linee e del numero e dislocazione dei tratti di conduttura non coibentati, si può assumere che le perdite termiche lungo la linea dell'aria calda si ripartiscano esattamente a metà a monte e a valle del punto in cui si prevede di fornire la potenza addizionale. Se la caduta di temperatura complessiva ammonta a 200 °C, ciò vuol dire che gli elementi scaldanti saranno sottoposti ad una temperatura intorno agli 850 °C, che rende necessario ricorrere ad elementi resistenti alle alte temperature, con un

notevole aggravio dei costi. In aggiunta occorre considerare che la temperatura media del fluido viene aumentata per un tratto di lunghezza non trascurabile: poiché le perdite crescono con legge più che lineare con la temperatura, ciò equivale a dissipare una potenza maggiore di alcuni punti percentuali rispetto a quella che si ha in assenza del riscaldamento addizionale e quindi occorre incrementare di qualche kW la potenza termica da fornire.

3) Si fornisce parte della potenza ausiliaria tramite i bruciatori installati sul reattore e parte tramite gli elementi scaldanti disposti sulla linea dell'aria calda. La somministrazione del calore in due punti diversi si potrebbe rivelare più efficace, oltre sicuramente a ridurre le perdite extra lungo la linea, ma comporta un considerevole aumento della complessità e quindi del costo del sistema di riscaldamento addizionale, se questo viene inteso come un dispositivo unico.

In definitiva, considerazioni legate alla semplicità, sicurezza ed economicità rendono preferibile la prima soluzione. Questa inoltre offre maggiori garanzie di efficacia, dato che la potenza ausiliaria può essere incrementata, anche in misura notevole, senza grosse

complicazioni e sovraccosti, consentendo così di operare con un ampio margine rispetto al valore di calcolo.

Per contro la seconda soluzione si presenta problematica in termini di costi ed ingombri, anche per la presenza di numerose apparecchiature elettriche ausiliarie che devono necessariamente rispettare la normativa che regola le installazioni in aree a rischio esplosione. Di conseguenza, essa rende necessaria una stima molto accurata della potenza addizionale necessaria, in modo da evitare il sovradimensionamento del sistema che risulterebbe molto gravoso in termini economici.

La terza soluzione, come già anticipato nella descrizione, probabilmente risulterebbe più efficace, ma accentuerebbe ancora di più i problemi evidenziati per la seconda.

In conclusione, si sottolinea che i risultati ottenuti sono frutto di una serie di approssimazioni, tra cui occorre almeno ricordare:

- il modello di calcolo: si assimila il reattore ad un cilindro riscaldato in maniera uniforme dalla corrente di aria calda e dall'eventuale potenza ausiliaria;
- l'esistenza di un collegamento con altri elementi dell'impianto: è stato considerato

semplicemente attraverso una maggiorazione di massa e superficie del reattore;

- le caratteristiche del flusso di aria calda: la portata complessiva di 500 Nm³/h è quella prevista in sede di progetto, mentre il valore di 450 °C assegnato alla temperatura è un dato sperimentale;
- la massa totale e l'area della superficie esterna del reattore: dipendono ad esempio dagli spessori di acciaio, alluminio e coibente che sono stati ipotizzati e non misurati;
- la potenza dispersa: oltre all'incertezza sull'area e sui valori dei coefficienti di scambio termico, si è assunta una temperatura finale di riferimento per tutti i casi considerati e una crescita lineare delle perdite di calore durante il transitorio;
- la potenza in uscita dal reattore: la differenza di temperatura tra aria calda e reattore è stata ritenuta costante e fissata pari ad un valore certamente da verificare;
- la suddivisione della superficie esterna in due zone, scoperta e coibentata: i valori delle temperature e la proporzione tra le aree delle due zone corrispondono anche in questo caso ad ipotesi di massima.

In ogni caso, considerando che alcune di queste ipotesi tendono a sovrastimare il valore della temperatura del reattore, mentre altre a sottostimarlo, si dovrebbe avere un effetto di compensazione, almeno parziale. Dunque sulla base anche dell'evidenza sperimentale, si può ritenere che i risultati ottenuti siano validi con un'approssimazione del 20÷30%, senz'altro accettabile per una stima di questo tipo.

5.4.6 Analisi di stress termo meccanico impianto Joule - Sezione di Ricircolo

Scopo del presente documento è quello di fornire le indicazioni minime circa le dilatazioni termiche dell'impianto Joule durante le fasi di marcia.

Di seguito è riportata la vista frontale con le relative dimensioni di ingombro della parte di impianto oggetto di analisi:

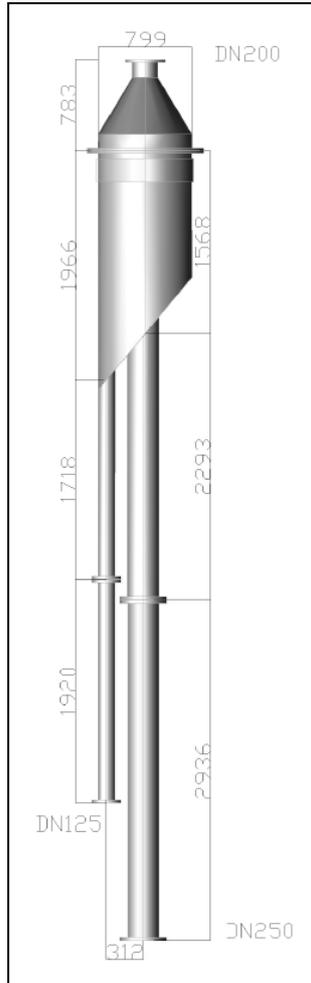


Figura 5.2 Vista Frontale della parte di impianto oggetto di analisi

Allo scopo si è considerato che alla base della sezione di mandata della biomassa in uscita dal combustore (linea DN250) e alla base della linea di ritorno del polverino di carbone contenuto nel gas combustibile sono considerabili come punti fissi.

La testa di tale sezione non è vincolata, pertanto libera di scorrere su guide, inoltre nella sezione di uscita (parte superiore della vista), sul tratto orizzontale, non indicato nel

disegno è presente un compensatore assiale(DN200), che per le sue caratteristiche garantisce un minimo di movimento lungo l'asse verticale ($\pm 5mm$). L'analisi è stata condotta considerando come pressione a di esercizio pari a circa 1bara e la temperatura di esercizio fissata a 750°C. L'analisi di stress è stata condotta considerando unicamente il gradiente termico a partire dalla temperatura ambiente ed il peso proprio del reattore. In queste ipotesi, ne deriva un'allungamento differenziale tra i due tratti di tubazione(DN250 e DN125) pari a circa 15mm come verificabile nella figura che segue:

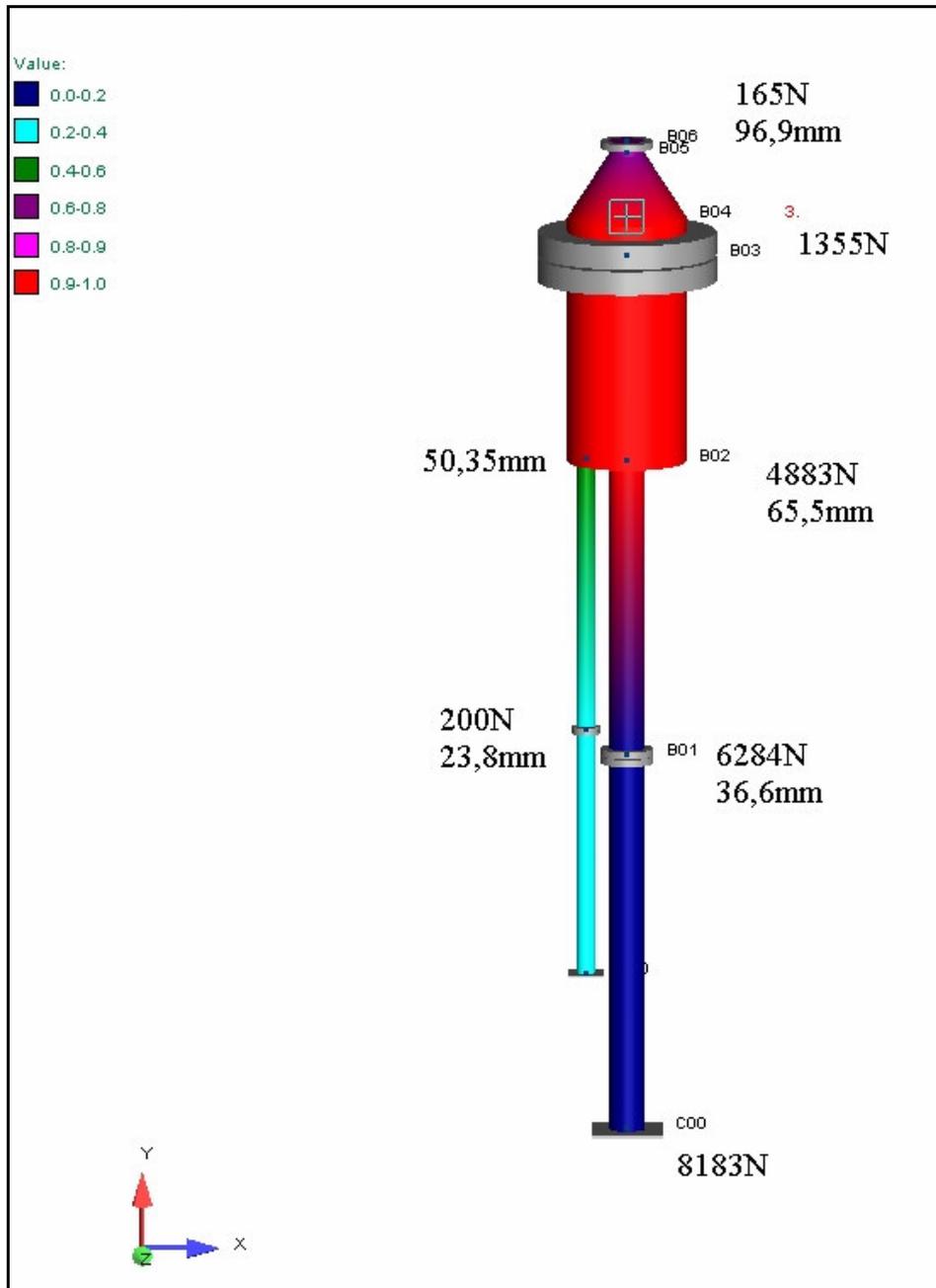


Figura 5.3 Analisi delle sollecitazioni a 750°C – P=1bara

La figura 5.3 mostra le dilatazioni assolute a cui è soggetto l'impianto nei singoli punti e la forza a cui è soggetto il piping nelle relative sezioni analizzate.

La figura 5.4 mostra le deformate del materiale a seguito di circa 700 cicli combinati dalla T ambiente a 750°C:

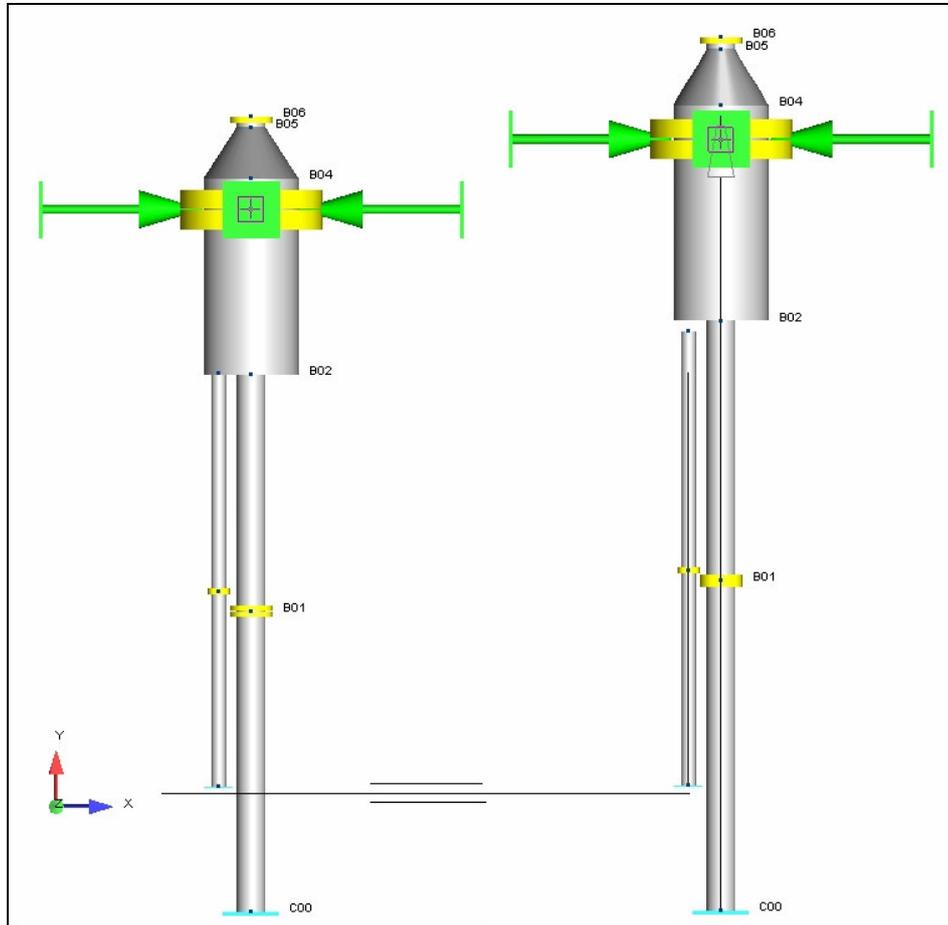


Figura 5.4 Deformata a 750°C – P=1bar

La figura 5.4 mostra l'effetto delle dilatazioni a seguito di 700 cicli di carico. Come si può vedere, la differenza di dilatazioni tra i due tratti di tubazione comporta la rottura della saldatura, come verificato nella realtà.

Una possibile soluzione al problema, poco impattante, potrebbe essere l'inserimento di un compensatore assiale lungo il tratto di tubazione a DN250:

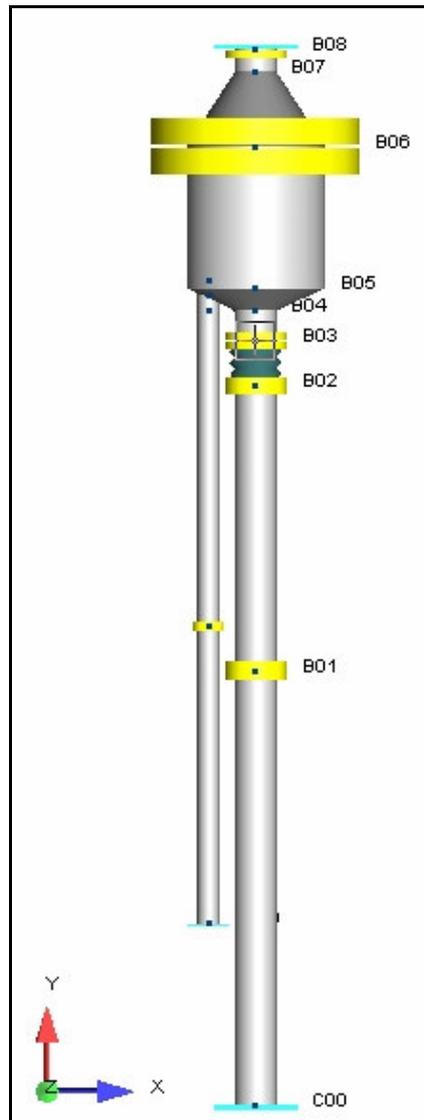


Figura 5.5 Configurazione Impiantistica post compensazione(Tamb, Pamb)

A partire dalla seguente configurazione è possibile, in analogia a quanto fatto in precedenza verificare le sollecitazioni a cui è soggetta la struttura:

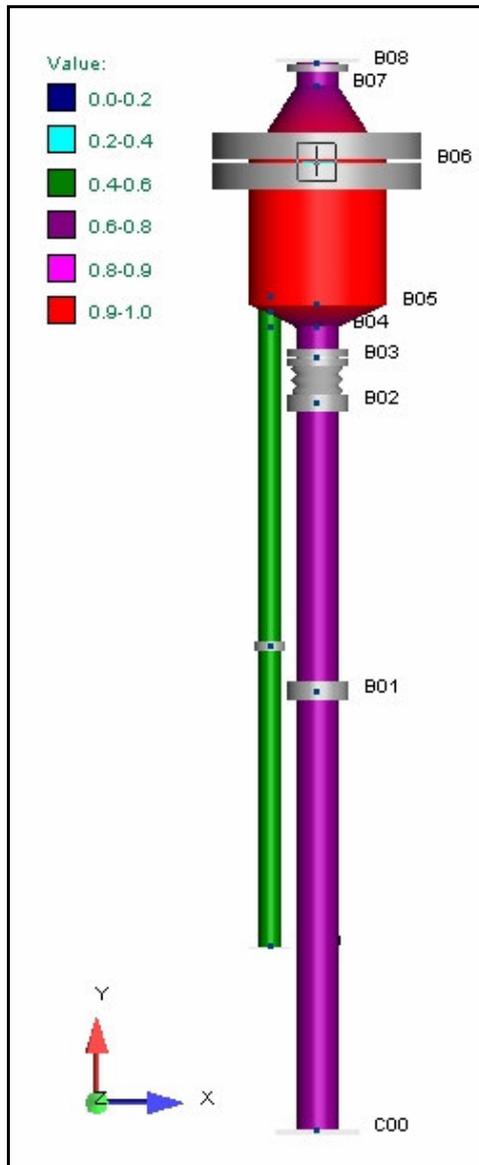


Figura 5.6 Analisi delle sollecitazioni post-compensazione a 750°C – P=1bara

La figura 5.6 mostra come, l'effetto del compensatore uniforma i carichi lungo tutto il componente l'impianto, compensando l'allungamento del tratto DN250; infatti la figura che segue mostra come si comprime il compensatore sottoposto a carichi termici:

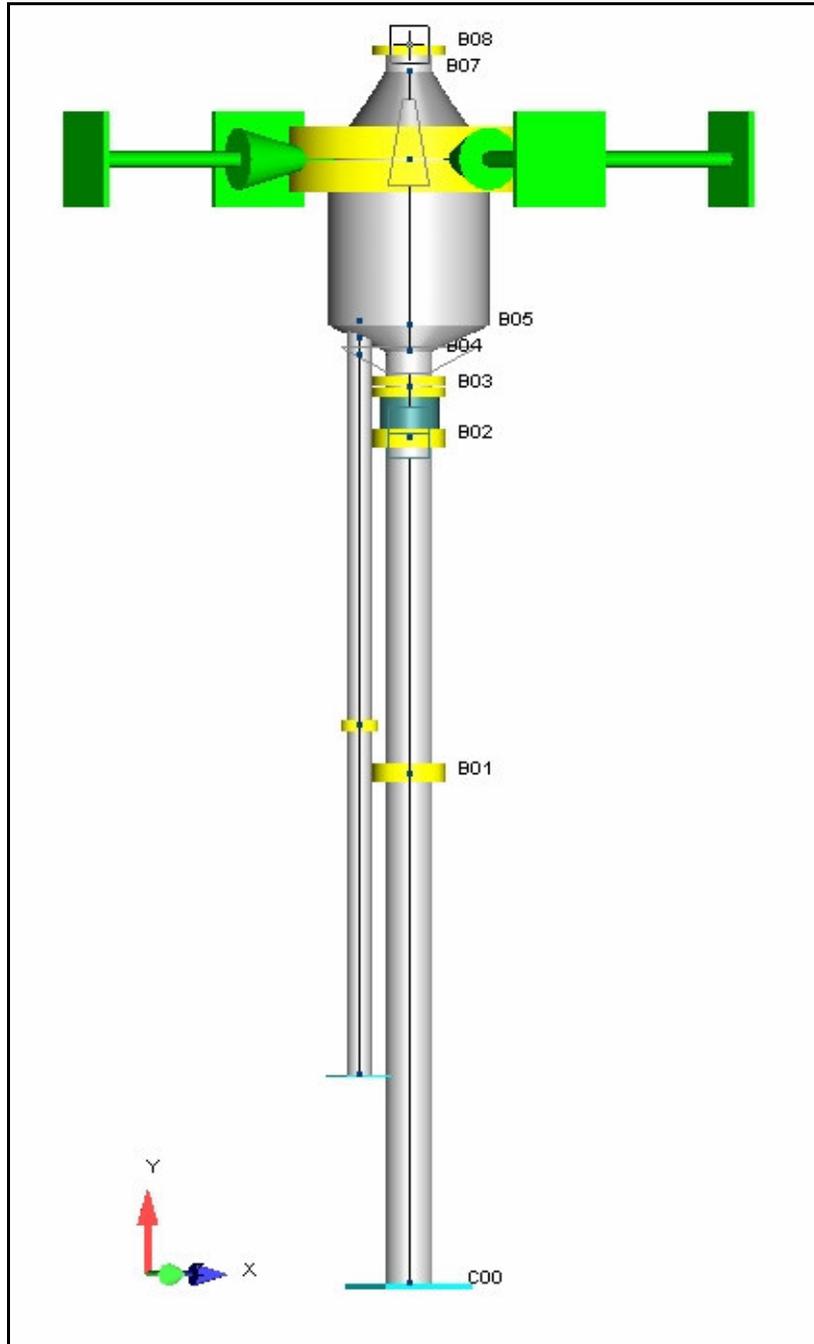


Figura 5.7 Deformata impianto post-compensazione a compensatore compresso ($T= 750^{\circ}\text{C} - P=1\text{bara}$)

Di seguito si riporta il confronto tra l'impianto nella condizione di riposo e sottoposto a sollecitazione termica:

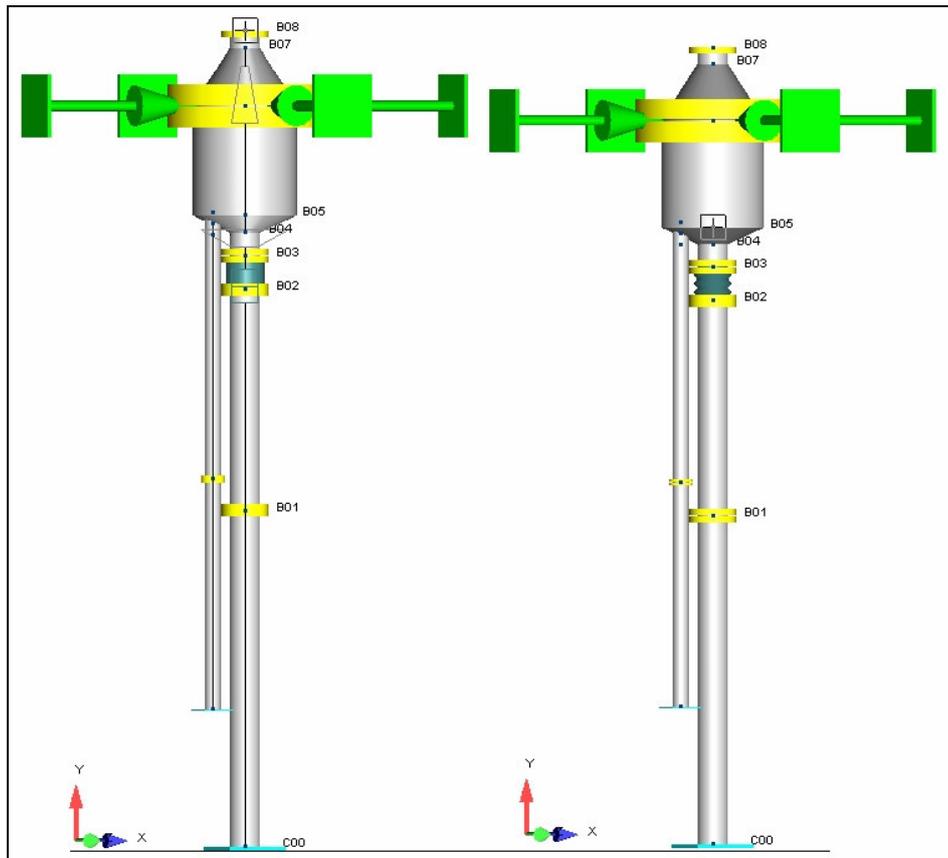


Figura 5.8 Confronto pre e post analisi termica dell'impianto-Deformata

Mediante l'ausilio del compensatore assiale lungo la linea DN250 è possibile recuperare la differenza di dilatazione tra le due tubazioni(DN125 e DN250), pari a circa 20mm. In questa maniera la parte maggiormente sollecitata sarà la parte alta del reattore, sopra il compensatore, che pertanto dovrà essere dotata di rinforzi.

CAPITOLO 6

Simulazione numerica del processo di gassificazione a vapore con tecnologia FICFB

6.1 Modello Termodinamico

In questa sezione viene presentato il modello sviluppato per il gassificatore a vapore avente tecnologia Fast Internally Circulating Fluidized Bed. La modellazione riguarda gli aspetti di natura termofluidodinamica e la parte del processo inerente le reazioni omogenee ed eterogenee char-gas e gas-gas, che avvengono nella zona di riduzione del gassificatore, tra i prodotti del cracking primario della biomassa ed il vapore.

A tale fine viene adottata una composizione semplificata per i prodotti in entrata nel reattore di gassificazione che si può ritenere valida nell'ipotesi di una totale decomposizione dei composti ossigenati nelle sostanze più favorite sotto l'aspetto termodinamico e cioè nel caso in cui le reazioni di

cracking non diano luogo a composti aromatici o oli, in accordo con l'impostazione di numerosi lavori analoghi[65,66,67,68] ed è giustificabile dal punto di vista teorico. In effetti le reazioni di gassificazione del char primario sono estremamente più lente di quelle di flash pyrolysis e determinano, quindi, la cinetica dell'intero processo. Pertanto questo modo di procedere comporta, in generale, un errore marginale in termini di composizione del gas prodotto.

Un altro aspetto che sarà approfondito è l'influenza della reazione di Water Gas Shift. In questa versione del modello non si è ritenuto opportuno indagare sulla cinetica di questa reazione, ma è stato seguito un approccio basato sul grado di raggiungimento dell'equilibrio termodinamico valutato in base a prove sperimentali. Evidentemente inserire una legge cinetica che rappresenti l'evoluzione di questa reazione fornisce un contributo significativo soprattutto alla sensibilità del modello alla variazione delle condizioni di funzionamento.

Nelle suddette ipotesi il modello può essere adoperato per valutare la composizione del syngas in uscita dal gassificatore ed anche per realizzare un'analisi quantitativa, abbastanza vicina alla realtà, della sensibilità del processo ai parametri di interesse industriale più rilevanti. Ma soprattutto costituisce una valida base per la comprensione

delle problematiche di fondo della modellazione e lo sviluppo di versioni più avanzate in grado di simulare con maggiore precisione il processo e predire la formazione degli inquinanti, in particolare quella dei tars.

Infine un altro elemento trascurato in questa fase è la presenza di azoto dovuta all'infiltrazione di aria legata essenzialmente alla tenuta, che non può essere mai perfetta, tra le due unità costituenti il reattore. Questo fattore determina una sovrastima degli altri componenti, soprattutto dell' idrogeno.

6.2 Biomassa modello

Per sviluppare il modello si è scelto di partire da una biomassa di composizione comune, come potrebbe essere il legno di faggio. L'approccio è stato quello di ricercare nel data-base del Chemcad un composto che fosse rappresentativo di tale biomassa, sia in termini di composizione chimica che di proprietà fisiche. Tuttavia il modello è pensato in modo tale che questa condizione possa essere facilmente rimossa allorché si disponga di dati sufficienti alla creazione di un nuovo composto per ogni specifica biomassa presa in esame senza compromettere il funzionamento dello stesso. Anzi la disponibilità di una serie di dati sull'esercizio dell'impianto con diverse tipologie di biomassa consentirebbe un maggiore dettaglio

nella descrizione della decomposizione del combustibile, in particolare si avrebbe un maggiore dettaglio sulla quantificazione dei prodotti di flash pyrolysis.

L'analisi dei macrocostituenti presa in esame con le relative formule è riportata in tabella 6.1:

Costituente	Percentuale % wt	Formula
Lignina	20	$C_{7.3}H_{13.9}O_{1.3}$
Emicellulosa	35	$C_5H_8O_4$
Cellulosa	45	$C_6H_{10}O_5$

Tabella 6.1 Analisi dei macrocostituenti di cui è costituita la biomassa

possiamo ricavare in maniera approssimata una molecola rappresentativa di questa biomassa, mediante la procedura esemplificata di seguito

Componente	Percentuale % wt	Coeff. Stechiom.	Coeff. Stechiom. approx
C	49.32	5.89	6
H	7.03	10.08	10
O	43.65	3.91	4

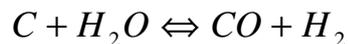
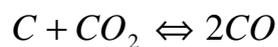
Tabella 6.2 Determinazione della formula molecolare indicativa della biomassa modello

Pertanto il composto scelto per lo sviluppo del modello è Ethylidene diacetate ($C_6H_{10}O_4$) pienamente rappresentativo di una biomassa media anche in termini di capacità termica (206 J/mol K).

6.3 Descrizione Modello

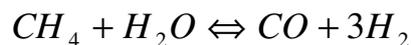
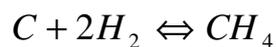
La prima ipotesi del modello è semplicemente l'assunzione di un meccanismo di reazione ormai pressoché universalmente accettato, che vede nella flash pyrolysis il primo step del processo di gassificazione. Questo approccio è stato proposto inizialmente per i reattori a letto fisso, dove le zone sono fisicamente separate, ma viene usato dalla maggioranza degli autori anche nel caso di gassificatori a letto fluido ove gli step avvengono nello stesso reattore. In questo primo modello l'attenzione è focalizzata sullo step di gassificazione che è quello che determina la cinetica del processo.

Numerose ricerche hanno evidenziato che, a temperature comprese tra 800 e 900 °C, le reazioni di gassificazione riguardano essenzialmente la parte esterna della particella di char e l'intero processo è governato dalle reazioni di superficie. A giudizio pressoché unanime della letteratura in materia, queste reazioni sono costituite dal processo di steam reforming del char e dalla reazione di Boduard:



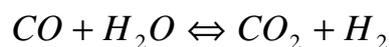
In questo semplice schema si osserva come la CO_2 e l' H_2O vengano ridotte sulla superficie della particella di char.

Parimenti la letteratura è concorde nell'affermare che avviene la formazione di metano tramite la reazione di metanazione e, contemporaneamente, la sua dissociazione mediante processi di steam reforming. Pertanto occorre prendere in considerazione le ulteriori due reazioni:



Pertanto si è scelto di modellare il processo di gassificazione del char primario per mezzo di uno schema di reazioni che contempli le quattro citate sopra, similmente a quanto proposto in letteratura da Wang[69], adattandole al caso in esame. Quel modello si riferisce, infatti, ad un gassificatore a letto fisso downdraft che utilizza aria quale agente gassificante, tuttavia, per come è strutturato, si può adattare egregiamente anche alle esigenze di questo lavoro.

Un discorso a parte va fatto per la reazione di Water Gas Shift (WGS):



Studi condotti da Binford et al. su questa reazione hanno dimostrato che influenza in modo trascurabile la cinetica globale del processo, dato che può considerarsi alle condizioni di equilibrio finali nella maggior parte delle condizioni operative (la reazione non si sposta ne a destra ne a sinistra), pertanto il suo effetto sulla composizione del syngas è stato schematizzato mediante un "reattore di shift"

posto a valle del reattore di gassificazione. Questo approccio fornisce risultati attendibili, tuttavia costituisce una eccessiva semplificazione della realtà, in quanto trascura totalmente l'incidenza sul tasso di reazione dato dell'effetto di massa degli altri componenti presenti nel reattore.

Mettendo insieme quanto detto sino ad ora è possibile fornire il flowsheet del modello proposto, sviluppato utilizzando un software commerciale, quale il ChemCad, cercando così di fornire uno strumento quanto più preciso possibile, ma al contempo flessibile e facile da usare.

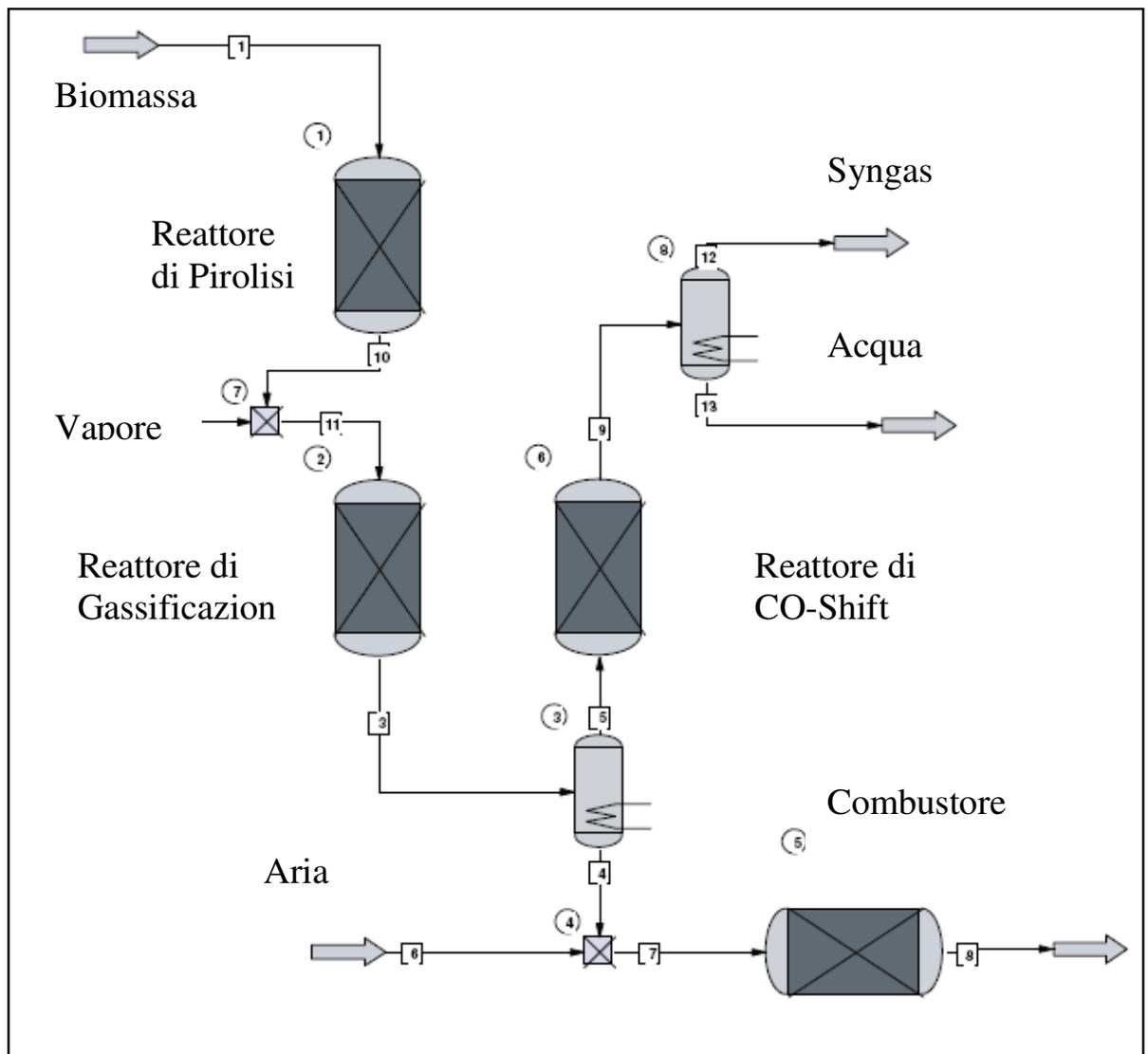


Figura 6.1 Schema di impianto adottato per la modellazione numerica

La biomassa ed il vapore vengono miscelati tramite un elemento mixer ed entrano nel reattore di pirolisi. A valle di questo reattore è posto il reattore di gassificazione, il cui residuo solido (char) si miscela con l'aria e viene bruciato nel combustore da cui vengono prodotti i gas di scarico.

Il flusso gassoso in uscita dal reattore di gassificazione entra invece nel reattore di shift e forma il syngas, mentre a seguito di uno stadio di condensazione vi è la separazione dell'acqua dallo stesso.

Viene di seguito fornita una dettagliata descrizione delle assunzioni fatte per le varie fasi del processo e di tutti i reattori usati per la modellazione.

6.3.1 Fase di Pirolisi

Come detto in precedenza si è scelto di non considerare tutte le fasi del cracking iniziale. In altre parole si assume che i processi costituenti la flash pyrolysis siano completamente esauriti e non vi sia, a questo punto, la presenza di composti intermedi come fenoli, alcoli o altri composti aromatici, che caratterizzano la dinamica di questa fase.

Si è posto che una parte della biomassa venga decomposta in Char, come è evidente dai risultati sperimentali, mentre il restante dei prodotti di pirolisi, si è assunto decomporre completamente nelle sostanze più favorite sotto l'aspetto termodinamico. L'aspetto più controverso di questa assunzione risiede nella quantificazione della formazione di char che si attribuisce a questa fase. Purtroppo in letteratura non esistono molte esperienze effettuate a condizioni comparabili con quelle in

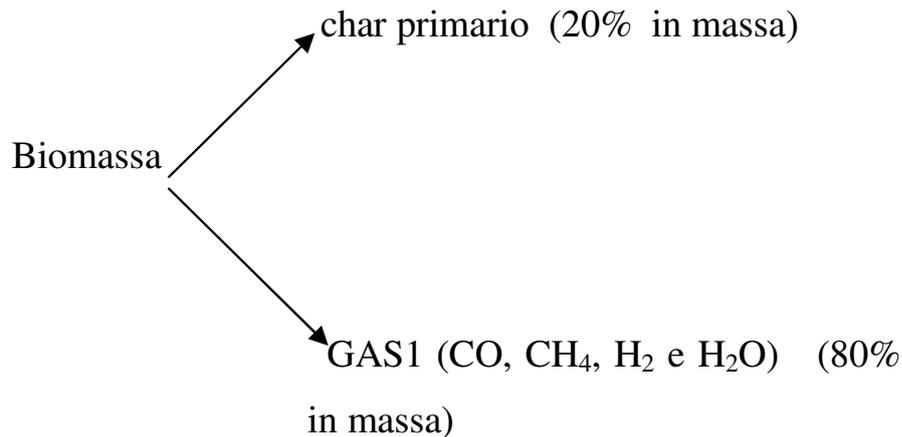
esame e spesso l'adattabilità ai dati reali è limitata dalla notevole semplificazione del modello, per cui è stata impostata una quantità di char sostanzialmente in linea con quelle riscontrate in letteratura che garantisca la migliore definizione dei risultati del modello.

In particolare si è posto che la biomassa si scomponga in char primario (supposto composto da solo carbonio altamente reattivo) per una frazione in massa che valutiamo nel 20%, mentre si è assunto, per resto dei prodotti di pirolisi, la scomposizione in una equivalente quantità di gas che si identificherà col simbolo GAS1. Nel modello proposto si è ritenuto corretto considerare anche la presenza di idrogeno che, al pari degli altri tre composti, risulta favorito dal punto di vista termodinamico ed è effettivamente presente nelle prove sperimentali disponibili in letteratura, ciononostante, alcuni lavori in letteratura[68] ipotizzano che il GAS1 è composto semplicemente da CO, CH₄ e H₂O, sovrastimando il tenore di metano per la biomassa presa in esame.

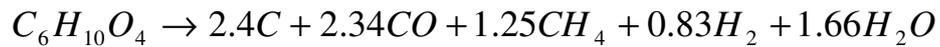
L'ipotesi che il char sia composto esclusivamente da carbonio è una semplificazione molto attendibile. Numerosi studi indipendenti tra loro[65,66] mostrano infatti che alle temperature di 800-1000°C, cui operano i gassificatori, emerge dall'analisi elementare del char (C_xH_yO_z in generale) una quantità variabile tra il 90 e il 98% in massa

di carbonio, per cui considerare $y = z = 0$ non è sicuramente fonte di errore sensibile, per contro semplifica notevolmente il modello.

Lo schema proposto è:



Per calcolare la composizione del GAS1 sono stati imposti i bilanci di massa del carbonio, dell'ossigeno e dell'idrogeno. Per calcolare i quattro coefficienti stechiometrici dei componenti del GAS1 manca un'altra equazione: in base ai riscontri osservati in letteratura, è stato fissato il rapporto H_2/CO al valore 0,4, valido per una temperatura di $800^\circ C$. Tuttavia questa ipotesi potrà essere rimossa se si sarà in possesso di dati più precisi. Con questi vincoli è stato possibile ricavare i coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica che rappresenta il cracking iniziale della biomassa in condizioni di regime dell'impianto.



Dalle simulazioni effettuate è risultato che il tenore dei componenti nella frazione volatile frutto della pirolisi ha una limitata rilevanza ai fini del risultato finale, mentre questo non è vero per il tenore di metano: la sua concentrazione iniziale è, infatti, determinante ai fini della valutazione della sua incidenza nel gas in uscita. Possiamo quindi affermare che la presenza di metano nel syngas è legata essenzialmente alla sua formazione nell'ambito del cracking iniziale, per cui il contributo della reazione di metanazione in questo senso riveste una importanza secondaria.

6.3.2 Scelta e specifiche del reattore

Il reattore che più si adatta a tradurre l'approccio fino ad ora descritto è sicuramente il reattore stechiometrico.

Il key component (quello a cui si riferisce il fattore di conversione) è evidentemente costituito dalla biomassa, nel nostro caso $C_6H_{10}O_4$, mentre il fattore di conversione sarà posto pari ad 1, così da non avere residui di biomassa nei prodotti in uscita.

La modalità termica sarà quella isoterma e sarà impostata una temperatura pari a quella del reattore di gassificazione, ricavando l'energia necessaria a sostenere questa fase

tramite l'heat duty calcolato dal software. Dalla stechiometria della reazione inserita si ottiene la seguente composizione dei prodotti di flash pyrolysis (tabella 6.3) che, con l'aggiunta dell'agente gassificante, costituiscono l'ingresso nel modello del gassificatore

	% massa	% Volume
Char	19.7	28.3
CO	44.9	27.6
CH₄	13.7	14.7
H₂O	20.4	19.6
H₂	1.3	9.8
Totale	100	100

Tabella 6.3 Composizione prodotti f.p. biomassa



Questo prospetto è stato ottenuto considerando una biomassa secca. Si terrà conto dell'eventuale umidità aggiungendo la quantità di H₂O presente nella biomassa in ingresso ai prodotti di pirolisi sopraccitati, inserendola come componente del flusso entrante.

6.3.4 Fase di Gassificazione

In questa fase avvengono le reazioni eterogenee char-gas e quella omogenea di reforming del metano oltre alla reazione di WGS che, però, in questo momento è considerata al di fuori dal modello cinetico. Si sta modellando mediante un modello statico una realtà tempo-

variabile, in effetti i tempi di residenza consentiti dagli impianti industriali non sono compatibili col raggiungimento degli equilibri chimici all'interno del gassificatore, dato che le reazioni descritte in precedenza sono molto lente.

Una descrizione del processo mediante considerazioni puramente termodinamiche può servire solo a dare indicazioni sulla sensibilità del processo alle principali variabili termodinamiche (temperatura, pressione, composizione), ma non ha valore quantitativo. Ad esempio imponendo l'equilibrio a tutte le reazioni, minimizzando l'energia libera di Gibbs, si ottiene una composizione del syngas priva di metano (al contrario delle evidenze sperimentali), ma con un elevatissimo tenore di idrogeno, dell'ordine del 60% in volume, che è in evidente contrasto con i risultati sperimentali. Una predizione credibile della composizione del syngas in uscita dal gassificatore non può, quindi, prescindere da un dettagliato modello cinetico del reattore che consideri tutti i parametri cinetici delle singole reazioni solido-gas che, a loro volta, sono peculiari di un determinato sistema, dato che sono fortemente influenzati da parametri locali quali la velocità del gas, la taglia della biomassa in ingresso, etc.

Per le ragioni sopra elencate la modellazione è stata effettuata mediante un reattore cinetico in cui sono state

inserite le seguenti reazioni, rispettivamente la reazione di Boduard, lo steam reforming del carbone, la reazione di metanazione e lo steam reforming del metano:

Reazione 1	$C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$	$\Delta H = 172 \text{ kJ/mol}$
Reazione 2	$C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H = 131,4 \text{ kJ/mol}$
Reazione 3	$C + 2H_2 \Leftrightarrow CH_4$	$\Delta H = -74,9 \text{ kJ/mol}$
Reazione 4	$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H = 201,9 \text{ kJ/mol}$

Tabella 6.4 Reazioni prese in esame per il reattore di gassificazione

In letteratura si alternano lavori che modellano la gassificazione mediante reattori in condizioni di plug flow o continuous stirred tank anche se manca un confronto tra i due approcci nelle stesse condizioni, per cui è difficile dire quale dei due rappresenti meglio la realtà. Il reattore CSRT rappresenta la situazione ideale di mescolamento completo, quindi con uniformità delle concentrazioni e delle temperature in tutto l'apparato. La conversione dei reagenti ha luogo a condizioni di concentrazione e temperatura costanti (quelle del reattore), che corrispondono anche alle

condizioni di uscita della miscela e a questo scopo il modello teorico prevede che il flusso entrante si mescoli perfettamente col volume reagente in un tempo nullo. Ovviamente ciò non è possibile in pratica, perciò il mescolamento perfetto, come d'altro canto l'assenza completa di mescolamento, è una idealizzazione della fluidodinamica del sistema. Nel reattore PFR si considera una fluidodinamica ideale, in cui l'evoluzione dei parametri avviene solo lungo l'asse: facendo uso di una approssimazione uni-dimensionale si suppone che non vi sia mescolamento all'interno del reattore. Naturalmente una supposizione di questo tipo non è realistica, ma in alcuni casi è comunque possibile applicare le equazioni del modello teorico (come nel caso dei letti fissi). In questo reattore i filetti fluidi si muovono tutti alla stessa velocità e parallelamente l'uno con l'altro ma sono totalmente indipendenti tra loro, per cui si escludono processi di trasporto di materia e di energia all'interno del reattore e gli scambi di calore possono avvenire solo attraverso le pareti. Si può notare come una serie infinita di reattori CSRT costituiscano un reattore PFR.

Per come è strutturato il modello e per l'ottimo mescolamento garantito dalle condizioni fluidodinamiche del letto fluido bollente, l'ipotesi di reattore CSRT è

sembrata maggiormente congruente per approssimare bene il sistema reale oggetto del presente lavoro.

Pertanto nel reattore cinetico del chemcad si è impostata la tipologia CSTR che prevede, per quanto detto prima, le seguenti assunzioni:

- Perfetto miscelamento;
- Temperatura, pressione e composizione uniformi all'interno del reattore;
- Velocità di reazione costante.

Ovviamente è stata usata la modalità termica isoterma, che prevede una temperatura fissa e lascia al software il compito di calcolare il calore necessario al mantenimento della stessa.

Il reattore può funzionare specificando il volume, che verrà usato per determinare i prodotti finali, oppure specificando l'uscita desiderata al fine di calcolare il volume necessario: ovviamente abbiamo scelto di impostare il volume, posto pari a 0.6 m^3 . Questo valore non rappresenta il volume dell'intero reattore, ma una stima approssimativa della zona interessata dal letto fluido ottenuta considerando la massima altezza raggiungibile dal letto stesso nel reattore (1500 mm).

La temperatura di riferimento per i calori di reazione è posta a 25 °C .

Il reattore descrive la cinetica delle reazioni in gioco tramite l'equazione di Langmuir-Hinshelwood, che spiega in maniera esaustiva i fenomeni di adsorbimento e trasporto di massa che avvengono nella realtà.

$$r_i = \sum_{j=1}^{nrx} \left(N_{i,j} A_j e^{\frac{-E_j}{RT}} \prod_{k=1}^{n_j} C_k^{a_{k,j}} \right) \left(1 + \sum_{k=1}^{n_j} \phi_{k,j} e^{\frac{-E_{k,j}}{RT}} C_k^{b_{k,j}} \right)^{-\beta_j}$$

dove

- r_i Tasso di formazione del componente i
- $N_{i,j}$ Coefficiente stechiometrico del componente i
nella reazione j
- A_j Fattore pre-esponenziale della reazione j
- E_j Energia di attivazione della reazione j
- R Costante universale dei gas
- T Temperatura assoluta del processo
- C_k Concentrazione del reagente k
- $a_{k,j}$ Ordine di reazione del reagente k nella reazione j
- n_j Numero di reagenti della reazione j
- nrx Numero di reazioni
- $\phi_{k,j}$ Adsorption frequency factor del reagente k
nella reazione j
- $E_{k,j}$ Energia di adsorbimento del reagente k nella
reazione j
- $b_{k,j}$ Fattore esponenziale di adsorbimento del

reagente k nella reazione j

β_j Fattore di potenza per i siti di adsorbimento
nella reazione j

Tuttavia è impensabile cercare un modello che simuli ogni singolo aspetto del processo di gassificazione e, forse, è anche poco utile in quanto risulterebbe estremamente complesso e poco flessibile, quindi inadatto ai principali scopi cui è preposta una buona modellazione.

Si è optato, allora, per una modellazione semi-empirica che coniughi la necessaria semplicità ad un altrettanto necessario rigore scientifico, per cui inseriremo solo i parametri cinetici A_j ed E_j lasciando in bianco gli altri, ritornando alla classica forma dipendente dalle concentrazioni stechiometriche dei reagenti che può essere schematizzata nella formula generale

$$\text{Tasso di reazione} = \frac{\text{term.cinetico} * \text{forza guida}}{\text{term.di resistenza}}$$

Evidentemente vi sarà una dipendenza dalla temperatura data dalla legge di Arrhenius

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

I parametri cinetici, specificati nelle sezioni apposite del software, sono quelli ricavati sperimentalmente in letteratura in diversi studi[67,68,69]. Tali parametri vengono riportati per semplicità di lettura.

Valori di energia di attivazione (E_j) e frequency factor (A_j)

Reazione j	A_j [1/s]	E_j [kJ/mol]
1	$3.616 * 10^1$	77.39
2	$1.517 * 10^4$	121.62
3	$4.189 * 10^{-3}$	19.21
4	$7.301 * 10^{-2}$	36.15

E' importante notare che le leggi cinetiche proposte mettono in relazione i tassi di reazione col raggiungimento delle concentrazioni di equilibrio: in particolare le velocità diminuiscono man mano che ci si avvicina alle condizioni di equilibrio termodinamico. Tuttavia le concentrazioni che utilizza il chemcad nel calcolo non sono quelle iniziali, ma quelle attuali che ovviamente cambiano ad ogni iterazione, per cui l'effetto citato poco sopra viene comunque modellato anche da una legge cinetica standard.

Seguendo sempre lo schema di Wang e Kinoshita assumiamo che le reazioni abbiano un andamento del primo ordine rispetto a tutti i reagenti.

Un aspetto chiave del processo di gassificazione è sicuramente la reattività del char primario frutto dello step

di flash pyrolysis. Wang e Kinoshita hanno scelto di considerare a parte, nella loro modellazione, la quantità di siti attivi sulla singola particella, mentre in questa sede si è optato per incorporare nel fattore pre-esponenziale o frequency factor una serie di elementi, quali la porosità del char, il numero di siti attivi o la taglia della biomassa tramite una costante CRF(Char Reactivity Factor)[67,68].

Il CRF dipende in maniera determinante dalla velocità di riscaldamento in fase di flash pyrolysis, quindi dalla pezzatura: in effetti usando taglie dell'ordine dei centimetri non è fisicamente possibile giungere a velocità di riscaldamento superiori a 800-900 K/min, mentre con taglie più piccole si può giungere a valori dell'ordine di 104-105 K/min. Diminuendo la pezzatura si tende sempre più ad un innalzamento della temperatura pressoché istantaneo ed è evidente che aumenti la porosità del char ed i gas incontrino un maggior numero di siti attivi, facendo aumentare il tasso di reazione.

Parimenti è stato dimostrato che il CRF dipenderà dalla composizione della biomassa, in particolare dal contenuto di cellulosa e lignina e dall'effetto catalizzatore di alcune sostanze come olivina, dolomite o altre sostanze come Nickel, cobalto, MgO e CaO.

A parità di altre condizioni l'elemento che determina il CRF è senza dubbio la temperatura: aumentare la

temperatura aumenta il CRF. Tuttavia esiste una interconnessione tra le due cose, in quanto un aumento del CRF porta ad una maggiore richiesta termica delle reazioni (a causa di un maggiore avanzamento delle stesse) e, quindi, ad un abbassamento, anche locale, della temperatura, cosa che di per sé tende a fare abbassare il valore del CRF. Non essendo possibile valutare la temperatura punto per punto vale l'ipotesi di gassificatore isoterma, per cui considereremo un valore costante per il CRF in tutto il reattore. E' stato possibile riscontrare tale valore da una serie di prove[67,68] sul loro modello, variando il char reactivity factor e sono giunti alla conclusione che il valore medio che meglio approssima i risultati sperimentali è $CRF = 1000$. In prima analisi si userà anche qui tale valore, tuttavia bisognerà tenere conto, nella discussione, che le prove citate sopra non sono del tutto rappresentative del modello, in quanto sono state effettuate in ambiente ossidante, infatti il mezzo di gassificazione era aria e non vapore ed inoltre, in assenza di olivina nel letto del gassificatore che qui avrà probabilmente un effetto catalizzante. Per queste ragioni nel nostro caso potrebbe essere realistico un valore sensibilmente diverso.

I valori dei fattori pre-esponenziali che useremo nel modello saranno dati da quelli ricavati sperimentalmente da Wang e Kinoshita moltiplicati per il char reactivity factor.

$$A_j^{usato} = C_{RF} \cdot A_j^{Wang e Kinoshita}$$

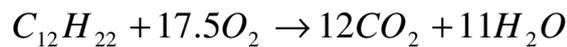
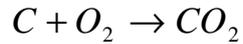
6.3.5 Fase di Combustione

Tutto il modello si poggia sul concetto base di separare i processi di pirolisi e gassificazione (che realmente avvengono nello stesso reattore), assumendo che solo il char prodotto dal processo di gassificazione del char primario sia effettivamente bruciato nel reattore di combustione. Pertanto l'ingresso di questo reattore sarà costituito dal prodotto solido (char) in uscita dal reattore di gassificazione e da aria (che supporremo composta solo da ossigeno ed azoto) alla temperatura di 377 °C, come riportato nei dati delle marce sperimentali dell'impianto, benché il valore di progetto fosse sensibilmente più alto (500°C). A questi va aggiunto il combustibile ausiliario che serve a garantire l'equilibrio termico del processo. In questo caso si tratta di gasolio che schematizziamo tramite la molecola $C_{12}H_{22}$.

6.3.6 Scelta del reattore

In questa fase del processo avvengono semplicemente le reazioni di combustione del char (nel modello è solo carbonio) e del gasolio in quantità tale da soddisfare il fabbisogno termico dell'intero processo. Lavorando con

eccesso d'aria possiamo considerare che la combustione degli idrocarburi sia completa, per cui si potrebbero scrivere solo le reazioni complessive date da:



Senza considerare fenomeni di combustione parziale e, quindi, la formazione di CO.

Nel caso siano presenti solo carbonio, gasolio ed aria nelle proporzioni di progetto, essendo la velocità di reazione estremamente elevata, il risultato è pressoché identico nei due casi; però il reattore di Gibbs si presta a predire la formazione di eventuali altri composti, soprattutto qualora si tenga conto del fatto che assieme al char, nel caso reale, possono essere trascinati nel combustore anche altri elementi. Pertanto la scelta è ricaduta sul reattore di Gibbs non perché offra particolari vantaggi nell'immediato, ma per garantire ulteriore flessibilità al modello.

I tre ingressi sono miscelati tramite un elemento mixer posto a monte del reattore di combustione.

6.3.7 Specifiche del reattore

Il reattore è settato alla modalità termica isoterma, imponendo una temperatura tale da avere un ΔT tra il combustore ed il reattore di gassificazione che rappresenti almeno il 10% della temperatura del syngas, così da

garantire l'adeguato scambio termico tra l'olivina costituente il letto del reattore e gli elementi presenti. Questa operazione è garantita da un controllore che imposta la temperatura TC del combustore pari a $TG * 1.1$ mediante un sistema feed-forward, con TG che rappresenta la temperatura di funzionamento del reattore di gassificazione. Tramite la modalità isoterma, il software calcola il calore prodotto dalla combustione (heat duty) consentendo il bilancio termico del processo.

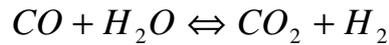
La pressione è imposta essere pari a quella atmosferica, inoltre si specifica che le reazioni avvengono allo stato gassoso (vapor or mixed phase), mentre non viene indicato alcun inerte.

6.3.8 Reattore di Shift

In questo reattore, già presente nella versione del software in uso, teniamo conto della reazione di Water Gas Shift che, per i motivi citati nei paragrafi precedenti, possiamo considerare sempre alle condizioni di equilibrio finali.

Il chemcad assume che tale reazione avvenga allo stato gassoso ed ha in memoria tutti i dati necessari al calcolo dell'equilibrio e della stechiometria.

La reazione di Water Gas Shift è:



Pertanto deve essere risolta la seguente equazione

$$\ln(k_{eq}) = \ln \frac{(P_{CO_2})(P_{H_2})}{(P_{CO})(P_{H_2O})} = A + \frac{B}{T}$$

Dove le costanti A e B sono presenti nel database del chemcad e valgono

$$A \quad -4,35369$$

$$B \quad 4593,17$$

Poiché si sta trattando un gassificatore a letto fluido e, quindi, circa isoterma, si impone nel reattore di shift una temperatura fissa pari a quella di funzionamento del reattore di gassificazione. Questa operazione avviene tramite un controllore che lega i due parametri imponendo per entrambi un unico valore, in particolare si fissa la temperatura del reattore di gassificazione ed, in automatico, viene adeguata la temperatura di funzionamento del reattore di shift.

L'ultimo parametro da inserire nel reattore è il "fraction of equilibrium conversion". Si tratta di un fattore compreso tra zero (escluso) ed uno, che viene moltiplicato al tenore

dei vari componenti calcolati all'equilibrio ed indica in che misura vengano raggiunte le concentrazioni di equilibrio nella reazione in questione. Osservando i dati proposti da Jand si osserva che la WGS non raggiunge completamente l'equilibrio termodinamico, probabilmente per l'effetto inibitore dell'idrogeno, pertanto il fraction of equilibrium conversion impostato nel reattore non sarà pari ad 1 (che indicherebbe il perfetto equilibrio termodinamico), ma sarà fissato, in base ai dati riportati in letteratura[70] ad un valore pari a 0,85.

6.4 Risultati e discussione

Per verificare la bontà del modello sono stati usati dei dati reali ricavati dall'esercizio dell'impianto di Güssing[71], molto simile a quello modellato. Il gas prodotto da questo impianto è nitrogen free, per cui si presta molto bene a fornire un termine di paragone per il modello. A questo scopo è stata messa a confronto un'analisi di sensibilità al rapporto vapore/biomassa secca eseguita sull'impianto reale con una analoga calcolata tramite il modello.

Di seguito si riportano i risultati sperimentali di prove condotte sull'impianto Güssing alla temperatura di gassificazione di 850°C:

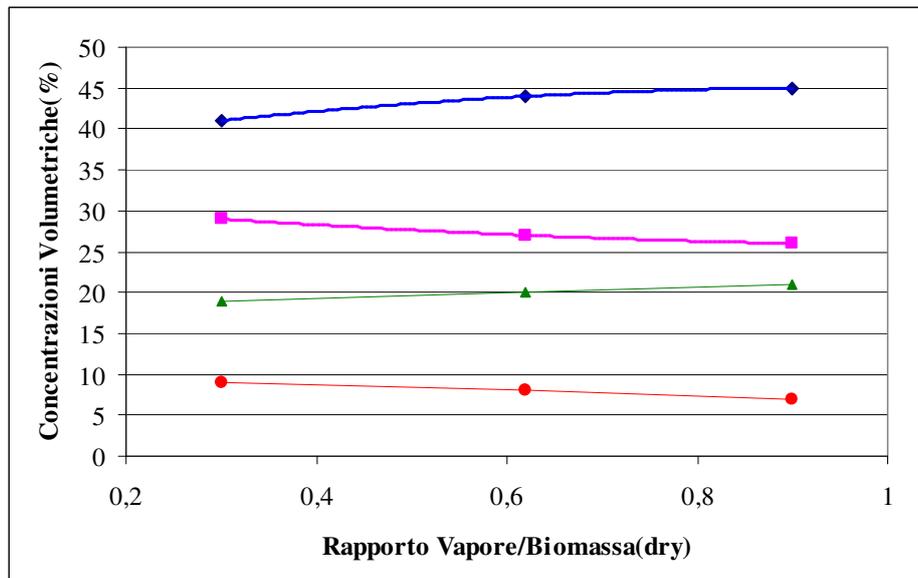


Figura 6.2 Risultati sperimentali impianto Güssing

— Idrogeno — Monossido di Carbonio — Biossido di Carbonio — Metano

Come si vede, per un rapporto vapore-biomassa pari a 0,9 il tenore calcolato per i vari componenti è molto realistico, a parte una certa sovrastima del tenore di metano. Allontanandosi da questo rapporto, si calcola un andamento molto simile al reale per l'idrogeno ed il metano, mentre sono indicative, ma abbastanza accentuate, le tendenze ricavate per il monossido di carbonio e l'anidride carbonica. Questo risultato era atteso in quanto, come spiegato in precedenza, considerare la reazione di Water Gas Shift fuori dal modello cinetico non consente di valutare appieno l'influenza che una variazione delle condizioni di funzionamento ha su di essa. In ogni caso questo modello, in fatto di precisione ed affidabilità,

costituisce un notevole passo in avanti rispetto a considerazioni puramente termodinamiche pur restando uno strumento estremamente semplice.

I risultati del modello matematico proposto sono visualizzabili dal grafico di figura 6.3-6.4:

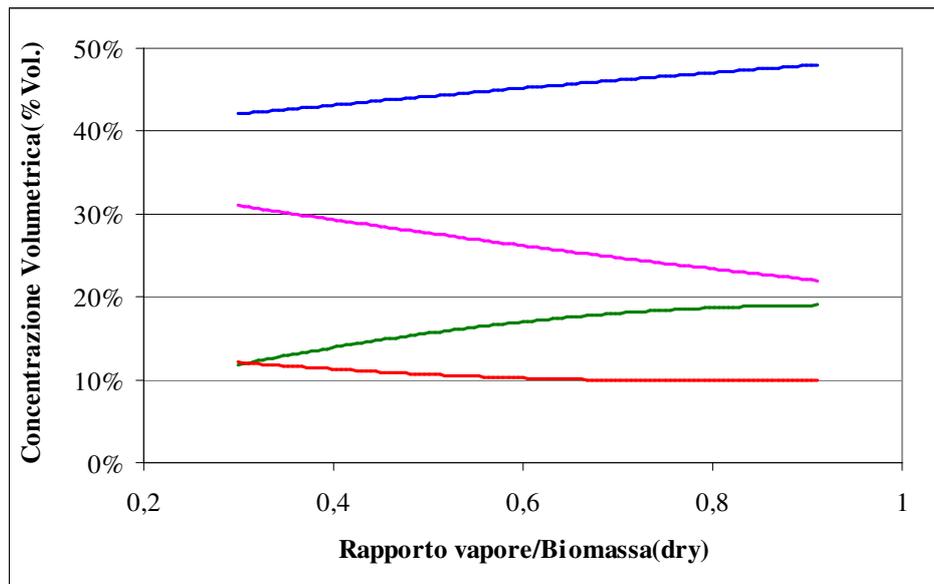


Figura 6.3 Risultati numerici condotti a temperatura di gassificazione pari a 850°C

— Idrogeno — Monossido di Carbonio — Biossido di Carbonio — Metano

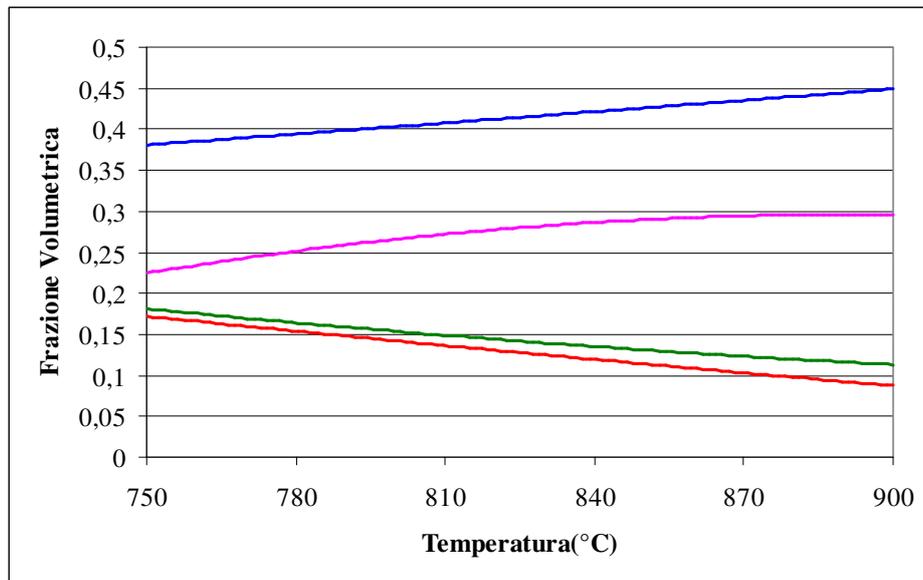


Figura 6.4 Risultati numerici condotti a temperatura di gassificazione con $R=0.9$

— Idrogeno — Monossido di Carbonio — Biossido di Carbonio — Metano

Una nota importante da considerare è la composizione del letto fluido. Rauch e altri hanno mostrato come un catalizzatore nel letto possa avere effetti sensibili non solo sull'abbattimento del tar, ma anche sulla composizione del syngas. In effetti alcuni trattamenti dell'olivina (come l'aggiunta di Ni) o naturali impurità, talvolta presenti in alcune varietà, possono avere un effetto catalizzatore sullo steam reforming del metano, causandone un drastico abbattimento. Ricordando che per ogni mole di metano consumato ne viene prodotta una di monossido di carbonio e ben tre di idrogeno, risulta evidente l'effetto che può risultare sulla composizione del syngas.

L'opportunità di un catalizzatore che agisca in tal modo non è scontata e dipende molto dal tipo di utilizzo del gas: spostare la composizione dei prodotti verso una maggiore quantità di idrogeno contro una minore di metano è dispendioso in termini di costi per il pretrattamento dell'olivina o di un maggiore valore della stessa. Per contro, se l'utilizzatore è, ad esempio, un turbogas, il vantaggio in termini di rendimento è piccolo addirittura nullo se l'utilizzatore è un motore a scoppio. Pertanto l'utilità di abbattere il tenore di metano c'è solo quando il funzionamento dell'utilizzatore migliora nettamente con l'aumentare del tenore di idrogeno, come nel caso della fuel cell. Questo aspetto può essere modellato agendo sull'energia di attivazione della reazione 4 del modello.

Il grafico di figura 6.5 mostra lo scostamento tra quelli che sono i risultati sperimentali e quelli numerici nelle diverse condizioni di processo, sia in termini di temperatura di gassificazione che di rapporto SBR:

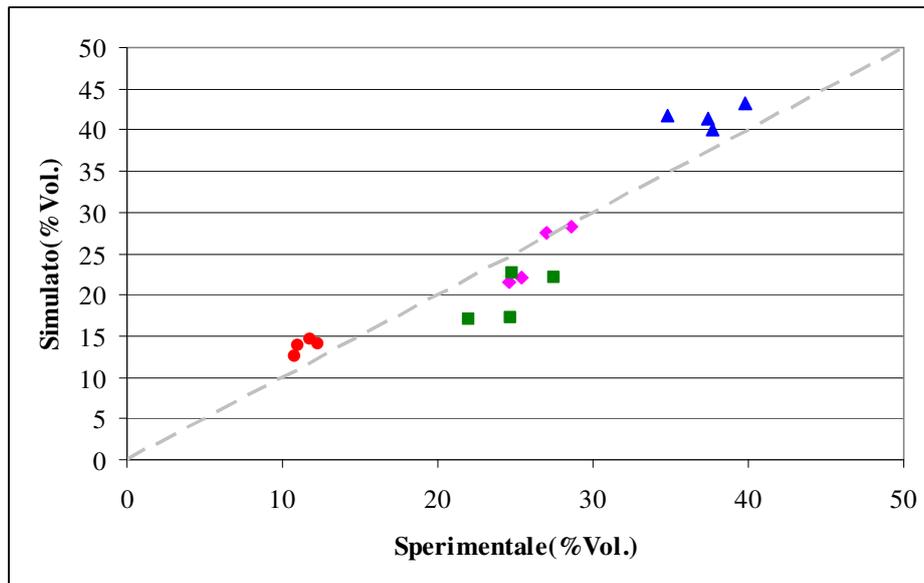


Figura 6.5 Confronto tra i risultati delle prove sperimentali con l'impianto Joule ed i risultati numerici condotti nelle stesse condizioni di processo

▲ Idrogeno; ◆ Monossido di Carbonio; ■ Biossido di Carbonio; ● Metano

Il modello non tiene conto delle sostanze che si formano durante il cracking della biomassa (etano, propano, etc) e delle sostanze inquinanti, organiche e non, formatesi durante il processo, tuttavia fitta molto bene i risultati sperimentali in termini di composizioni dei macrocostituenti la miscela syngas (idrogeno, metano, monossido di carbonio e biossido di carbonio).

CAPITOLO 7

Simulazione di una cella a carbonati fusi alimentata da syngas prodotto dal processo di gassificazione a vapore

7.1 Descrizione del sistema

Nel seguente Capitolo viene introdotto un modello di simulazione per la cella a combustibile a carbonati fusi, nell'ipotesi che venga alimentata con un biogas simulato dalle caratteristiche simili a quelle del syngas prodotto dall'impianto di gassificazione a vapore a doppio letto fluido operante presso il Centro Ricerche ENEA di Trisaia.

Mediante tale strumento è possibile eseguire alcune valutazioni preliminari sul consumo di gas tecnici necessari per la messa in esercizio dell'impianto, nonché la stima delle prestazioni della cella espresse mediante alcuni parametri caratteristici, quali in particolare l'efficienza

elettrica di cella ed il coefficiente di utilizzazione del combustibile.

La cella a combustibile[57] oggetto del seguente studio è, come anticipato in precedenza, del tipo a carbonati fusi con una potenza nominale di 125 kW, prodotta dall'Ansaldo Fuel Cells. Attualmente, presso il Centro Ricerche ENEA di Trisaia, si stanno completando tutte le fasi di realizzazione delle opere civili e impiantistiche necessarie alla integrazione della suddetta cella nel preesistente impianto di gassificazione.

In particolare, sono previste due distinte aree per i gas tecnici utilizzati nel processo, in una prima area viene inserito un impianto di stoccaggio e vaporizzazione di azoto, anidride carbonica ed ossigeno, mentre in una seconda area sarà realizzato un bunker per lo stoccaggio di idrogeno in bombole con relativa unità di decompressione. Inoltre, è prevista anche la possibilità di alimentare monossido di carbonio attraverso apposite bombole, nel caso si voglia esercire la cella a combustibile con un biogas simulato di composizione uguale a quella tipica del gas prodotto dal processo di gassificazione in esame. A valle dell'unità di gassificazione è presente una sezione di cleaning del syngas costituita da un'unità di rimozione dei composti acidi, essenzialmente H_2S e HCl , e da due successive unità atte alla rimozione del particolato dove

avviene la pulizia a caldo del gas prodotto, in modo tale da poter essere inviato successivamente nella cella a combustibile. Per rendere le caratteristiche del gas perfettamente compatibili con quelle richieste dalla cella, si prevede di inserire un'ulteriore unità per la rimozione dei composti acidi e un'unità per la rimozione del tar.

7.2 Descrizione dell'impianto MCFC

La cella a combustibile da accoppiare al gassificatore a vapore del Centro Ricerche ENEA, come già precedentemente detto, è un'unità a carbonati fusi prodotta dall'Ansaldo Fuel Cells avente una potenza nominale di 125kW.

L'impianto cella a combustibile è costituito da un grosso serbatoio denominato vessel dallo spessore di 20 mm e da un volume all'incirca di 48 m³, le cui pareti interne presentano uno strato di materiale isolante con struttura a nido d'ape per consentire una ottima coibentazione del sistema limitando le dispersioni termiche. All'interno del vessel vi è la cella a combustibile propriamente detta costituita da 162 celle unite in unico stack, che poggia su di una guida scorrevole che ha la funzione di facilitare l'operazione di introduzione dello stesso stack all'interno del vessel. Sulla parte superiore del serbatoio, è praticata un'apertura di 700 mm di diametro che serve come passo

d'uomo per le operazioni di manutenzione o di emergenza. Inoltre, sono presenti all'interno del vessel i seguenti componenti:

- un combustore catalitico;
- uno scambiatore di calore a piastre;
- uno scambiatore ausiliario ad acqua;
- una soffiante;
- una valvola a tre vie per lo scambiatore.

Al vessel sono dirette dall'esterno diverse linee di alimentazione della cella. L'aria che viene inviata all'interno del vessel viene aspirata a temperatura e pressione ambiente, dopo essere stata compressa alla pressione di 4 bar, passa attraverso un pre-riscaldatore catodico; questo sarà costituito essenzialmente da un banco di resistenze sufficienti ad elevare la temperatura fino a 400 °C solo nella fase di heat-up dell'impianto, mentre a regime non risulta essere necessario poichè nel combustore catalitico, tale portata d'aria viene in parte combusta, e la parte eccedente diretta al catodo raggiunge temperature intorno ai 750-800 °C. Anche il gas prodotto dalla gassificazione, dopo essere stato trattato dalle varie unità di purificazione, viene compresso per poi essere inviato nello scambiatore di calore a piastre dove viene riscaldato alla

temperatura di circa 600 °C, e da questo all'ingresso dell'anodo.

Di seguito nella descrizione del modello saranno analizzati con maggiore dettaglio tutti i componenti che costituiscono l'impianto della MCFC. Dalla sezione longitudinale dell'impianto riportata in Figura 7.1, è possibile osservare i diversi dispositivi che lo compongono.

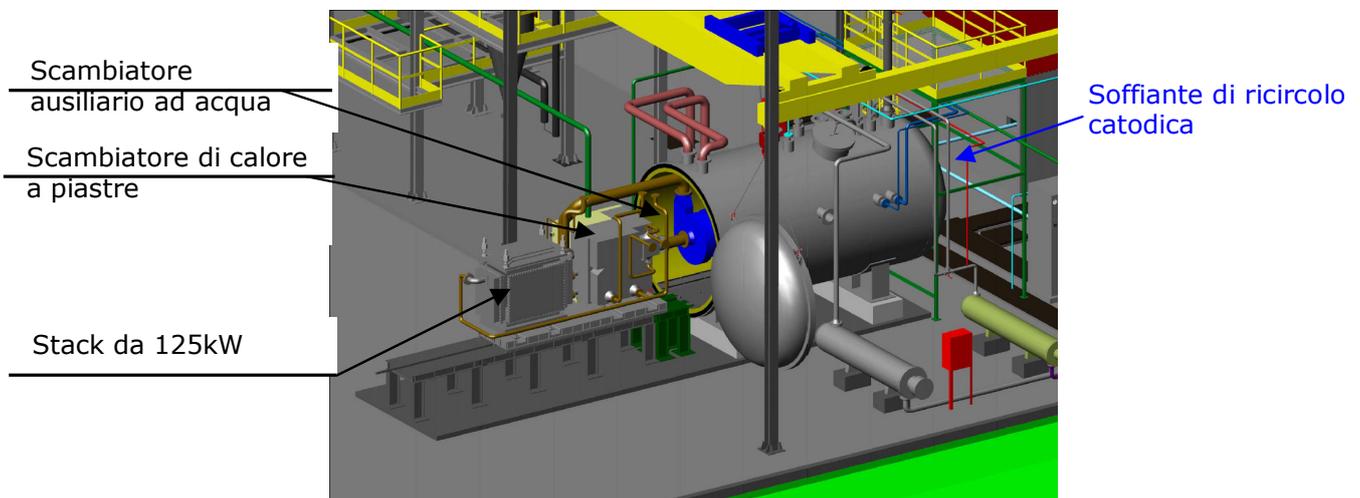


Figura 7.1 Sezione longitudinale dell'impianto a celle a combustibile a carbonati fusi

7.3 Modello dell'impianto MCFC

Il modello oggetto del seguente lavoro è stato realizzato mediante il software di simulazione industriale ChemCAD[®], utilizzando, per ciascun componente della cella, i vari tipi di blocchi disponibili nella libreria. Per

l'implementazione del modello sono state adottate alcune ipotesi semplificative di seguito elencate:

- funzionamento del sistema in regime stazionario;
- schematizzazione semplificata dello stack;
- ipotesi di gas perfetto;
- scambi termici per irraggiamento trascurabili;
- alimentazione del catodo con gli esauti del combustore catalitico prelevati mediante la soffiante di ricircolo.

Di seguito viene raffigurato il flowsheet dell'impianto di cella a combustibile a carbonati fusi simulato con il software ChemCAD®.

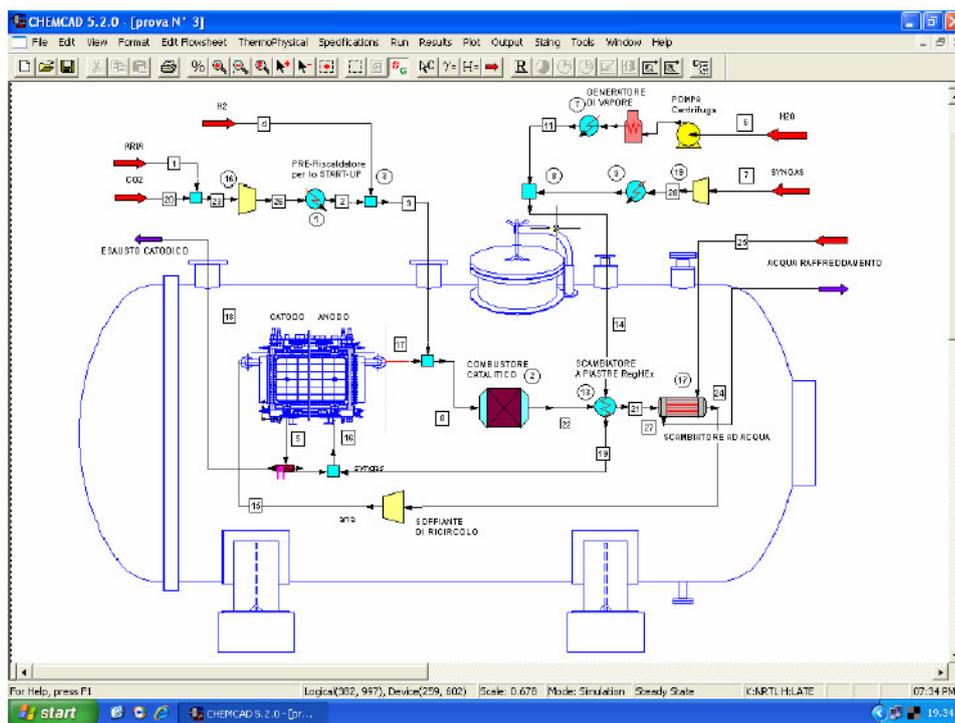


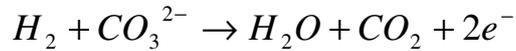
Figura 7.2 Schema dell'impianto simulato con il software ChemCAD®

Il syngas dopo essere stato compresso e preriscaldato, viene miscelato con il vapore tramite un elemento mixer e il flusso risultante viene fatto passare attraverso uno scambiatore di calore da cui, raggiunta una opportuna temperatura, può essere inviato all'ingresso dell'anodo. Nell'elettrodo anodico avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno e la reazione di shift del monossido di carbonio. I gas ancora caldi all'uscita dall'anodo sono inviati al combustore catalitico dove assieme alla portata d'aria in ingresso reagiscono per produrre calore utile all'intero processo. Successivamente tale portata contenente principalmente ossigeno (non consumato perché in eccesso) ed anidride carbonica viene utilizzata per alimentare il catodo dopo aver ceduto il suo calore sensibile, nello scambiatore a piastre e nel caso di ulteriore calore da smaltire, in quello ad acqua. Di seguito verrà fatta una descrizione più accurata dei vari componenti dell'impianto e saranno indicati i tipi di moduli utilizzati per la loro rappresentazione col simulatore ChemCAD[®].

7.3.1 Modulo di cella MCFC

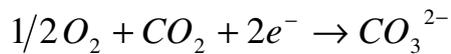
La cella a carbonati fusi da 125 kW di potenza nominale, prodotta dall'Ansaldo Fuel Cells, è un modulo composto da 162 celle con un'intensità di corrente a pieno carico pari a 1100 A.

In ciascuna cella dello stack, all'anodo l'idrogeno reagisce con lo ione carbonato secondo la reazione:



Ovvero per ogni molecola di idrogeno alimentata, sono prodotte una molecola di anidride carbonica (CO₂), una di acqua allo stato di vapore (H₂O) e vengono liberati 2 elettroni che attraverso un circuito esterno raggiungono l'elettrodo catodico.

Nel catodo a base di ossido di nichel, avviene la seguente reazione di riduzione:



dalla quale si produce lo ione carbonato, che attraversando l'elettrolita, costituito da carbonati di potassio sodio e litio allo stato fluido alla temperatura di 650 °C, raggiunge l'anodo per reagire con l'idrogeno.

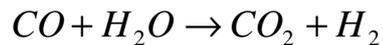
La reazione globale della cella sarà:



Ovvero la reazione di combustione dell'idrogeno combinata con il trasferimento di CO₂ dal catodo all'anodo.

All'interno della cella poiché viene inviato un gas contenente anche una certa percentuale di monossido di carbonio, quest'ultimo può generare depositi carboniosi come sarà meglio spiegato nel prossimo paragrafo.

Per tale ragione si invia all'interno della cella assieme al syngas una portata aggiuntiva di vapore che favorisca la conversione del monossido di carbonio secondo la nota reazione di water gas shift:



Per la rappresentazione dello stack all'interno del software ChemCAD[®] sono state adottate delle ipotesi semplificative, scomponendo il reattore in due distinte unità, rispettivamente anodo e catodo, connesse tra di loro attraverso lo scambio degli ioni carbonato diretti dal catodo all'anodo.

All'uscita del catodo viene posto un elemento denominato “component separator”, nel quale imponendo un valore dello split fraction pari ad uno, avviene la separazione tra la corrente catodica gassosa, e gli ioni carbonato che vengono alimentati nel reattore anodico.

Il catodo viene rappresentato mediante un reattore del tipo “stoichiometric reactor”, nel quale si imposta come key component l'anidride carbonica. Il software e in

grado di restituire il calore prodotto dalla reazione pari a 93990,4 kcal/kmol.

Per l'anodo e stato scelto un reattore di equilibrio che rispetto a quello stechiometrico da la possibilità di inserire un maggior numero di reazioni.

Tale dispositivo da la possibilità di scegliere il tipo di reattore da utilizzare. Nelle impostazioni e stato scelto un "general equilibrium reactor", dove e stato impostata la modalita "vapor reaction, mixed phase".

Per la reazione di shift il software assume che tale reazione avvenga allo stato gassoso ed ha in memoria tutti i dati necessari al calcolo dell'equilibrio e della stechiometria.

Pertanto deve essere risolta la seguente equazione:

$$\ln(K_{eq}) = \ln \frac{(P_{CO_2})(P_{H_2})}{(P_{CO})(P_{H_2O})} = A + \frac{B}{T}$$

dove le costanti A e B sono presenti nel database del ChemCAD e valgono rispettivamente:

$$A = -4,35369 \text{ e } B = 4593,17.$$

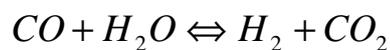
7.3.2 Umidificazione del gas

Uno degli aspetti più critici dei sistemi a cella a combustibile ad alta temperatura è il rischio di deposizione

del carbonio, che può avvenire in qualsiasi tratto dell'impianto dove sia presente il flusso caldo del gas combustibile. La reazione principale che governa tale fenomeno è la reazione di Boudouard, che è favorita, nel caso in questione, dall'elevata concentrazione di monossido di carbonio nel syngas:



Conseguenza diretta della deposizione del carbonio allo stato solido è la possibilità di sporcare ed ostruire le tubazioni, le apparecchiature della linea di depurazione, gli scambiatori di calore e la struttura porosa dell'anodo, e, quindi, di compromettere il corretto funzionamento dell'impianto. Al fine di evitare questo fenomeno si favorisce la reazione di water gas shift, che converte il monossido di carbonio in idrogeno:



Attraverso l'aumento della concentrazione di vapore acqueo si sposta la reazione verso i prodotti, diminuendo così il tenore di monossido di carbonio.

Per l'umidificazione del flusso combustibile è stata predisposta una linea di vapore che viene fatta miscelare

con il syngas dopo che questo sia stato compresso e preriscaldato.

La linea di produzione del vapore prevede una compressione dell'acqua, tramite una pompa, per raggiungere la pressione del syngas.

Successivamente raggiunta la pressione di 4 bar, l'acqua viene inviata in un generatore di vapore dove subisce la trasformazione di fase, e quindi attraversando un surriscaldatore raggiunge la temperatura di 300 °C.

Per la modellizzazione in ambiente ChemCAD[®] della linea del vapore utilizzato nel processo, sono stati utilizzati i componenti disponibili nella libreria.

Come unità di compressione dell'acqua è stata scelta una pompa centrifuga a singolo stadio con rendimento pari a $\eta_p=0,82$. Il generatore di vapore è stato invece simulato con un modulo del tipo “fired heater”, mentre per il surriscaldatore è stato scelto uno scambiatore del tipo “simple heat exchanger”, impostando come temperatura finale un valore di 300 °C. Infine la corrente proveniente dal generatore di vapore è stata miscelata con quella del syngas utilizzando un blocco “stream mixer”, generando così un unico flusso da alimentare all'anodo.

Nella Figura 3.3 sono rappresentati schematicamente i vari componenti che costituiscono la linea di alimentazione anodica.

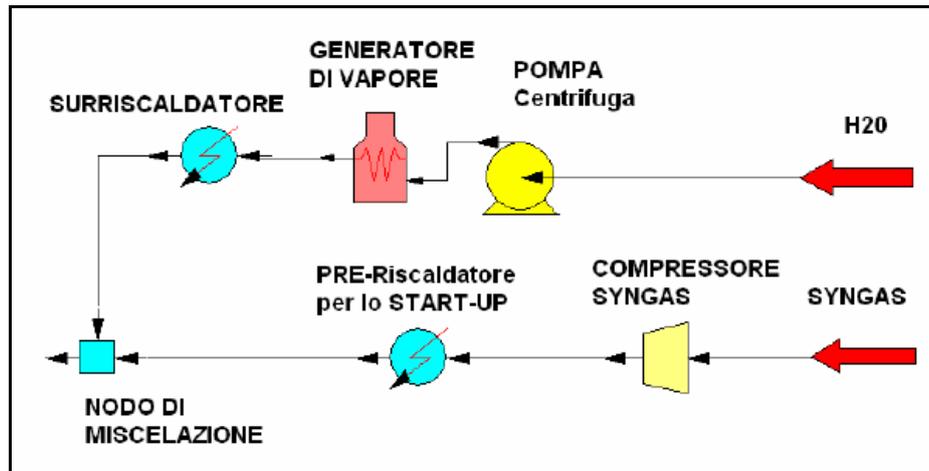


Figura 7.3 Linea di alimentazione anodica

7.3.3 Combustore catalitico

Tale dispositivo ha lo scopo di bruciare per via catalitica l'idrogeno e il monossido di carbonio non consumati nello stack, ed inoltre il metano, l'etano e il propano (che nell'anodo non reagiscono), usando come comburente l'aria fresca e l'esausto catodico prelevato direttamente dal vessel. Sopporta una temperatura massima di 850 °C, per questo l'alimentazione di aria fresca deve avvenire direttamente al bruciatore in modo da contenere le temperature di combustione.

Nei casi in cui la combustione dei gas entranti, non sia sufficiente a garantire all'intero sistema un apporto termico tale da consentire la temperatura necessaria al funzionamento della cella, viene inviata nel combustore una opportuna quantità di idrogeno che bruciando va a ristabilire l'equilibrio termico. I vantaggi nell'utilizzo di un

bruciatore di tipo catalitico sta nel fatto che in presenza di un catalizzatore opportuno, idrogeno e ossigeno reagiscono a temperature considerevolmente più basse di quelle caratteristiche della combustione convenzionale. Il catalizzatore è disperso in un supporto poroso; la velocità di reazione, e quindi la temperatura, vengono controllate regolando la velocità di flusso dell'idrogeno. Idrogeno e ossigeno diffondono verso la zona di reazione da lati opposti e si miscelano solo in corrispondenza di questa. Il solo prodotto della combustione catalitica è il vapor d'acqua (la bassa temperatura di combustione previene la formazione di ossidi di azoto).

Nella Figura 7.4 viene rappresentato schematicamente la reazione di combustione che avviene all'interno del combustore catalitico riferendosi per semplicità al solo caso dell'idrogeno.

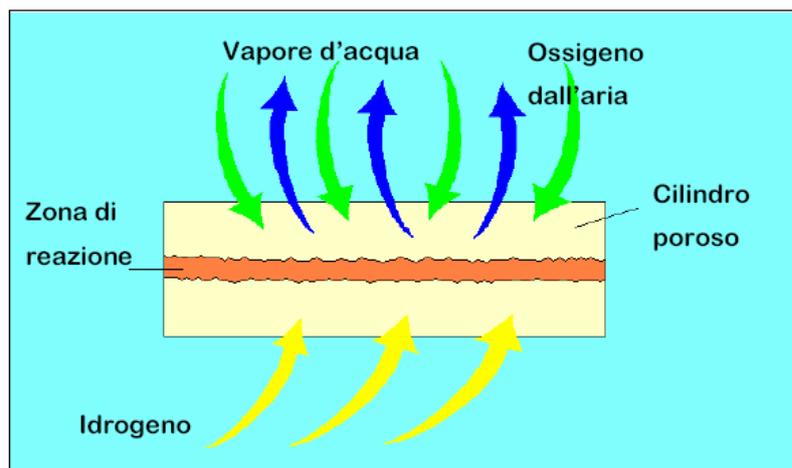
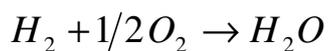


Figura 7.4 Rappresentazione schematica di un bruciatore catalitico

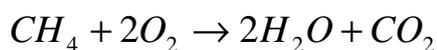
Tale componente è stato rappresentato nel modello sviluppato in ChemCAD[®] mediante un reattore di equilibrio. Nel reattore di equilibrio è possibile introdurre infatti un numero di reazioni che va da un minimo di due fino ad oltre venti ed è possibile definire una serie di parametri caratterizzanti il processo da modellizzare. Nelle impostazioni del tipo di reattore è stato scelto un reattore di equilibrio generico, di tipo adiabatico, per il quale il software è in grado di calcolare il calore globalmente prodotto dalle reazioni.

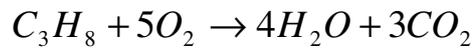
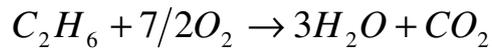
Nel combustore catalitico, come prima accennato, avvengono sostanzialmente le reazioni di ossidazione degli elementi combustibili in uscita dall'anodo (esausti anodici) più eventualmente una portata di idrogeno supplementare.

Le reazioni che avvengono in tale dispositivo sono le seguenti:



Per quanto riguarda l'idrogeno ed il monossido di carbonio che non hanno reagito in cella, mentre per il metano, l'etano e il propano, che devono essere consumati integralmente.





Per tutte le reazioni sopra elencate si impone la condizione che la frazione di conversione dell'elemento combustibile sia unitaria, ovvero che il reagente limitante per la reazione sia appunto l'elemento che si ossida e che questo si consumi del tutto.

Questa condizione è facilmente verificabile poiché le esigue quantità di metano etano e propano, in aggiunta all'idrogeno e monossido non trasformati in cella, si trovano a reagire in un forte eccesso d'aria ed in pratica all'uscita dal combustore catalitico tutti i gas combustibili vengono consumati.

7.3.4 Scambiatore di calore a piastre

I gas in uscita dal combustore catalitico sono una miscela di prodotti della combustione e di aria che possiedono un elevato contenuto entalpico, tale da poter essere utilizzato in un dispositivo atto al recupero di una parte di esso.

Si adotta allora uno scambiatore di calore a piastre che dà la possibilità di riscaldare la corrente anodica fino alla temperatura di 600 °C.

Tale recupero termico è molto utile in quanto consente di ridurre dimensioni e costi dell'unità di preriscaldamento

anodico. La regolazione avviene attraverso una valvola a 3 vie esterna al vessel che permette di parzializzare la portata allo scambiatore attraverso un by-pass. Negli scambiatori a piastre vi sono due circuiti separati, in ciascuno dei quali scorrono i due fluidi che devono trasferirsi reciprocamente il calore. Da un lato entra il fluido caldo che deve cedere calore, dall'altro il fluido freddo attraversando l'intero circuito si riscalda mediante il contatto con le piastre che presentano numerose rugosità finalizzate ad aumentare la superficie di scambio termico.

Il moto dei due fluidi sarà quindi in controcorrente, con l'effetto di aumentare il trasferimento di entalpia, riuscendo così a ridurre notevolmente le dimensioni dell'apparato.

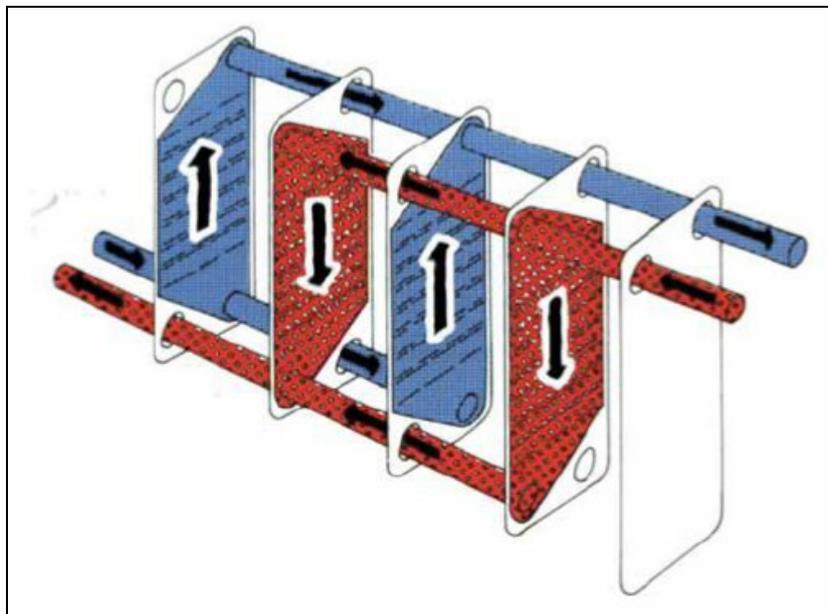


Figura 7.5 Schema di funzionamento di uno scambiatore di calore a piastre

Nella libreria del software ChemCAD[®] sono presenti diversi tipi di scambiatori; per il caso in esame è stato scelto il tipo di scambiatore che consente due ingressi e due uscite.

Per l'uscita della corrente anodica è stata impostata una temperatura di 600 °C, valore in accordo con l'esigenza di inviare all'anodo una corrente gassosa che sia al di sotto dei 650 °C, a cui la cella lavora.

7.3.5 Scambiatore ad acqua

Un secondo scambiatore, che utilizza come fluido refrigerante acqua, ha la funzione di dissipare l'eventuale calore in eccesso, in modo da garantire una temperatura all'interno del vessel pari a circa 650 °C.

Esso riesce a garantire che il flusso di gas diretti al catodo abbia una temperatura intorno ai 600 °C, e ciò viene effettuato utilizzando una portata d'acqua che raggiunge valori dell'ordine di 150 kg/h, nelle condizioni di massimo carico della cella.

Questo componente è stato rappresentato in ChemCAD[®], mediante uno scambiatore del tipo a tubi e mantello nel quale è stata impostata la temperatura in ingresso dell'acqua di raffreddamento pari a 80 °C ad una pressione di 4 bar e la temperatura desiderata in uscita della corrente diretta al catodo pari a 600 °C come già precedentemente indicato.

7.3.6 Soffiante di ricircolo

Si tratta di un aspiratore in grado di fornire ai gas presenti all'interno del vessel una prevalenza di circa 100 mbar.

Essa deve movimentare portate dell'ordine di 4000 kg/h ad una temperatura di circa 600 °C.

Per semplificare il modello tale apparecchiatura è stata schematizzata in modo tale che sia collegata con l'uscita dello scambiatore secondario e che invii il gas direttamente all'ingresso del catodo.

È stata ipotizzata una compressione politropica di esponente $m=1,27$ con efficienza di compressione pari a 0,7 ed un rapporto di compressione $\beta=1,025$.

7.3.7 Linea di alimentazione catodica

L'ossigeno necessario alla reazione di riduzione al catodo così come alla combustione degli esausti anodici all'interno del combustore catalitico, viene alimentata all'impianto attraverso una linea apposita che prevede diverse unita.

Dapprima l'aria viene aspirata a temperatura e pressione ambiente, per poi essere compressa mediante una macchina dalla potenza di 75 kW che è in grado di portare il gas ad

una pressione di 4 bar. La portata di aria per un corretto funzionamento dell'impianto deve garantire almeno un rapporto 10:1 tra portata molare catodica e anodica.

Tale valore è necessario per regolare la temperatura interna della cella che non può discostarsi eccessivamente dal valore di progetto di 650 °C ed inoltre serve a garantire un apporto ottimale di ossigeno all'elettrodo catodico per la produzione dello ione carbonato e nel combustore per la completa ossidazione di tutto il combustibile in ingresso.

Nella stessa linea di alimentazione dell'aria sono inseriti gli ingressi dei gas tecnici, ovvero azoto ed anidride carbonica necessari sia per le prove funzionali dell'impianto che per la fase di heat-up.

Dopo che l'aria è stata compressa alla pressione di 4 bar, essa attraversa il riscaldatore catodico che ha la funzione di far raggiungere a tale portata la temperatura di 400 °C soltanto nelle fasi di heat-up. Di solito nel funzionamento a regime tale riscaldatore viene disattivato in quanto l'apporto termico necessario al funzionamento dell'intero sistema viene fornito dal combustore catalitico all'interno del vessel, anche se resta disponibile come un ulteriore sistema di regolazione della temperatura.

Infatti il compito di mantenere un costante equilibrio termico del sistema è affidato principalmente ad una linea che alimenta idrogeno direttamente al combustore catalitico.

Tale portata di idrogeno è infatti in grado di innalzare la temperatura, nei casi in cui lo stack lavori con portate di combustibile elevate, riducendo la quantità di incombusti che vanno a bruciare nel combustore catalitico.

7.3.8 Linea di alimentazione anodica

Il biogas prodotto dall'unità di gassificazione, dopo aver attraversato il sistema di purificazione, da una pressione iniziale che è circa quella atmosferica, viene pressurizzato fino a circa 4 bar, di poco superiore al valore a cui lavora la cella.

Il posizionamento del compressore prima che la linea del gas venga miscelata con quella del vapore ha l'enorme vantaggio di minimizzare il consumo energetico dell'intero impianto.

In quel punto, infatti, il flusso combustibile ha la minor portata e temperatura, ed è sufficientemente depurato da non compromettere la vita utile del compressore. È un componente particolarmente oneroso dal punto di vista energetico, che assorbe dal 6% al 10% della potenza erogata a seconda delle configurazioni, ed è quindi importante riuscire a farlo funzionare vicino al suo punto di ottimo.

Dovendo raggiungere una temperatura di 600 °C all'ingresso dell'anodo il combustibile da inviare all'anodo

deve subire un post-riscaldamento che avviene in due differenti fasi.

Prima di entrare nel vessel viene portato ad una temperatura di circa 300 °C attraversando un preriscaldatore anodico costituito da un banco di resistenze scaldanti.

Dopo essere stato preriscaldato il gas anodico viene miscelato col vapore di cui si è parlato precedentemente.

Un ulteriore incremento di temperatura avviene nello scambiatore di calore a piastre dove i gas caldi uscenti dal combustore catalitico, forniscono un notevole apporto entalpico al biogas, facendogli raggiungere valori intorno ai 600 °C.

7.4 Consumi teorici di combustibile nella cella

Dalle valutazioni effettuate è possibile valutare i consumi relativi ai vari gas tecnici e le prestazioni di cella in diverse condizioni operative di carico.

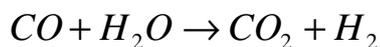
Per effettuare un confronto tra i valori teorici delle portate richieste dalle varie unità costituenti la cella, vanno fatte alcune considerazioni; in una generica cella a combustibile per ogni molecola di idrogeno si formano due elettroni per cui si ha:



$$m_{H_2} = (1A) \left(\frac{1C/s}{1A} \right) \left(\frac{1mol_{el}}{96487C} \right) \left(\frac{1kmol_{el}}{1000mol_{el}} \right) \left(\frac{1kmol_{H_2}}{2kmol_{el}} \right) \left(\frac{3600s}{1h} \right) \left(\frac{3600s}{1h} \right) \left(\frac{2.0158g}{1kmol_{H_2}} \right) = 7.605 \cdot 10^{-6} \frac{kg}{h} \frac{1}{A}$$

Si ricorda che 96487 è il valore della costante di Faraday e corrisponde proprio alla carica di una mole di elettroni.

È possibile allora calcolare per le diverse intensità di carico a cui è stato sottoposto il modello della cella, il valore teorico dei combustibili consumati all'anodo ribadendo che nella cella a carbonati fusi oggetto del presente studio, oltre all'idrogeno reagisce anche il monossido di carbonio secondo la reazione di water gas shift.



Il valore ottenibile mediante l'utilizzo della formula precedente e relativo al consumo della singola cella funzionante ad una tensione di 0,7 V, pertanto per ottenere i consumi dell'intero stack e necessario moltiplicare tale valore per il numero di celle che compongono l'intero stack.

Quindi una volta ottenuto il consumo teorico di idrogeno nello stack, è possibile valutare il consumo di monossido di carbonio nella reazione di water gas shift, considerando che il rapporto tra la portata di CO e quella totale consumati all'interno della cella si mantiene abbastanza costante

intorno al valore di 0,43. Tale valore è legato alla composizione media del syngas prodotto dall'impianto di gassificazione.

Introducendo il coefficiente di utilizzazione, si è in grado di calcolare i consumi effettivi di idrogeno e di monossido di carbonio che, è opportuno ricordare non reagiscono completamente nella cella.

I calcoli teorici eseguiti mediante un foglio di calcolo Excel, sono riportati nella Tabella 6.1:

Carico [A]	Consumi teorici H ₂		Uf [-]	Consumi effettivi stack		
	Singola cella [kg/h]	Stack [kg/h]		Solo H ₂ [kg/h]	Miscela H ₂ +CO	
					H ₂ [kg/h]	CO [kg/h]
137,5	0,0052	0,84	0,14	5,98	3,41	36,01
275,0	0,0103	1,68	0,23	7,28	4,15	43,84
412,5	0,0155	2,51	0,31	8,11	4,62	48,79
550,0	0,0207	3,35	0,38	8,82	5,03	53,07
687,5	0,0259	4,19	0,45	9,31	5,30	56,02
825,0	0,0310	5,03	0,51	9,85	5,62	59,32
962,5	0,0362	5,86	0,55	10,66	6,08	64,17
1100,0	0,0414	6,70	0,58	11,55	6,58	69,54

Tabella 7.1 Consumi teorici ed effettivi di combustibile all'anodo

Per una prima valutazione del modello di simulazione della cella sono state eseguite delle elaborazioni con un gas simulato di composizione simile al syngas prodotto dalla gassificazione avente la composizione sintetizzata nella Tabella 7.2:

COMPOSIZIONE SYNGAS SIMULATO [%Vol.]	
H ₂	23.2
H ₂ O	45.1
CH ₄	0
CO	17.2
CO ₂	7.5
N ₂	7

Tabella 7.2 Caratteristiche biogas simulato

Nella composizione del biogas simulato, non essendo previsto il metano come gas tecnico, esso è stato sostituito da azoto. Questo fatto non ha conseguenze sul comportamento del modulo MCFC, in quanto all'interno del reattore elettrochimico, come sarà meglio spiegato successivamente, il gas naturale si comporta come inerte, ma si hanno conseguenze sul bilanciamento termico dell'impianto, a causa della minore quantità di combustibile bruciato nel combustore catalitico.

Le simulazioni effettuate per differenti intensità di carico, hanno permesso di valutare i consumi di combustibile attesi all'interno della cella.

Confrontando tali valori con quelli teorici si può fare una indicativa valutazione della attendibilità del modello.

Di seguito vengono confrontati i consumi teorici di idrogeno rispetto a quelli calcolati per mezzo del simulatore in funzione della intensità di corrente generata (Figura 7.6):

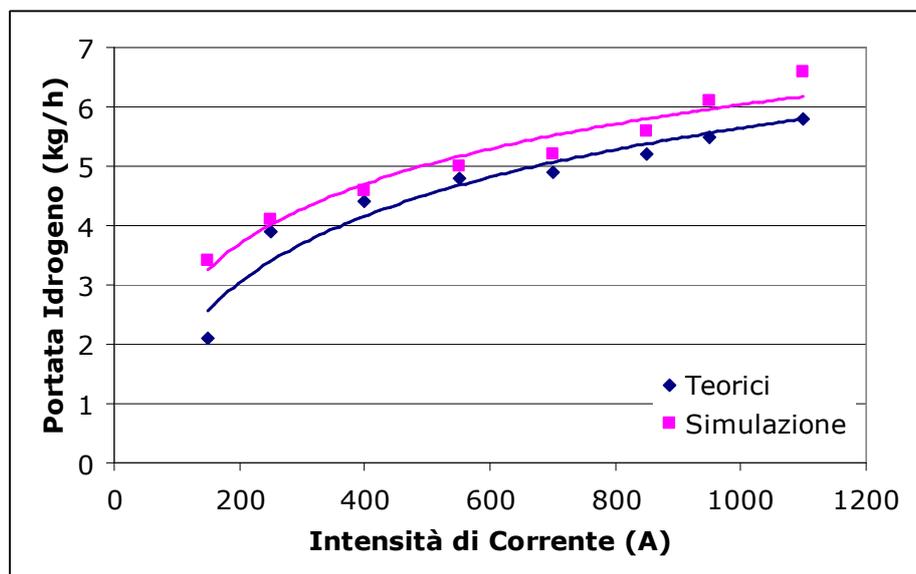


Figura 7.6 Confronto tra consumi teorici e da simulazione di idrogeno al variare dell'intensità di corrente prodotta

Da tale grafico è possibile fare alcune osservazioni: per qualsiasi valore dell'intensità di corrente i consumi di idrogeno stimati dalla simulazione sono leggermente inferiori rispetto a quelli teorici.

Tale scostamento è maggiore nelle condizioni estreme di minima e massima intensità di corrente, mentre si riduce per valori di carico compresi tra i 250 e i 700 A.

Anche per il monossido di carbonio è stato fatto un confronto tra consumi teorici in cella e consumi ottenuti dalla simulazione in funzione dell'intensità di corrente come è possibile osservare nella Figura 7.7:

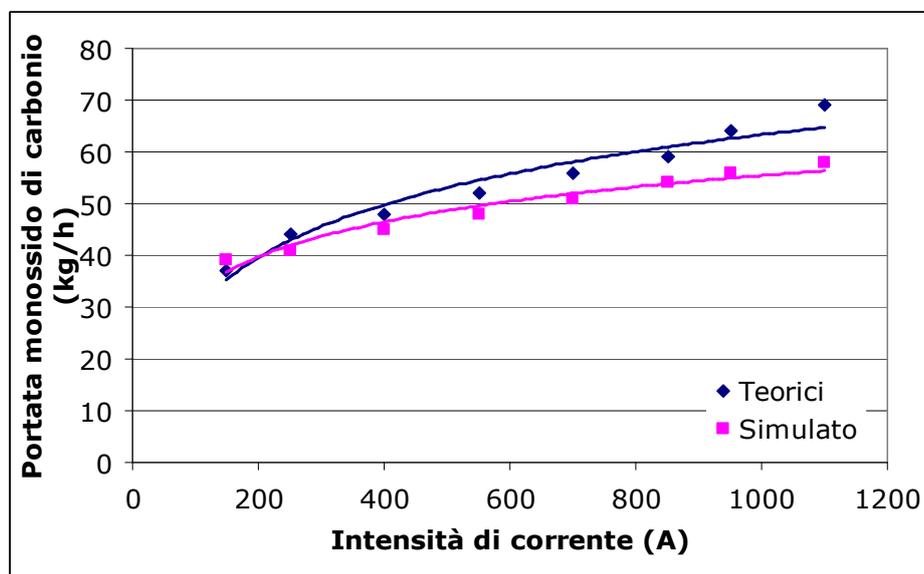


Figura 7.7 Confronto tra consumi teorici e da simulazione di monossido di carbonio al variare dell'intensità di corrente prodotta

Per il monossido di carbonio il modello ha presentato un comportamento abbastanza simile al caso dell'idrogeno. Il consumo di combustibile nella simulazione risulta leggermente sottostimato rispetto ai valori teorici e lo scostamento è maggiore per valori di carico più elevati.

Siccome lo scostamento mediamente si attesta intorno al 8% e date le ipotesi semplificative adottate, è possibile adoperare tale strumento per una valutazione delle prestazioni dell'impianto di cella a combustibile.

Nelle simulazioni effettuate, sono stati stimati i consumi di ciascun componente gassoso all'interno del syngas, dell'aria alimentata al combustore catalitico e del vapore usato per la reazione di water gas shift, al variare dell'intensità di carico della cella fino alle condizioni a pieno carico.

Tale valutazione risulta utile per il dimensionamento della sezione di stoccaggio dei gas tecnici, dell'impianto MCFC di cui si è accennato precedentemente.

Nella Figura 6.8 viene rappresentato l'andamento delle portate massiche dei gas utilizzati nella cella a combustibile per diverse intensità di carico, dove il vapore dell'alimentazione anodica come visto in precedenza serve per evitare la deposizione del carbonio nell'impianto della cella, e allo stesso tempo a favorire la conversione del monossido di carbonio in idrogeno.

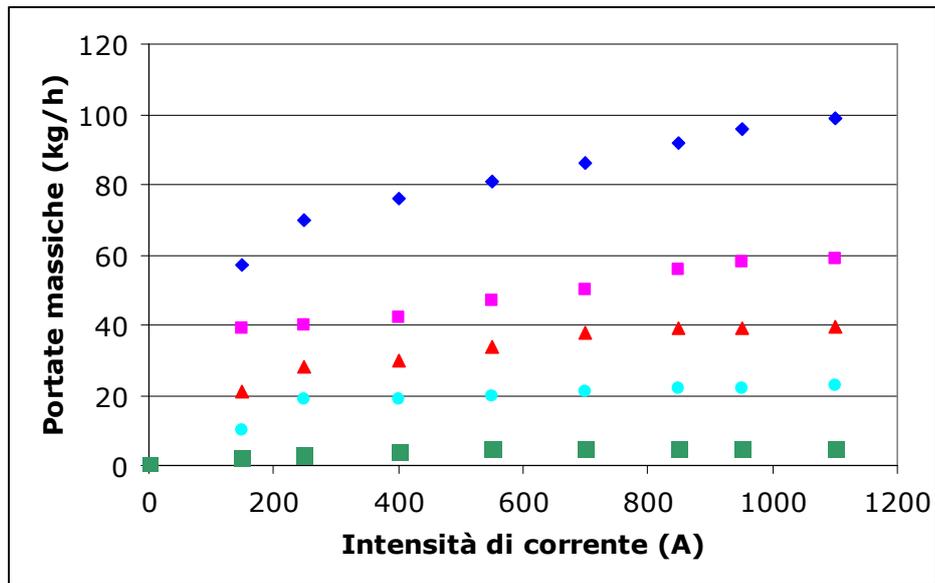


Figura 7.8 Andamento delle portate massiche del biogas simulato alimentato alla cella

- Vapore; ■ Monossido di carbonio; ▲ Biossido di Carbonio; ● Azoto; ■ Idrogeno

7.5 Simulazioni con biogas da prove sperimentali del gassificatore a vapore a doppio letto fluido

Successivamente all'utilizzo del biogas simulato, il modello della cella sviluppato con ChemCAD[®], è stato utilizzato per verificare il comportamento del sistema MCFC al variare della composizione del gas alimentato.

Sono state utilizzate le portate e le composizioni del biogas ottenuto da quattro prove sperimentali effettuate con

l'impianto di gassificazione operante al Centro di Ricerche ENEA di Trisaia.

In tali test sperimentali variando diversi parametri operativi tra i quali la portata di biomassa in ingresso, ed il rapporto vapore/biomassa, si sono ottenute portate di biogas differenti ed anche di diversa composizione.

Nella Tabella 7.3 vengono sintetizzati i dati salienti sulle caratteristiche del biogas prodotto in ciascun test sperimentale:

TEST	N°1	N°2	N°3	N°4
Portata biogas[kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura gassificatore[°C]	795,1	816,4	839,1	834,8
Portata[kg/h] (secco)	74,1	54,9	122,1	119,4
COMPOSIZIONE SYNGAS[%Vol.]				
CO	19	20,6	23,6	25,1
CO₂	20,6	20,8	21,6	19,3
H₂	26	33,4	32,7	33,1
CH₄	9,2	9,1	9,6	10,4
C₂H₆	0,2	0,2	0,1	0,2
C₃H₈	2,2	2,1	2,4	2,3
PCI[MJ/Nm³] (secco)	10,62	11,44	12,21	12,71

Tabella 7.3 Caratteristiche biogas da test sperimentali

È possibile osservare che l'idrogeno presente nella miscela gassosa varia dal 26 fino al 33,4% in volume mentre il monossido di carbonio assume percentuali che variano tra il 19 ed il 25,1% in volume.

Importante è notare come l'azoto sia passato da un valore di 22,8 % nella prima prova al 9,6% della quarta prova, a tutto vantaggio del potere calorifico che si è portato da 10,62 MJ/Nm³ a ben 12,71 MJ/Nm³ su base secca. Nella seguente figura vengono confrontati i consumi complessivi di idrogeno attesi nella cella nelle quattro prove sperimentali, col caso di alimentazione mediante biogas simulato alla massima intensità di carico. Per la prova numero 3 e 4 è stato valutato inoltre il consumo per diverse intensità di carico.

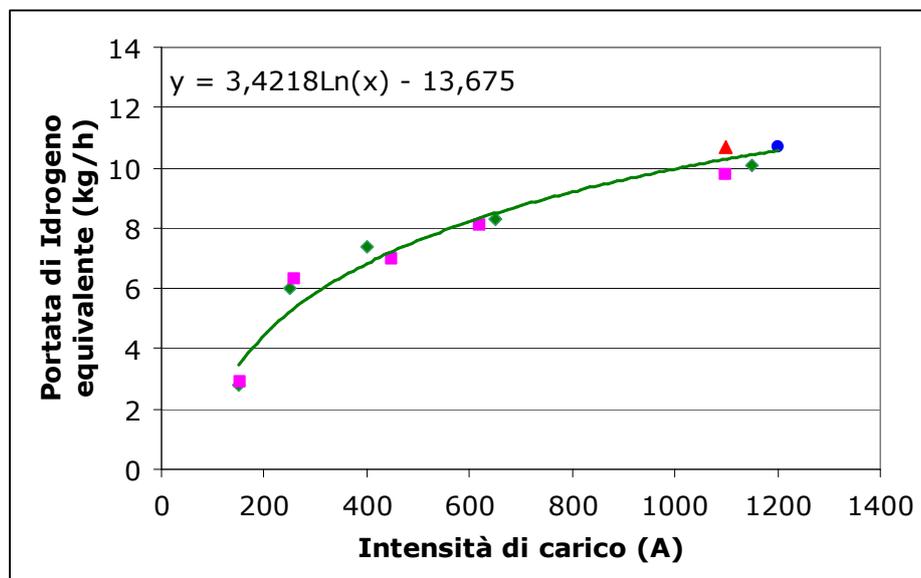


Figura 7.9 Andamento dei consumi nelle prove sperimentali in funzione dell'intensità di carico

Dalle simulazioni effettuate nei quattro casi presi in esame si sono ottenuti i seguenti risultati:

TEST	N°1	N°2	N°3	N°4
Portata biogas[kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura cella[°C]	656,3	652,7	678,4	682,5
U_f[%]	76,4	79,5	81,3	83,4
Rendimento della cella[%]	43	46,3	47,4	48,6

Tabella 7.4 Principali prestazioni della cella

Nella Figura 7.10 viene messo in evidenza il variare dei valori del coefficiente di utilizzazione e del rendimento di cella al variare della composizione del biogas alimentato in cella.

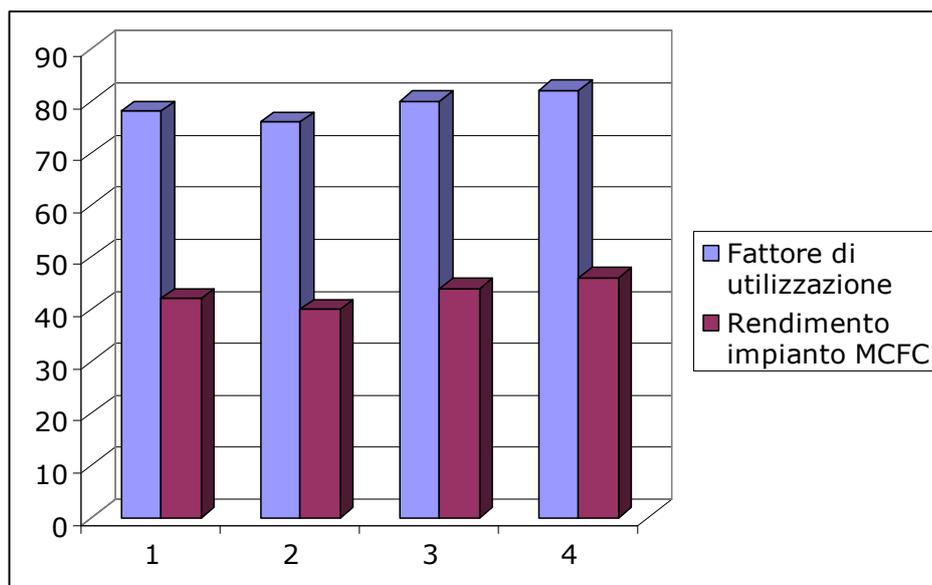


Figura 7.10 Confronto fra i rendimenti della cella in varie condizioni

Come è possibile verificare dalla figura 14, per le 4 prove sperimentali, l'efficienza complessiva di impianto MCFC da 125kW alimentato dal syngas di qualità pari a quello ottenuto nelle quattro prove sperimentali si attesta tra il 40-45%.

7.6 Analisi di sensibilità

È interessante vedere l'influenza di alcuni parametri operativi del gassificatore sulla resa della cella a combustibile. In particolare, utilizzando un modello di letteratura, sono state fatte delle simulazioni sull'effetto della temperatura di gassificazione e del rapporto SBR sulla composizione del gas prodotto. L'SBR espresso dalla seguente formula:

$$SBR = \frac{m_{VAPORE}}{m_{BIOMASSA}}$$

rappresenta il rapporto tra il vapore e la biomassa alimentati nel reattore di gassificazione (steam biomass ratio). Nel primo caso si è cercato di verificare quale sia il

comportamento della cella a combustibile in termini di rendimento e fattore di utilizzazione al variare della temperatura alla quale avviene la gassificazione della biomassa. Dalle analisi condotte si è osservato che un aumento della temperatura di esercizio conduce, senza penalizzare il rendimento del sistema di gassificazione, ad un incremento del tenore di idrogeno nel gas prodotto. Lo stesso fenomeno si verifica anche per il monossido di carbonio che come detto precedentemente, contribuisce indirettamente alla conversione energetica in cella attraverso la reazione di shift.

Nella Tabella 7.5 vengono sintetizzati i risultati della simulazione del gassificatore al variare della temperatura di esercizio tra un valore minimo di 750 °C ad un massimo di 900 °C.

CONDIZIONI DELLA PROVA				FRAZIONI MOLARI[%Vol.]			
$\dot{m}_{bio} \left[\frac{kg}{h} \right]$	$\dot{m}_{vap} \left[\frac{kg}{h} \right]$	$T [^{\circ}C]$ J	SB R	H_2	CH_4	CO	CO_2
105	73	750	0,9 1	38. 3	16. 9	23. 1	17. 9
105	73	800	0,9 1	40. 9	13. 6	26. 7	15. 2
105	73	850	0,9	43.	11.	28.	13.

			1	0	3	6	6
105	73	900	0,9	45.	9.5	29.	12.
			1	0		3	8

Tabella 7.5 Effetto della temperatura di gassificazione sulla composizione del biogas

È opportuno rilevare che alzando la temperatura si ha un abbattimento sensibile dei tars, con un evidente vantaggio sulla successiva fase di clean-up, mentre non vi sono sostanziali effetti nella produzione di composti acidi.

Come sempre, non esiste un valore ottimo della temperatura di gassificazione valido per tutti i casi, ma tale valore dipende dalle applicazioni e dalle esigenze contingenti.

Di seguito, viene mostrato l'andamento del rendimento elettrico della cella a combustibile al variare della temperatura di gassificazione (Figura 7.12).

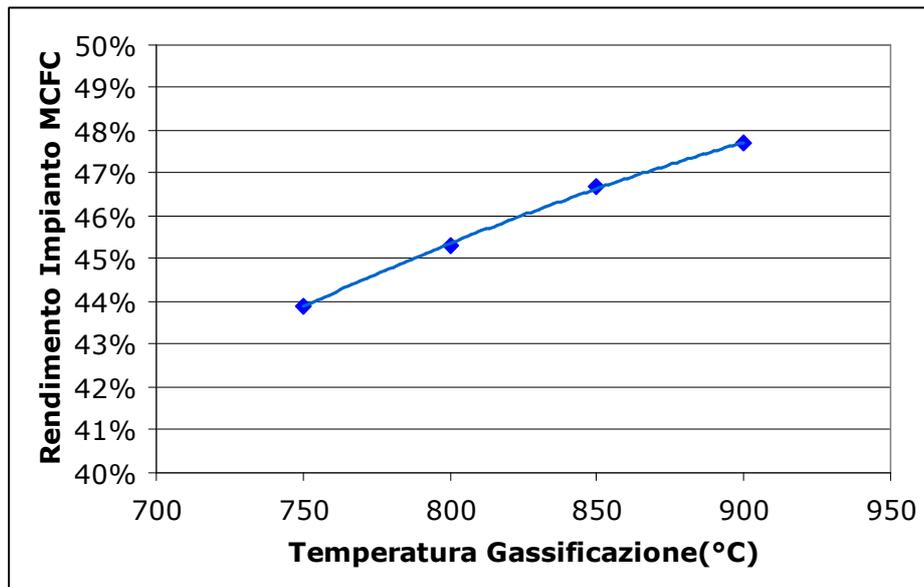


Figura 7.12 Andamento del rendimento di cella al variare della temperatura di gassificazione

Si può osservare che il valore del rendimento di cella ha un andamento crescente, ma che la pendenza della curva tende a diminuire per valori superiori agli 850 °C, valore oltre il quale la crescita del rendimento della cella a combustibile, non giustificerebbe il funzionamento piuttosto oneroso che si avrebbe nell'unità di gassificazione. Una temperatura di esercizio più alta, in generale, comporta una gestione dell'impianto più impegnativa ma, nell'ottica di alimentare l'impianto della cella a carbonati fusi, in linea di principio è conveniente impostare la temperatura di esercizio più elevata possibile; tuttavia sia per il clean-up del gas, più costoso ad alte temperature, che per la necessità di raffreddarlo (per permettere la compressione alle

condizioni di immissione nella pila), risulta conveniente non oltrepassare un valore di 850 °C.

Un secondo parametro utile alla progettazione dell'impianto combinato è l'SBR ovvero come prima accennato, il rapporto tra il vapore e la biomassa alimentati nel reattore di gassificazione. Infatti tale rapporto può avere un'influenza sulla composizione del biogas prodotto, poiché la presenza di vapore nel generatore di vapore promuove la reazione di water gas shift e di conseguenza il tenore di idrogeno nella miscela gassosa.

Nella Tabella 7.6 vengono sintetizzati i dati delle composizioni del biogas, ottenute mantenendo la temperatura di gassificazione costante e facendo variare il valore di SBR.

CONDIZIONI DELLA PROVA				FRAZIONI MOLARI[%Vol.]			
$\dot{m}_{bio} \left[\frac{kg}{h} \right]$	$\dot{m}_{vap} \left[\frac{kg}{h} \right]$	$T [^{\circ}C]$ J	SBR	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
100	60	800	0.80	40.9	13.6	26.5	15.3
90	70	800	1.00	42.3	12.8	25.8	15.8
80	80	800	1.25	43.4	11.9	24.9	16.1
70	90	800	1.57	44.5	11.0	24.0	16.7
60	100	800	2.00	45.3	10.5	22.7	17.3

Tabella 7.6 Effetto del rapporto SBR di gassificazione sulla composizione del biogas

Facendo variare tale rapporto tra un valore minimo di 0,8 ed un valore massimo di 2, si osserva una variazione della composizione del biogas prodotto: il tenore di idrogeno tende a crescere quando aumenta il valore dell'SBR, mentre gli altri combustibili, metano e monossido di carbonio hanno un andamento decrescente.

Mediante la simulazione della cella a combustibile, imponendo le diverse composizioni ottenute al variare del rapporto vapore/biomassa, è possibile valutare l'effetto risultante sul rendimento di cella. L'andamento di tale parametro è osservabile nel grafico seguente (Figura 7.13):

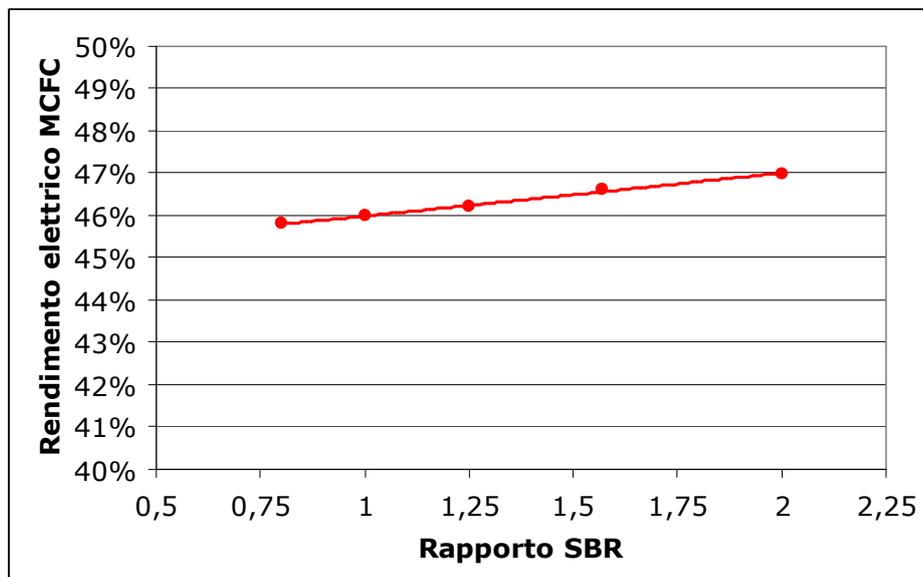


Figura 7.13 Andamento del rendimento di cella al variare del rapporto SBR nel sistema di gassificazione.

Si osserva che il rendimento elettrico della cella a combustibile risente positivamente dell'aumento dell'SBR, ma in misura inferiore rispetto all'effetto della temperatura.

Questo effetto è dovuto al fatto che sebbene al crescere del parametro SBR cresca il contenuto di idrogeno, allo stesso tempo avviene che la percentuale di monossido di carbonio si riduce in maniera equivalente.

Siccome nella cella a combustibile anche quest'ultimo contribuisce all'apporto di idrogeno all'interno della cella mediante la reazione di shift, la quantità di idrogeno equivalente che complessivamente reagisce in cella resta abbastanza costante, determinando una crescita del rendimento di cella poco rilevante.

Bisogna tener presente che un aumento del Valore di SBR, influisce negativamente sul rendimento del gassificatore e pertanto è conveniente che esso non superi un valore di 1,25, anche alla luce del miglioramento limitato che produce nel rendimento della cella.

Pertanto, è possibile osservare che tra la temperatura del gassificatore ed il rapporto SBR, il primo fattore ha un peso maggiore sull'efficienza di cella, pertanto andrebbe ottimizzato, tenendo comunque conto dei limiti di temperatura massima a cui il gassificatore può operare.

7.7 Possibili sviluppi del modello

Il modello di simulazione presentato in questo capitolo, è stato sviluppato per l'analisi dell'effetto di alcuni parametri caratteristici dell'impianto di massificazione sul rendimento della cella a combustibile.

Date le ipotesi semplificative adottate, tale modello necessiterà in seguito di ulteriori sviluppi, in modo tale da poter effettuare valutazioni più precise ed a più ampio spettro sul comportamento della cella, utili come strumento supplementare alla fase sperimentale dell'impianto.

Soprattutto per quanto riguarda la modellizzazione dello stack, è necessario effettuare uno studio più accurato che prenda in esame aspetti non considerati in questo ambito, quali un modello unico per l'intero stack, una schematizzazione più realistica del funzionamento della soffiante di ricircolo e l'inclusione delle dissipazioni termiche del vessel.

CAPITOLO 8

Analisi del rischio esplosione

8.1 Scopo dell'analisi

Scopo della seguente analisi è descrivere le modalità di applicazione delle attuali norme e leggi che definiscono i criteri di classificazione dei luoghi con pericolo esplosione e, quindi, la corretta individuazione dei requisiti di sicurezza degli impianti elettrici e dei relativi componenti in modo che questi non costituiscano sorgenti di innesco. L'obiettivo finale è mettere in evidenza una procedura di riferimento per classificare le zone di pericolo di un impianto a celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) accoppiato all'impianto di gassificazione a letto fluido "Joule", operante presso il Centro Ricerche Trisaia. Per quest'ultimo impianto, in particolare, verrà effettuata la riclassificazione delle aree di pericolo seguendo le normative vigenti.

Un'esplosione è definita come un improvviso e violento rilascio di energia (generalmente meccanica o chimica), normalmente con produzione di gas ad altissima temperatura e pressione. L'espansione, praticamente istantanea, di questi gas crea un'onda d'urto nel mezzo in cui avviene. In assenza di ostacoli, si espande in una sfera centrata nel punto dell'esplosione. Se incontra ostacoli, esercita su di essi una forza tanto maggiore quanto maggiore è la superficie investita e quanto più questa è vicina al centro dell'esplosione. Condizione necessaria e sufficiente affinché un'esplosione possa verificarsi è che nello stesso ambiente siano contemporaneamente presenti tre cause, le quali costituiscono il cosiddetto “triangolo delle esplosioni” (Figura 8.1):

- una sorgente di innesco (energia di accensione);
- una quantità sufficiente di gas (combustibile);
- ossigeno (comburente).



Figura 8.1 Triangolo delle esplosioni

Se manca uno dei tre elementi sopra elencati non può accadere un'esplosione. Pertanto, per migliorare le

condizioni di sicurezza, bisogna ridurre al massimo la probabilità che le tre cause suddette possano coesistere. L'ossigeno non si può eliminare in quanto componente dell'aria che ci circonda. Il gas presenta un comportamento non prevedibile ed è la variabile da controllare. Non resta che eliminare la sorgente di innesco.

8.2 Riferimenti legislativi e normativi

Le norme di riferimento in materia di sicurezza nei luoghi di lavoro con pericolo di esplosione sono costituite da:

- norme di legge o giuridiche (corpo legislativo);
- norme tecniche (corpo normativo).

Le prime sono efficaci in quanto obbligatorie (prevedono sanzioni) ma, rimanendo fisse nel tempo, possono risultare nel breve termine obsolete dal punto di vista tecnico. Le altre, invece, volontarie e consensuali, sono oggetto di continua verifica ed aggiornamento in funzione dell'evolversi della tecnica.

In merito alle norme di legge, le fonti di diritto interno sono state affiancate, ed in molti casi sovrapposte, dalle fonti comunitarie: sono comunque queste ultime che apportano armonizzazione tra i vari Paesi, sicurezza e

innovazione tecnica. Anche il corpo normativo nazionale si è “europeizzato”, portando gli standard a livello degli altri Paesi europei.

Per una corretta comprensione del quadro giuridico e normativo occorre quindi far riferimento non solo all’ordinamento nazionale, ma anche a quello europeo.

8.2.1 Corpo legislativo

Il corpo legislativo, in tema di sicurezza nei luoghi di lavoro con pericolo di esplosione, è costituito da una serie numerosa e complessa di atti legislativi non solo di provenienza nazionale (leggi, decreti legislativi, etc.) ma, dal momento che l’Italia fa parte dell’Unione Europea, anche di derivazione comunitaria (direttive, regolamenti, etc.).

Il principale strumento giuridico che consente agli organi della Comunità di intervenire nella vita giuridica, economica e sociale dei singoli Stati è rappresentato dalle “direttive”.

Una direttiva è un atto emesso dal Consiglio dei Ministri dell’Unione Europea, d’intesa con il Parlamento Europeo, destinato agli Stati dell’Unione Europea. In una direttiva è indicato il periodo transitorio durante il quale essa può essere applicata e la data dopo la quale gli Stati sono tenuti

ad allineare le proprie legislazioni ai contenuti della direttiva stessa.

Le direttive europee sulla sicurezza e sulla salute delle persone si suddividono in:

- direttive sociali, che stabiliscono i requisiti minimi di sicurezza e igiene sui luoghi di lavoro e coinvolgono l'uso dei prodotti ovvero sono rivolte essenzialmente agli utilizzatori (gli Stati membri che le recepiscono hanno la possibilità di mantenere o introdurre misure più restrittive rispetto a quelle armonizzate);
- direttive di prodotto, che stabiliscono i requisiti essenziali ai quali i prodotti devono rispondere e sono quindi mirate alla libera circolazione dei prodotti ovvero hanno come principali destinatari i costruttori (gli Stati membri che le recepiscono non possono portare nessuna modifica al fine di evitare che si instaurino nuovi ostacoli alla libera circolazione).

Rientra tra le direttive sociali:

- la Direttiva 99/92/CE, del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 1999, relativa alle

prescrizioni minime per il miglioramento della tutela della sicurezza e della salute dei lavoratori che possono essere esposti al rischio di atmosfere esplosive.

Rientra tra le direttive di prodotto:

- la Direttiva 94/9/CE, del Parlamento europeo e del Consiglio, del 23 marzo 1994, concernente il riavvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative agli apparecchi e sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfere potenzialmente esplosiva.

Le due direttive, comunemente denominate ATEX, acronimo che sta per “ATmosphere EXplosive”, sono state recepite, in tempi diversi, nell’ordinamento giuridico italiano, con i seguenti e rispettivi atti:

- Decreto Legislativo 12 giugno 2003, n. 233. Attuazione della direttiva 199/92/CE relativa alle prescrizioni minime per il miglioramento della tutela della sicurezza e della salute dei lavoratori esposti al rischio di atmosfere esplosive;

- Decreto del Presidente della Repubblica 23 marzo 1998, n. 126. Regolamento recante norme per l'attuazione della direttiva 94/9/CE in materia di apparecchi e sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfere potenzialmente esplosiva.

8.2.2 Corpo normativo

La norma è una specifica tecnica prodotta mediante il consenso di tutte le parti interessate ed approvata da un organismo riconosciuto per l'attività normativa, per un'applicazione ripetuta o continua, al fine di ottenere il miglior ordine in un determinato contesto e la cui osservazione non è obbligatoria. Obiettivo delle norme è anche quello di facilitare gli scambi internazionali, assicurando compatibilità, sicurezza, funzionalità e manutenibilità dei prodotti. Il tutto nell'ottica dell'economicità nella produzione e nei metodi di fabbricazione. Le norme sono fondate sui risultati congiunti della scienza, della tecnologia e dell'esperienza, per essere rappresentative dello "stato dell'arte".

Nella nota dell'allegato XV-bis del Decreto Legislativo 233/03, riguardante la ripartizione delle aree in cui possono formarsi atmosfere esplosive viene detto: " per la classificazione delle aree si può fare riferimento alle norme tecniche armonizzate relative ai settori specifici". Per

atmosfere esplosive in presenza di gas, viene citata la norma EN 60079-10 (CEI 31-30) “Costruzioni elettriche per atmosfere esplosive per la presenza di gas. Parte 10: Classificazione dei luoghi pericolosi”.

La norma EN 60079-10 aveva il pregio di essere la prima parte di un corpo normativo IEC e CENELEC riguardante l'importante tema degli impianti elettrici nei luoghi con pericolo di esplosione. La norma è stata recepita in Italia come norma CEI EN 60079-10 (CEI 31-30) ed ha variato profondamente il quadro normativo nazionale. Prima dell'entrata in vigore della norma CEI 31-30, la classificazione delle zone pericolose era affrontata dalla norma CEI 64-2, con un metodo convenzionale il quale indicava, con ridondanza, le dimensioni delle zone con pericolo di esplosione intorno ai probabili punti di emissione (centri di pericolo) delle sostanze pericolose. L'utente della norma CEI 64-2 riusciva a determinare univocamente le zone pericolose, grazie anche a numerosi esempi figurativi. La norma CEI 31-30 tratta il problema in maniera diversa: essa si limita a fornire le definizioni di zona pericolosa e di sorgente di emissione lasciando ampia discrezionalità e relativa responsabilità al tecnico incaricato della classificazione. La stessa discrezionalità viene demandata anche per la definizione della forma e

dell'estensione delle zone pericolose originate dalle singole emissioni.

La norma CEI 31-30, in realtà, risultava generica e di difficile interpretazione pertanto il CEI ha provveduto ad emanare una guida: guida CEI 31-35 “Costruzioni elettriche potenzialmente esplosive per la presenza di gas. Guida all'applicazione della norma CEI EN 60079-10 (CEI 31-30). Classificazione dei luoghi pericolosi”. Nella guida sono forniti dati e relazioni di calcolo applicabili alla maggioranza delle situazioni reali; il beneficiario della guida (tecnico preposto alla classificazione), deve effettuare prima una valutazione qualitativa che gli consente di stabilire se detti dati e relazioni di calcolo sono applicabili al suo caso specifico nel rispetto della norma CEI 31-30 e se i risultati rientrano nella logica della valutazione qualitativa da lui effettuata in precedenza.

8.3 Classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione

L'articolo 88-octies del Decreto Legislativo 233/03 prescrive che il datore di lavoro debba provvedere a ripartire in zone, a norma dell'allegato XV-bis, le aree in cui possono formarsi atmosfere esplosive: deve cioè realizzare la classificazione dei luoghi. In base alle note dell'allegato XV-bis, per la classificazione dei luoghi con pericolo di

esplosione per la presenza di gas, si può fare riferimento alla norma EN 60079-10 (CEI 31-30). Essendo tale norma generica e di difficile attuazione, risulta molto utile l'applicazione congiunta con la guida CEI 31-35.

La classificazione dei luoghi pericolosi è un'attività multidisciplinare in quanto necessita di informazioni specifiche di singole discipline e di decisioni collegiali sulle conseguenti scelte impiantistiche. Essa richiede la presenza di un coordinatore, ruolo svolto generalmente (ma non obbligatoriamente) dal progettista elettrico. La norma CEI 31-30 raccomanda che la classificazione dei luoghi pericolosi sia eseguita da persone a conoscenza delle proprietà delle sostanze infiammabili, del processo e delle relative apparecchiature, previa consultazione, per quanto di competenza, dei tecnici della sicurezza, degli impianti tecnologici e di altri specialisti.

Per effettuare la classificazione dei luoghi pericolosi è necessario disporre di un insieme di informazioni e di dati che devono essere forniti e sottoscritti dal committente e dai responsabili delle altre discipline coinvolte (ad es. edile, chimico, termico). Quando un'opera o un sistema è stato classificato e tutti i dati di riferimento sono stati registrati, è importante che nessuna modifica all'opera, al sistema o alle procedure operative avvenga senza l'accordo e il consenso del responsabile della classificazione. Infatti azioni non

concordate possono invalidare la classificazione dei luoghi pericolosi.

8.3.1 Obiettivi della classificazione

La classificazione dei luoghi ha come obiettivi:

- l'analisi di ambienti o sistemi soggetti al rischio esplosione, determinando aree a diversa probabilità di rischio, al fine di adottare provvedimenti idonei a ciascuna area pericolosa per evitare o diminuire il rischio di esplosione. Negli ambienti classificati si utilizzeranno misure tanto più severe quanto maggiore è la probabilità di presenza di atmosfere esplosive;
- evidenziare i parametri, i componenti di processo e gli elementi della struttura che concorrono ad aumentare il rischio, al fine di poter intervenire, già in sede di progetto o con idonee procedure operative, per ridurre al minimo l'estensione delle zone a maggior rischio.

8.3.2 Fattori della classificazione

Il tecnico preposto alla classificazione dei luoghi pericolosi ha l'esigenza di conoscere i fattori o parametri

che qualificano e necessitano per la classificazione; nel caso in cui essi siano caratteristici dell'ambiente o della sostanza pericolosa, si tratta solo di individuarli, nell'ipotesi invece, in cui siano da calcolare, vanno determinati. Dal punto di vista temporale tali dati vanno rintracciati prima di dare inizio all'attività di classificazione.

La norma CEI 31-30 tratta in generale dei luoghi pericolosi per la presenza di quantità significative di sostanze che possono formare con l'aria atmosfere esplosive. Non ci sono indicazioni in merito alla quantità significative di sostanza; si deve tuttavia considerare che il luogo è pericoloso se le quantità sono tali da considerare la formazione di atmosfere esplosive di estensione non trascurabile, così da richiedere provvedimenti particolari per la realizzazione, l'installazione e l'impiego di costruzioni elettriche. La probabilità di presenza di atmosfera esplosiva e quindi la qualifica della zona dipende essenzialmente dai seguenti fattori:

- grado dell'emissione;
- grado della ventilazione;
- disponibilità della ventilazione.

Sulla classificazione incide molto anche il tipo di ambiente:

- aperto;
- chiuso.

Determinare l'estensione della zona pericolosa è la parte più gravosa della norma CEI 31-30, a differenza della precedente norma CEI 64-2 nella quale l'estensione era determinata in maniera convenzionale e semplificata da disegni. I parametri utili per definire l'estensione della zona sono:

- portata di emissione;
- ventilazione;
- limite inferiore di esplosibilità;
- densità relativa all'aria di gas.

Con i suddetti parametri, con l'aiuto di guide o pubblicazioni specifiche relative a industrie o applicazioni particolari e soprattutto con l'impiego della guida CEI 31-35 si è in grado di definire le dimensioni della zona. La soluzione proposta dalla norma CEI 31-30 e avallata dalla guida CEI 31-35, consiste nel determinare l'estensione delle zone avvalendosi dei seguenti elementi:

- volume ipotetico di atmosfera esplosiva (V_z);

- distanza pericolosa.

8.3.3 Procedimento per la classificazione dei luoghi

Si illustra il procedimento da seguire per la classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione per la presenza di gas. Le singole fasi riportate in progressione, si avvalgono dei fattori di classificazione descritti al paragrafo 4.3.2; esse vengono poi riprese nei prossimi paragrafi per una descrizione più dettagliata.

La classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione è distinta in due fasi:

- determinazione del tipo o dei tipi di zona;
- definizione della sua/loro estensione.

Per la classificazione dei luoghi in cui il pericolo di esplosione è determinato dalla presenza di gas il procedimento è il seguente:

- si individuano gli ambienti e le relative caratteristiche;
- si individuano le sostanze infiammabili presenti e le loro caratteristiche;

- si individuano le sorgenti di emissione e si verifica se esiste la possibilità di eliminare o limitare quanto più è possibile la quantità;
- per ogni sorgente di emissione si determina la possibilità di fuoriuscita di sostanze infiammabili (grado o gradi di emissione) e si verifica la possibilità di declassare il relativo grado;
- si analizzano le influenze di tutte le emissioni sulla classificazione del luogo, considerando il loro grado e tenendo in particolare conto le parti di impianto con elevata concentrazione di sorgenti di emissione che potrebbero dar luogo ad emissioni contemporanee e ad influenze reciproche;
- per ogni sorgente di emissione si calcola la portata di emissione in condizioni cautelative;
- per ogni luogo si definiscono i valori di riferimento della temperatura ambiente e le caratteristiche della ventilazione (grado e disponibilità) e si verifica la possibilità di aumentare il grado della ventilazione o di migliorare la disponibilità;
- per ogni sorgente ed ogni grado di emissione, in relazione al tipo di ventilazione e con l'eventuale supporto di guide o raccomandazioni specifiche di industrie o applicazioni, si determina il tipo di zona;

- per ogni sorgente ed ogni grado di emissione si calcola la distanza pericolosa (dz) e si definiscono forma ed estensione della zona pericolosa, avvalendosi anche dell'aiuto di guide o raccomandazioni specifiche di industrie o applicazioni;
- la classificazione del luogo pericoloso si ottiene dall'involuppo delle singole zone pericolose determinate come sopra descritto.

8.3.4 Sostanze infiammabili

Al fine della classificazione dei luoghi per il rischio esplosione, necessita definire, le sostanze infiammabili e conoscere le loro caratteristiche chimico-fisiche e i limiti di infiammabilità. La norma CEI 31-30 non fornisce indicazioni in merito alle quantità di sostanza significative; si ritiene che un luogo sia pericoloso solo se le quantità siano tali da consentire la formazione di atmosfere esplosive di volume non trascurabile. La guida CEI 31-35 nella tabella GA-1 fornisce un elenco di 313 sostanze infiammabili con allegati i valori delle loro caratteristiche significative (temperatura di infiammabilità, densità relativa all'aria, massa volumica, LEL, UEL, temperatura di ebollizione, temperatura di accensione, tensione di vapore, etc.).

Le principali caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze ai fini dell'esplosione sono:

- limite di infiammabilità o esplosibilità;
- punto di infiammabilità;
- temperatura di accensione;
- energia di accensione.

Ai fini della classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione, vanno considerate anche le seguenti caratteristiche:

- peso specifico;
- densità relativa;
- massa volumica;
- tensione di vapore;
- temperatura di ebollizione.

8.4 Analisi delle sostanze infiammabili presenti nell'impianto

Nelle varie sezioni dell'impianto è presente gas sotto forma di miscela esplosiva; in particolare in alcune sezioni è presente idrogeno, in altre è presente syngas e in altre ancora è presente una composizione di gas tecnici.

Per le sezioni in cui è presente idrogeno (H₂) si fa riferimento alla guida CEI 31-35, in cui vengono riportati

tutti i dati caratteristici delle sostanze tra cui la temperatura di infiammabilità, la densità relativa all'aria, la massa volumica, il LEL, l'UEL, la temperatura di ebollizione, la temperatura di accensione, la tensione di vapore, ecc..

Il syngas prodotto dal processo di gassificazione contiene H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , N_2 . In alcune prove le frazioni dei prodotti combustibili nella miscela potrebbero raggiungere valori tali da fornire al syngas un potere calorifico consistente. Al fine di garantire l'assoluta sicurezza dell'impianto si è ritenuto opportuno caratterizzare il syngas dal punto di vista della infiammabilità, in modo da analizzare eventuali scenari incidentali che potrebbero interessare l'impianto a seguito di un ipotetico rilascio della miscela prodotta.

Consideriamo una miscela a temperatura ambiente costituita da una frazione combustibile e da aria: nonostante le reazioni di ossidazione siano esotermiche, quindi favorite esotermicamente affinché abbia inizio la reazione di combustione è necessario che sia presente una sorgente di innesco, ossia una fonte di calore che fornisca localmente alla miscela l'energia necessaria a superare la barriera energetica data dall'energia di attivazione. Nel momento in cui viene rimossa la sorgente di innesco può verificarsi o che la reazione si propaga in tutta la miscela, oppure che la reazione rallenta fino ad esaurirsi; questi due

comportamenti trovano spiegazione nella capacità della miscela di mantenere o meno una temperatura sufficientemente elevata da favorire la cinetica di reazione, poi una volta innescata, la reazione libera calore che viene assorbito dai gas costituenti in forma di calore sensibile. La capacità termica della miscela, ossia la sua capacità di aumentare la propria temperatura in funzione del calore assorbito, determinerà la temperatura raggiungibile dal sistema stesso ed affinché la reazione continui è necessario che la rapidità con cui la reazione sviluppa calore sia superiore alla rapidità con cui il calore si disperde nel sistema stesso, ossia la proporzione tra combustibile e comburente deve essere tale da garantire un grado di avanzamento della reazione che liberi una quantità di calore sufficiente a riscaldare l'intera miscela, compresa la frazione inerte, fino a temperature che ne favoriscono la cinetica.

Combustibile e comburente sono presenti in tale proporzione entro un intervallo che viene definito di infiammabilità, delimitato dal limite inferiore e superiore, LEL e UEL. Al di sotto del limite inferiore di infiammabilità, la concentrazione del combustibile è limitante e l'entità della reazione non libera calore sufficiente a riscaldare l'intera miscela comprensiva dell'inerte. Al di sopra del limite superiore di

infiammabilità, è la concentrazione dell'ossigeno ad essere limitante rispetto al combustibile.

I limiti di infiammabilità per un gas combustibile vengono determinati sperimentalmente in speciali apparecchiature nelle quali viene alimentato in presenza di aria (o ossigeno puro) la miscela di combustibile a frazione di combustibile crescente. Di seguito, si riportano tali valori per la miscela tipica in uscita dal gassificatore “Joule” (Tabella 8.1):

	% Vol.	LEL _{aria25°C}	UEL _{aria25°C}	LEL _{mix}	UEL _{mix}
CO	25,00	12,50	74,00	4,40	26,06
CO ₂	19,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄	10,00	5,30	15,00	0,75	2,11
H ₂	33,00	4,00	75,00	1,86	34,86
N ₂	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂ H ₆	0,50	3,00	12,40	0,02	0,09
C ₃ H ₈	2,50	2,37	9,50	0,08	0,33

Tabella 8.1 Limiti inferiore e superiore di infiammabilità dei singoli componenti

Noti i singoli limiti di infiammabilità dei componenti la miscela è possibile calcolare i limiti superiore ed inferiore normalizzando la miscela di syngas rispetto ai soli gas combustibili (Tabella 8.2):

7,11	63,45
LEL _{mix25°C}	UEL _{mix25°C}

Tabella 8.2 Limite inferiore e superiore di infiammabilità per la miscela a maggior contenuto in idrogeno

Vi è da dire che tali limiti hanno valenza alla temperatura di calcolo, cioè 25°C; in effetti per la valutazione del rischio legato alle atmosfere esplosive bisogna tenere in considerazione che tale miscela, per cause incidentali può trovarsi a contatto con il comburente alla temperatura di processo (circa 900°C), e quindi bisogna valutare tali limiti in funzione della variabile temperatura.

I limiti di infiammabilità si allargano all'aumentare della temperatura della miscela combustibile/aria a causa dell'influenza di tale parametro sulla cinetica delle reazioni. La miscela, trovandosi ad una temperatura iniziale superiore a quella ambiente, richiede una quantità di calore svolto dalla reazione inferiore per mantenere l'intera miscela alla temperatura di reazione favorevole. Allo scopo di valutare le variazioni dei limiti di infiammabilità al variare della temperatura sono state utilizzate reazioni empiriche.

$$LEL_T = LEL_{25} - \frac{0.75 \cdot (t - 25)}{DH_C}$$

$$UEL_T = UEL_{25} - \frac{0.75 \cdot (t - 25)}{DH_C}$$

Nel quale DH_c è il calore di combustione in kcal/mol e t è la temperatura alla quale si vogliono trovare i limiti di infiammabilità. L'applicabilità di queste equazioni empiriche richiede, per diverse specie coinvolte, dati sui limiti di infiammabilità riferiti alla stesse condizioni di temperatura e pressione e si fonda sulle seguenti assunzioni:

- la capacità termica e la composizione molare della miscela si considera costante durante l'evoluzione della reazione;
- la cinetica di combustione delle specie pure non è influenzata in modo significativo dalla presenza di altre specie combustibili.

Queste assunzioni possono ritenersi valide per il calcolo del limite inferiore di infiammabilità, ma possono introdurre errori non trascurabili per valori elevati di limiti superiori di infiammabilità.

Nella Tabella 8.3 si riportano i valori dei limiti superiori ed inferiori di infiammabilità al variare della temperatura per le singole specie presenti all'interno del syngas.

	CO	CO	CH ₄	CH ₄	H ₂	H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
T	LEL	UEL	LEL	UEL	LEL	UEL	LEL	UEL	LEL	UEL
(°C)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)	(%Vol.)

25	12,5	74	5,3	15	3,871503497	74,8715035	3,004807692	12,40480769	2,35299835	9,48299835
100	12,30123675	73,80123675	5,236797753	14,93679775	3,872024729	74,87202473	3,004838078	12,40483808	2,35299817	9,48299817
150	12,16872792	73,66872792	5,194662921	14,89466292	3,872372217	74,87237222	3,004858335	12,40485834	2,35299805	9,48299805
200	12,03621908	73,53621908	5,15252809	14,85252809	3,872719705	74,87271971	3,004878592	12,40487859	2,35299794	9,48299794
250	11,90371025	73,40371025	5,110393258	14,81039326	3,873067193	74,87306719	3,004898849	12,40489885	2,35299782	9,48299782
300	11,77120141	73,27120141	5,068258427	14,76825843	3,873414682	74,87341468	3,004919107	12,40491911	2,3529977	9,4829977
350	11,63869258	73,13869258	5,026123596	14,7261236	3,87376217	74,87376217	3,004939364	12,40493936	2,35299758	9,48299758
400	11,50618375	73,00618375	4,983988764	14,68398876	3,874109658	74,87410966	3,004959621	12,40495962	2,35299746	9,48299746
450	11,37367491	72,87367491	4,941853933	14,64185393	3,874457146	74,87445715	3,004979878	12,40497988	2,35299734	9,48299734
500	11,24116608	72,74116608	4,899719101	14,5997191	3,874804634	74,87480463	3,005000135	12,40500014	2,35299723	9,48299723
550	11,10865724	72,60865724	4,85758427	14,55758427	3,875152123	74,87515212	3,005020392	12,40502039	2,35299711	9,48299711
600	10,97614841	72,47614841	4,815449438	14,51544944	3,875499611	74,87549961	3,005040649	12,40504065	2,35299699	9,48299699
650	10,84363958	72,34363958	4,773314607	14,47331461	3,875847099	74,8758471	3,005060906	12,40506091	2,35299687	9,48299687
700	10,71113074	72,21113074	4,731179775	14,43117978	3,876194587	74,87619459	3,005081164	12,40508116	2,35299675	9,48299675
750	10,57862191	72,07862191	4,689044944	14,38904494	3,876542075	74,87654208	3,005101421	12,40510142	2,35299663	9,48299663
800	10,44611307	71,94611307	4,646910112	14,34691011	3,876889564	74,87688956	3,005121678	12,40512168	2,35299651	9,48299651
850	10,31360424	71,81360424	4,604775281	14,30477528	3,877237052	74,87723705	3,005141935	12,40514193	2,3529964	9,4829964
900	10,18109541	71,68109541	4,562640449	14,26264045	3,87758454	74,87758454	3,005162192	12,40516219	2,35299628	9,48299628
950	10,04858657	71,54858657	4,520505618	14,22050562	3,877932028	74,87793203	3,005182449	12,40518245	2,35299616	9,48299616
1000	9,916077739	71,41607774	4,478370787	14,17837079	3,878279516	74,87827952	3,005202706	12,40520271	2,35299604	9,48299604

Tabella 8.3 Limiti superiori ed inferiori di infiammabilità al variare della temperatura per le singole specie presenti all'interno della miscela di syngas

A questo punto è possibile valutare la variabilità dei limiti di infiammabilità della miscela di syngas con la temperatura come mostrato nelle Figure 8.2 e 8.3.

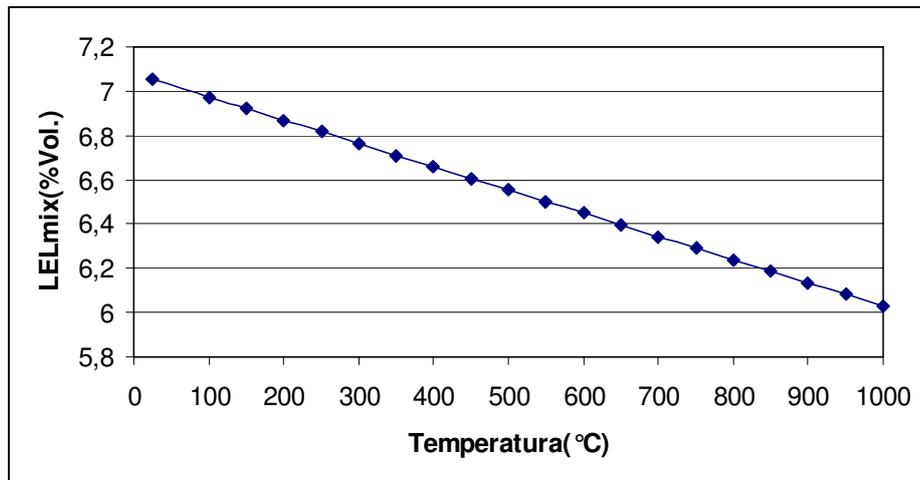


Figura 8.2 Limite inferiore di infiammabilità del syngas al variare della temperatura

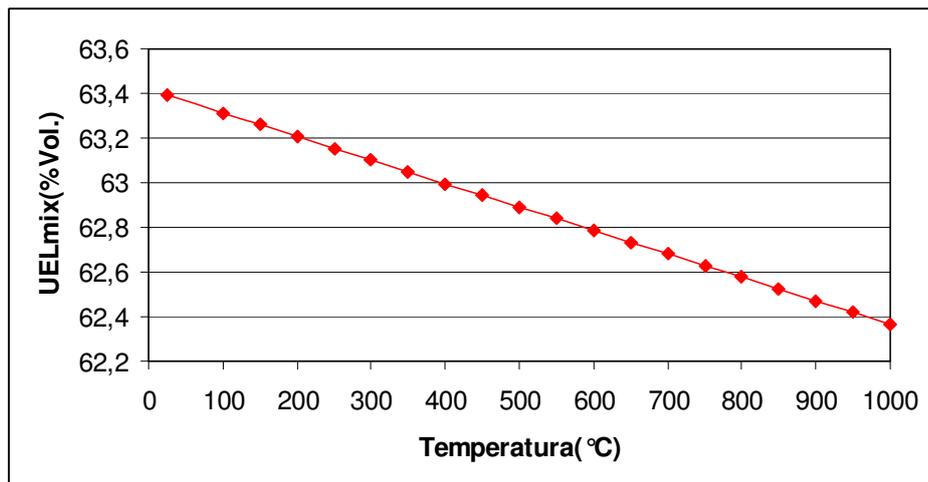


Figura 8.3 Limite superiore di infiammabilità del syngas al variare della temperatura

Un altro parametro importante per caratterizzare il comportamento infiammabile di una miscela è la concentrazione di ossigeno minimo (LOC) al di sotto della quale la reazione non fornisce l'energia necessaria a riscaldare l'intera miscela:

$$LOC = LEL \cdot \frac{mol_{O_2 \text{ stech}}}{mol_{tot}}$$

Le Figure 8.2 e 8.3 mostrano l'andamento dei limiti inferiore e superiore di infiammabilità; in effetti mentre le assunzioni fatte possono ritenersi valide per il calcolo del limite inferiore di infiammabilità introducono errori non trascurabili per valori elevati di limiti superiori di infiammabilità. Una strada molto più semplice per la conoscenza del campo di infiammabilità di miscele combustibile/comburente passa attraverso la costruzione del diagramma ternario miscela-comburente-inerte.

Per la costruzione di tale diagramma è necessario conoscere i limiti di infiammabilità in aria, in ossigeno puro e la concentrazione minima di ossigeno, LOC.

Iniziamo dalla costruzione della linea stechiometrica ovvero della linea in corrispondenza della quale, al variare della concentrazione del combustibile, la miscela raggiunge la temperatura massima. Supponiamo di avere una miscela di combustibile costituita da metano ed idrogeno al 50% vol. e supponiamo di partire da 1 mole di tale miscela, quindi 0,5 di metano e 0,5 di idrogeno, affinché la combustione sia completa è necessario 1 mole di O₂ per la combustione del metano e 0,25 per quella dell'idrogeno; il punto caratteristico sul diagramma ternario sarà $y=1/2,25=0,44$

sull'asse della miscela combustibile, e se si traccia la parallela all'asse dell'inerte fino ad arrivare all'asse dell'ossigeno individuerà il punto $y_{O_2}=1,25/2,25=0,56$. Quest'ultimo individuerà un punto di tale retta, cioè quello in corrispondenza di una miscela combustibile priva di inerti che brucia in presenza di ossigeno. Ovviamente nella miscela combustibile può essere presente anche inerte ed in tal caso i passi da seguire saranno gli stessi (cambia solo le moli totali e quindi si individuerà alla stregua del caso precedente un punto sull'asse dell'ossigeno).

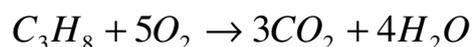
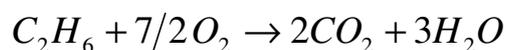
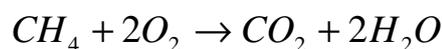
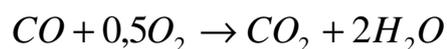
Diverso è il caso in cui la miscela combustibile (con o senza inerti) brucia in presenza dell'inerte individuato sul diagramma ternario (es. azoto). Supponiamo di avere la stessa miscela 1 mole di H_2 , CH_4 al 50%, e 1 mole di N_2 in tal caso le frazioni saranno $y_{mix}=1/3,25=0,31$, mentre $y_{O_2}=1,25/3,25=0,44$. Si è quindi individuato un altro punto della linea stechiometrica e così via con quantità di inerte crescente fino ad arrivare al 100% Vol. di N_2 corrispondente a quantità nulle di ossigeno e miscela combustibile.

Sull'asse dell'ossigeno si individuano i limiti di infiammabilità in ossigeno puro ed il LOC. Per calcolare il LOC occorre normalizzare le composizioni della miscela tipica in uscita dal gassificatore assumendo che all'interno di essa non vi è presenza di inerti, come mostrato nella Tabella 8.4.

	% Vol. _{comb}	LEL _{aria25°C}	UEL _{aria25°C}	LEL _{mix}	UEL _{mix}
CO	35,21	12,50	74,00	4,40	26,06
CH ₄	14,08	5,30	15,00	0,75	2,11
H ₂	46,48	4,00	75,00	1,86	34,86
C ₂ H ₆	0,70	3,00	12,40	0,02	0,09
C ₃ H ₈	3,52	2,37	9,50	0,08	0,33

Tabella 8.4 Composizioni normalizzate in assenza di inerti

Considerando le reazioni di combustione:



La frazione di ossigeno stechiometrico si calcola nelle condizioni peggiori, cioè considerando la quantità di ossigeno stechiometrico rispetto alla miscela priva di inerti, mentre la frazione relativa si valuta considerando le moli totali come somma delle moli di ossigeno stechiometriche come descritto adesso e le moli di comburente con le composizioni originali. Come anticipato in precedenza è

necessario conoscere i limiti di infiammabilità della miscela in ossigeno puro che sono riportati nella tabella seguente:

	%Vol. _{comb}	LEL _{O₂} 25°C	UEL _{O₂} 25°C	LEL _{mix}	UEL _{mix}
CO	35,21	15,5	94	5,4576	33,097
CH ₄	14,08	5,1	61	0,7181	8,5888
H ₂	46,48	4	94	1,8592	43,691
C ₂ H ₆	0,7	3	66	0,021	0,462
C ₃ H ₈	3,52	2,37	70	0,0834	2,464

Tabella 8.5 Limiti inferiori e superiori di infiammabilità in ossigeno puro delle sostanze combustibili presenti in uscita dal gassificatore “Joule” a T=25 °C

8,14	88,30
LEL _{O_{mix}} 25°C	UEL _{O_{mix}} 25°C

Tabella 8.6 Limiti inferiore e superiore della miscela di syngas prodotta dal gassificatore “Joule” in ossigeno puro alla T=25 °C

Del diagramma che stiamo costruendo abbiamo individuato il limite inferiore e superiore in ossigeno puro, la linea luogo dei punti a composizione stechiometrica, denominata “linea stechiometrica” ed il LOC, calcolato precedentemente nel quale si è considerata la totale assenza di inerti, quindi rappresenta un punto sull’asse dell’ossigeno. Un’altra linea caratteristica per la costruzione del diagramma ternario di infiammabilità passa attraverso la

costruzione della “linea dell’aria”. Gli estremi di tale linea passano attraverso i punti 79% N₂ e 21% O₂; il primo si trova sull’asse dell’azoto ed è relativo al caso di totale assenza di miscela combustibile, mentre l’altro punto è quello corrispondente alla totale assenza di ossigeno ed aria. Il luogo di punti che si trovano su questa retta rappresentano tutte le possibili combinazioni in termini di composizione tra il combustibile e l’aria.

I punti che abbiamo a disposizione per il campo di infiammabilità della miscela combustibile con comburente, ossigeno e azoto sono rappresentati dal limite di infiammabilità superiore ed inferiore in ossigeno. Il punto di intersezione tra la linea stechiometrica e la retta del LOC è caratteristico del fatto che a composizione di ossigeno inferiore al di sotto del quale la reazione non riesce a fornire energia a sufficienza. Quindi sicuramente il campo di infiammabilità escluderà tutta la zona a composizione inferiore al LOC in ossigeno, però l’intersezione con la linea stechiometrica rappresenta l’ultima miscela infiammabile al di là del quale, per composizioni in ossigeno inferiore non alimenta la reazione e per composizione in azoto superiore la reazione non può avvenire in quanto la sua composizione capiterebbe al di sotto del LEL_{O₂}, oppure oltre la linea del LOC.

La congiunzione di questi 3 punti rappresentano il campo di infiammabilità di una miscela di combustibile in presenza di ossigeno ed aria. In effetti da tale diagramma è possibile individuare anche il campo di infiammabilità in aria. Tale campo è individuabile all'interno del campo di infiammabilità della miscela in questione con la differenza che i limiti inferiori e superiori in aria sono individuati dall'intersezione tra il campo di infiammabilità della miscela con la retta corrispondente alla linea dell'aria, e l'altro punto di tale campo resta invariato per le ragioni di cui sopra.

Di seguito, si riporta il diagramma ternario per la miscela tipica in uscita dal gassificatore "Joule":

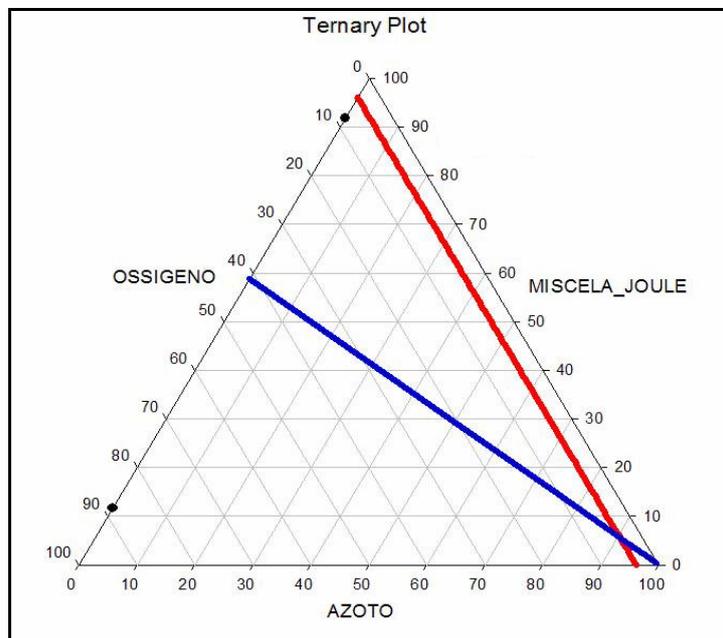


Figura 8.4 Diagramma ternario per la miscela combustibile in uscita dall'impianto Joule alla temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

E' ora possibile identificare all'interno di tale diagramma il campo di infiammabilità alla temperatura di 25 °C della miscela gassosa in uscita dall'impianto Joule in un sistema comburente costituito da ossigeno e azoto (successivamente vedremo come cambiano le cose se il sistema comburente è costituito da aria):

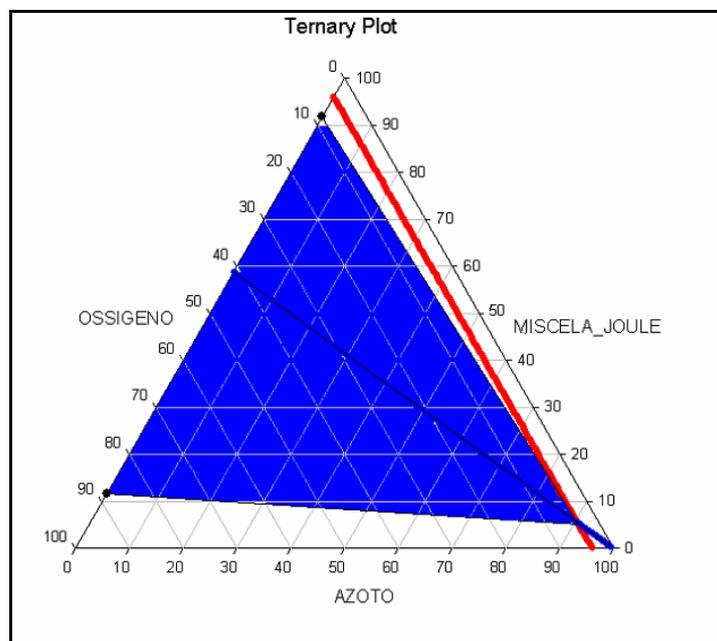


Figura 8.5 Diagramma ternario per la miscela combustibile in uscita dall'impianto Joule alla temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nella Figura 8.5 è possibile individuare il campo di infiammabilità di una miscela combustibile di composizione pari a quella in uscita all'impianto Joule, che si viene a trovare in una miscela comburente costituita da ossigeno ed

azoto in qualunque proporzione; bisogna precisare che la miscela combustibile è normalizzata rispetto all'azoto, quindi le composizioni delle relative specie sono maggiorate rispetto a quelle effettivamente uscenti dall'impianto Joule, questo allo scopo di mettersi nelle condizioni peggiorative rispetto all'infiammabilità della miscela. La Figura 4.5 mostra il campo di infiammabilità in miscela ossigeno/azoto.

La miscela in uscita dal gassificatore si verrebbe a trovare inserita in una miscela comburente costituita da aria, quindi è opportuno valutare il campo di infiammabilità di tale miscela in aria e non in tutte le possibili combinazioni ossigeno/azoto.

La linea dell'aria sarà costituita dalla retta che passa per i punti 79% vol. N_2 e 21% vol. O_2 rappresentativa di una miscela assente in combustibile, mentre l'altro punto è costituito dal 100% vol. di miscela combustibile ed assente in aria, come mostrato nella figura successiva (Figura 8.6):

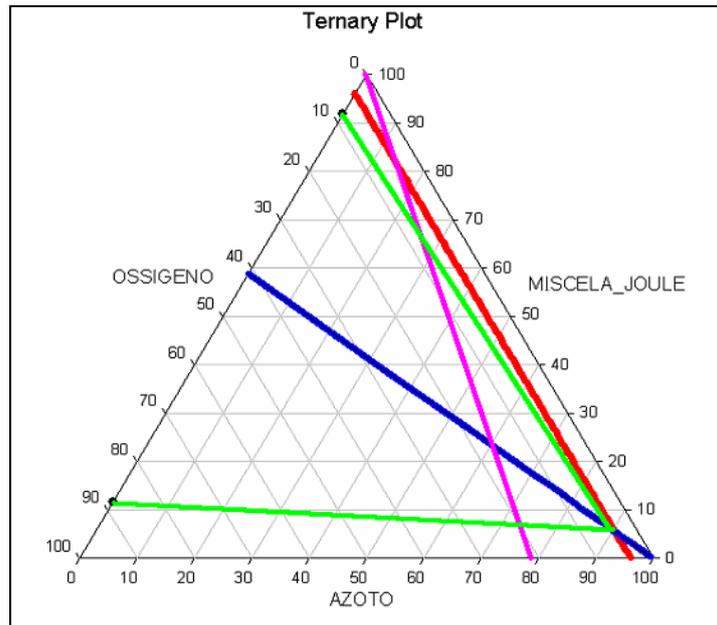


Figura 8.6 Diagramma ternario per la miscela combustibile in uscita dall'impianto "Joule" alla temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

I punti di intersezione con la linea dell'aria (linea viola) con le rette rappresentative del campo di infiammabilità della miscela combustibile in una miscela comburente costituita da ossigeno e azoto (linee verdi) indicano i limiti superiori ed inferiore di infiammabilità della miscela combustibile in aria ed il campo di infiammabilità in aria viene identificato in analogia a quanto indicato in precedenza come mostrato in Figura 8.7:

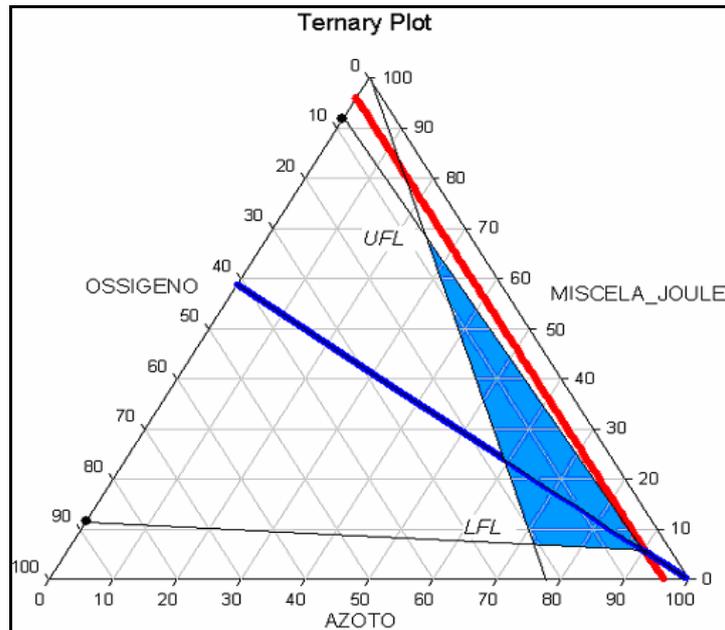


Figura 8.7 Diagramma ternario per la miscela combustibile in uscita dall'impianto "Joule" alla temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (individuazione del campo di infiammabilità della miscela "Joule" in aria)

La zona in blu della Figura 8.7 rappresenta il campo di infiammabilità della miscela di syngas in aria alla temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Per effettuare valutazioni circa la possibilità che tale miscela provochi una combustione è necessario ripetere lo stesso discorso alla temperatura del processo (circa $850\text{ }^{\circ}\text{C}$) che poi rappresentano le peggiori condizione in cui una miscela di syngas alla temperatura del processo si viene a trovare a contatto con una miscela di aria alla stessa temperatura del processo; tale valutazione è peggiorativa nel senso che la temperatura dell'aria sarebbe quella ambiente.

Le Tabelle 8.7a e 8.7b mostrano i limiti inferiori e superiori di infiammabilità in ossigeno alla temperatura di 900 °C:

6,37	76,45
LEL _{mix} 900°C	UEL _{mix} 900°C

Tabella 8.7a Limiti di infiammabilità in ossigeno puro della miscela di syngas alla temperatura di 900 °C

3,5
LOC _{mix} 900°C

Tabella 8.7b LOC miscela alla temperatura di 900 °C

In analogia a quanto spiegato in precedenza si costruisce il diagramma ternario della miscela combustibile alla temperatura di 900 °C, dove si può mostrare il campo di infiammabilità di tale miscela in aria alla temperatura di processo:

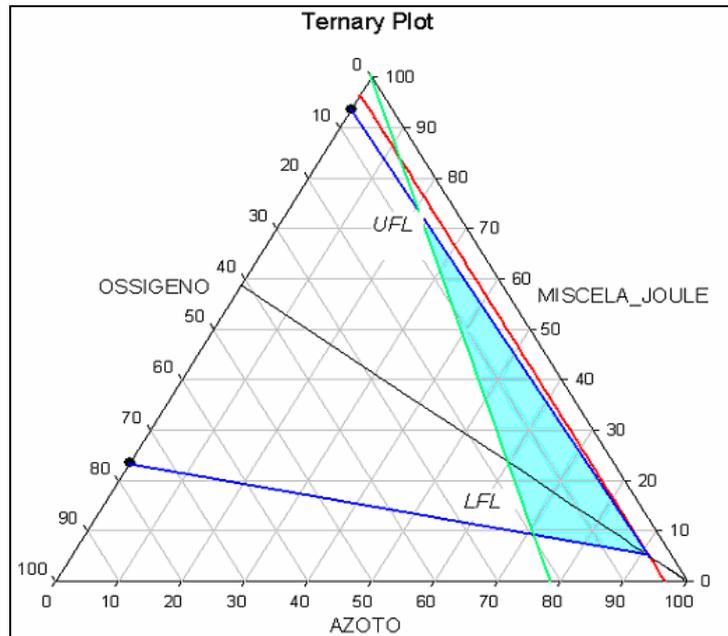


Figura 8.8 Diagramma ternario per la miscela combustibile in uscita dall'impianto Joule alla temperatura di 900 °C (individuazione del campo di infiammabilità della miscela Joule in aria)

La zona in ciano della Figura 8.8 rappresenta il campo di infiammabilità in aria della miscela di syngas alla temperatura di 900 °C. Supponiamo a questo punto di avere una miscela di syngas e vediamo il percorso che fa il syngas in termini di composizione e di infiammabilità:

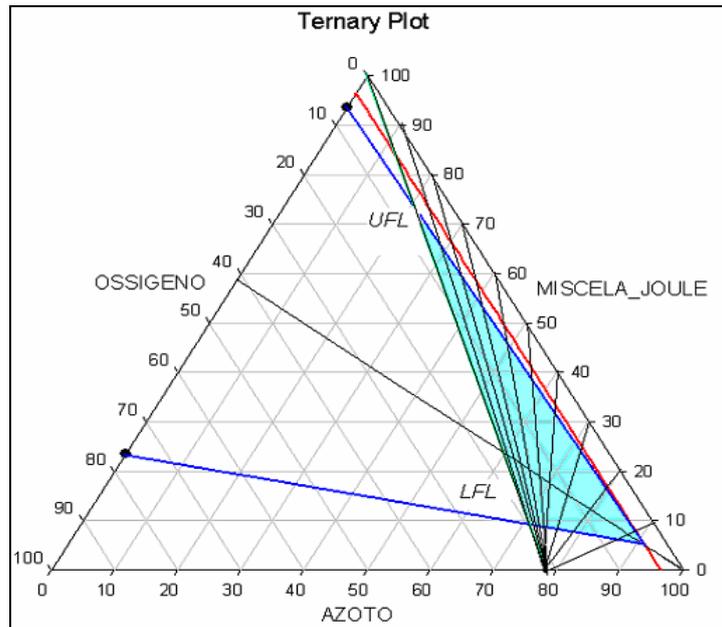


Figura 8.9 Diagramma ternario per la miscela combustibile in uscita dall'impianto "Joule" alla temperatura di 25°C (individuazione del campo di infiammabilità della miscela Joule in aria)

Tutte le linee in nero di Figura 8.9 rappresentano il percorso in termini di composizione che fa la miscela di syngas a diverse composizioni iniziali di combustibile, a partire dal mix puro aumentando via via il livello di diluizione si vede che il campo di infiammabilità si restringe sempre più.

La cella a combustibile a carbonati fusi sarà alimentata inizialmente da gas tecnici (N₂, H₂, CO₂), al fine di pressurizzarla e portarla nelle condizioni di temperatura e pressione idonee al funzionamento, nelle condizioni minime di autosostentamento. Da questa condizione sarà possibile alimentarla direttamente con il syngas prodotto dal

gassificatore Joule, oppure con gas tecnici di composizione opportuna (N₂, H₂, CO₂). Nei calcoli e nelle scelte progettuali per la protezione contro le esplosioni, si è supposto, che tale composizione di gas tecnici fosse uguale alla miscela combustibile in uscita dall'impianto Joule. Tale approssimazione è a favore della sicurezza, essendo il LEL_{mix} del syngas minore del LEL_{mix} della composizione di gas tecnici.

E' necessario adesso modellizzare i rilasci accidentali di sostanze chimiche pericolose da diverse sorgenti (tubazioni rotte, cricche in serbatoi, flangie, valvole, ecc.), di prevedere come una nube di gas pericoloso si disperda in atmosfera, di valutare le modalità di sviluppo e le conseguenze di incendi ed esplosioni.

E' stato simulata la situazione più grave possibile (che rappresenta anche quella meno probabile, con probabilità di accadimento annuo dell'ordine di 10⁻¹² o meno): il rilascio del syngas da un tubo a seguito di rottura catastrofica di quest'ultimo e se ne è modellata la dispersione in prossimità della zona in cui è ubicato l'impianto Joule. I dati di input per effettuare tale valutazioni sono: le caratteristiche della miscela, la sorgente di rilascio e la modalità e la durata del rilascio. In particolare sono stati inseriti due valori di soglia: le miscele "limite" (20-200).

La dispersione del syngas rappresenta una emissione di sostanza gassosa nell'ambiente, ed è in generale seguita da una dispersione della nube di gas (vapore) formatasi. La dispersione è quindi l'effetto della emissione che ne è la causa.

Possibili emissioni:

- depressurizzazione di un serbatoio;
- cedimento di una valvola di rottura;
- svuotamento o cedimento strutturale di un serbatoio;
- fessurizzazione di una tubatura/condotto;
- sversamento da fusto/contenitore/serbatoio, ecc.

Le leggi che modellano tali dispersioni sono le equazioni di Navier-Stokes:

$$(\partial \rho / \partial t) + \nabla(\rho \cdot v) = 0;$$

$$D(\rho \cdot \omega_i) / Dt = -\nabla(J_i) + \omega_i;$$

$$P(Dv / Dt) = -\nabla P - \nabla T + \rho \cdot g;$$

$$\partial(\rho(u + 0,5v^2 + \Phi)) / \partial t = -(\nabla_x \rho \cdot v(u + 0,5v^2 + \Phi)) - (\nabla_x q) + \rho(v_x g) - (\nabla_x P v) - (\nabla_x \tau)$$

Lo studio sulla dispersione nasce per predire gli effetti della emissione di sostanze inquinanti da camino. Segue,

temporalmente, l'analisi della dispersione di sostanze pericolose emesse accidentalmente da attività industriali.

Nell'ambito delle condizioni caratterizzanti una dispersione, Lees 1996, propose la classificazione del fluido e della sorgente:

SPINTA DI GALLEGGIAMENTO

Spinta neutra \longrightarrow

Spinta positiva \uparrow

Spinta negativa \downarrow

QUANTITA' DI MOTO

Ridotta quantità di moto

Elevata quantità di moto

La classificazione del fluido e della sorgente avviene attraverso la definizione dei seguenti parametri:

GEOMETRIA DELLA SORGENTE

Sorgente puntuale
Sorgente lineare
Sorgente superficiale

DURATA DELLA SORGENTE

Istantanea
Continua
Durata intermedia

QUOTA DELLA SORGENTE

Da terra
Elevata

La dispersione è funzione anche delle condizioni meteorologiche e topografiche della zona. Leen (1996) propose la seguente classificazione:

METEOROLOGIA

Vento
Stabilità

TOPOGRAFIA

Rugosità della superficie
Influenza degli edifici e degli ostacoli

Aree urbane

Aree costiere o marittime

Terreni aventi profilo e caratteristiche articolate

I gas, come accennato in precedenza possono avere spinta di galleggiamento neutra, positiva o negativa.

La spinta di galleggiamento dipende dalla differenza tra la densità dell'aria ambiente, ρ_a , e quella del gas emesso, ρ_g . Considerando i gas ideali, data la bassa pressione e temperatura in genere elevata, si ha:

$$PV = nRT \text{ da cui } \rho = \frac{P}{RT} \frac{M}{M}$$

Dato che pressione ambiente è costante (pressione atmosferica) la densità del gas e quindi il galleggiamento dello stesso dipendono dal peso molecolare, M , del gas e dalla sua temperatura, T .

Mentre in assenza di reazione il peso molecolare del gas è costante nel tempo, non altrettanto lo è la temperatura del gas che potrà variare a causa della diluizione con l'aria circostante o a causa di fenomeni di evaporazione o condensazione originati dal rilascio.

Si possono avere gas aventi spinta negativa (cosiddetti "gas densi") caratterizzati da un peso molecolare anche decisamente inferiore a quello dell'aria.

Se $PM_g < PM_a$ ma il gas è denso, vuol dire che al momento del rilascio la sua temperatura è inferiore rispetto a quella dell'aria ambiente.

Al contrario possono aversi gas con peso molecolare superiore a quello dell'aria ma contraddistinti da una spinta di galleggiamento positiva. Ciò dipende dalla temperatura di emissione del gas che deve essere in questo caso superiore a quella dell'aria.

Con il trascorrere del tempo il trascinamento di una corrente di aria all'interno della nube di gas contribuisce alla diluizione del gas originario. Ciò conduce ad una equalizzazione della temperatura ed una riduzione della differenza di peso molecolare, e quindi di densità, esistente tra i due gas (ρ_a e ρ_g). Spesso un gas può diventare leggero a causa dell'innalzamento di temperatura.

Con il termine “dispersione passiva” si intende quella riferita a gas aventi spinta di galleggiamento neutra.

Il rilascio continuo di sostanza avente una energia cinetica ridotta forma un pennacchio che tende a fluttuare, ondeggiare, gonfiarsi.

Al contrario se l'energia cinetica è elevata si ha la formazione di un getto avente forma ben definita.

La quantità di moto della sostanza rilasciata gioca un ruolo fondamentale nell'ammontare di aria trascinata ed inglobata nella nube di gas che va formandosi.

Gli scenari più frequenti descritti e modellati sono:

- rilascio istantaneo da una sorgente puntiforme detto anche “puff” (sbuffo);
rilascio continuo da una sorgente puntiforme detto anche “plume” (pennacchio).

A livello meteorologico, il vento e la stabilità atmosferica sono i due aspetti che condizionano maggiormente la dispersione di un gas.

Il vento viene descritto e quantificato tramite gli attributi: velocità, direzione, persistenza e turbolenza. In meteorologia si parla di condizioni:

- stabili;
- instabili;
- neutre.

La dispersione è massima per condizioni instabili, minima per condizioni stabili.

La dispersione di gas dipende principalmente dalla meteorologia:

- vento;
- stabilità atmosferica;

- umidità;
- irraggiamento solare;
- temperatura dell'ambiente circostante(non solo dell'aria);
- copertura nuvolosa.

Altri aspetti da considerare sono:

- latitudine;
- mese dell'anno;
- ora del giorno;
- tipologia, rugosità del terreno e topografia del territorio.

Nell'ambito della meteorologia, la turbolenza atmosferica condiziona pesantemente la dispersione di sostanze pericolose. Per studiare la turbolenza atmosferica occorre focalizzare l'attenzione sul cosiddetto "strato limite atmosferico"(atmospheric boundary layer) detto anche strato limite planetario. Qualora le condizioni meteo siano instabili si parla di "strato limite convettivo".

Nel caso di condizioni di neutralità della stabilità, le spinte di galleggiamento atmosferiche sono trascurabili. Qualora la stabilità sia neutra, l'energia turbolenta deriva sia dall'attrito del vento originato dalla superficie terrestre che

dal cambiamento di direzione in funzione della quota. Nel caso di condizioni di instabilità ai precedenti termini si aggiungono le spinte di galleggiamento dovute principalmente ai moti convettivi originati dai flussi di calore sensibile ceduti dal terreno all'aria che lambisce la superficie. La condizione di "stabilità" atmosferica in generale capitano di notte. In questo caso il terreno è freddo e lo strato superficiale di aria è più freddo di quello soprastante. In questi casi i moti convettivi hanno verso opposto rispetto a quelli ascensionali tipici delle condizioni di instabilità. La direzione e la velocità del vento a livello superficiale (usualmente misurato a 3 o 10 m) ed in quota, unitamente alla persistenza permettono di disegnare la rosa dei venti. La persistenza viene definita come il numero di volte in cui il vento soffia in una determinata direzione per un determinato numero di ore nell'ambito di un periodo di riferimento (generalmente 1 anno). La turbolenza del vento misura il numero e la consistenza delle fluttuazioni nell'unità di tempo. I fattori che maggiormente condizionano la turbolenza vento sono il gradiente di velocità de vento e la rugosità del terreno. La velocità del vento varia con la quota essendo nulla a contatto con la superficie terrestre. Il profilo di velocità dipende anche dalla rugosità superficiale e dal periodo della giornata. In genere, nell'emisfero boreale (nord) il vento cambia direzione

ruotando in senso orario. Nell'emisfero australe (sud) il vento ruota in senso antiorario.

La descrizione quantitativa della dispersione di inquinanti in atmosfera viene anche definita con i seguenti termini:

- diffusione turbolenta;
- diffusione atmosferica;
- dispersione turbolenta.

Esistono due approcci per la modellazione della dispersione turbolenta:

- approccio Euleriano;
- approccio Lagrangiano.

Un modello Euleriano descrive la concentrazione delle specie rispetto ad un volumetto di controllo inserito in un sistema di coordinate fisso.

Un modello Lagrangiano descrive i cambiamenti di concentrazione rispetto al fluido in movimento. Il modello si basa sulla descrizione della traiettoria di particelle di fluido. Dato che la diffusione turbolenta è caratterizzata da velocità puntuali random, si introduce il concetto di

probabilità di trovare la particella di fluido in uno specifico volumetto.

Focalizzando l'attenzione sull'approccio Euleriano, una delle possibili catalogazioni dei modelli di dispersione è la seguente (Lees, 1996):

- modelli basati sull'equazione di convezione-diffusione (detti modelli k);
- modelli statistici;
- modelli di somiglianza (similarity);
- modelli a scatola (box), a lastra (slab), a bomboletta (top-hat).

Un'ulteriore distinzione tra modelli di dispersione è quella basata su:

- gas leggeri o galleggianti (dispersione passiva);
- gas densi o pesanti (spinta di galleggiamento negativa).

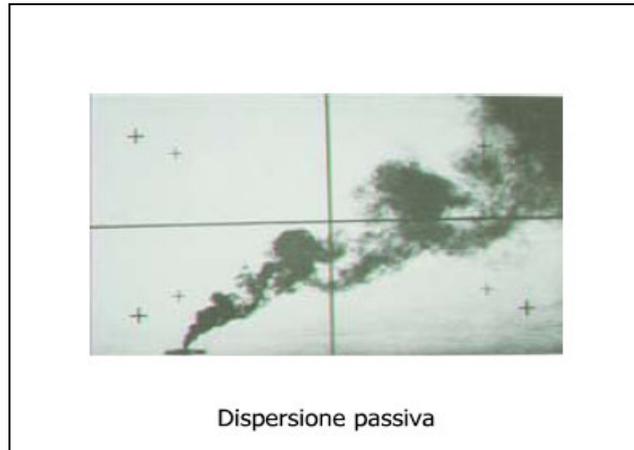


Figura 8.10 Dispersione passiva

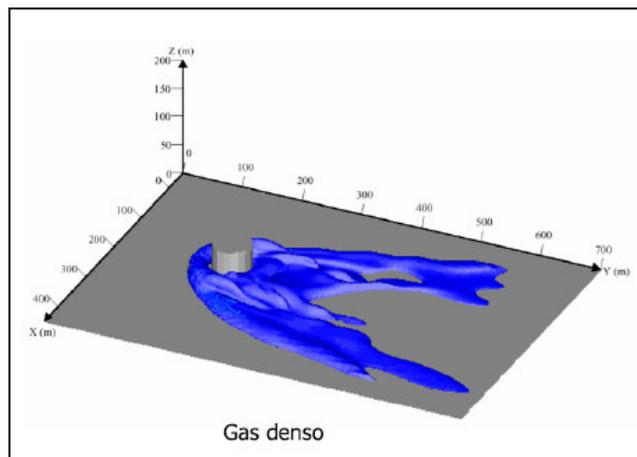


Figura 8.11 Spinta di galleggiamento negativa

L'equazione di convezione-diffusione per un gas in coordinate rettangolari è:

$$\frac{dc}{dt} + u \frac{dc}{dx} + v \frac{dc}{dy} + w \frac{dc}{dz} = K_x \frac{d^2c}{dx^2} + K_y \frac{d^2c}{dy^2} + K_z \frac{d^2c}{dz^2}$$



Accumulo **Contributo Convettivo** **Contributo Diffusivo**

Con c la concentrazione del gas (assenza di reazione);
 u, v, w le componenti di velocità longitudinale, trasversale;
 K_x, K_y, K_z i coefficienti di diffusione del gas (ipotesi di anisotropia).

A seconda delle ipotesi di semplificazione (isotropia della diffusione, costanza o assenza della/delle componenti di velocità) l'equazione di convezione-diffusione può avere una soluzione analitica, altrimenti occorre integrarla numericamente.

Le equazioni di Navier-Stokes, ma anche quelle più ridotte ottenute da specifiche ipotesi semplificative, descrivono in principio la concentrazione, velocità e temperatura dell'atmosfera. Nonostante tali equazioni siano comunque valide, la loro soluzione è impedita dal fatto che il flusso atmosferico è turbolento. Il flusso turbolento è irregolare e casuale sicché le componenti della velocità in ogni punto cambiano in modo random nel tempo. Dato che le componenti della velocità sono random il loro esatto valore non può essere predetto in modo esatto. Le equazioni summenzionate sono quindi caratterizzate da variabili dipendenti che sono funzioni random. Di conseguenza tali equazioni non possono essere risolte in modo esatto. Al contrario ci si può accontentare di determinare delle

opportune funzioni probabilistiche mediante la concentrazione, velocità e temperatura. Sia i modelli Euleriani sia quelli Lagrangiani non sono in grado di determinare la soluzione esatta relativa alla concentrazione media, anche di una specie inerte, in un flusso turbolento.

La dispersione di un gas leggero avente una spinta di galleggiamento neutra è definita dispersione passiva. In generale, la spinta di galleggiamento neutra è data o dall'elevata diluizione del gas emesso (bassa concentrazione) oppure dal suo peso molecolare simile a quello dell'aria circostante (in questo caso occorre che la temperatura del gas emesso e quella dell'atmosfera siano simili). Lo studio di questa tipologia di modelli ha avuto principalmente origine per descrivere le emissioni da camino. Questi modelli descrivono altresì la dispersione di sostanze a seguito di emissioni istantanee e continue da terra. Sperimentalmente è stato rilevato che sia per rilasci istantanei che per quelli continui da una sorgente puntiforme situata a terra i profili di concentrazione sono Gaussiani, come mostrato nella Figura 8.12:

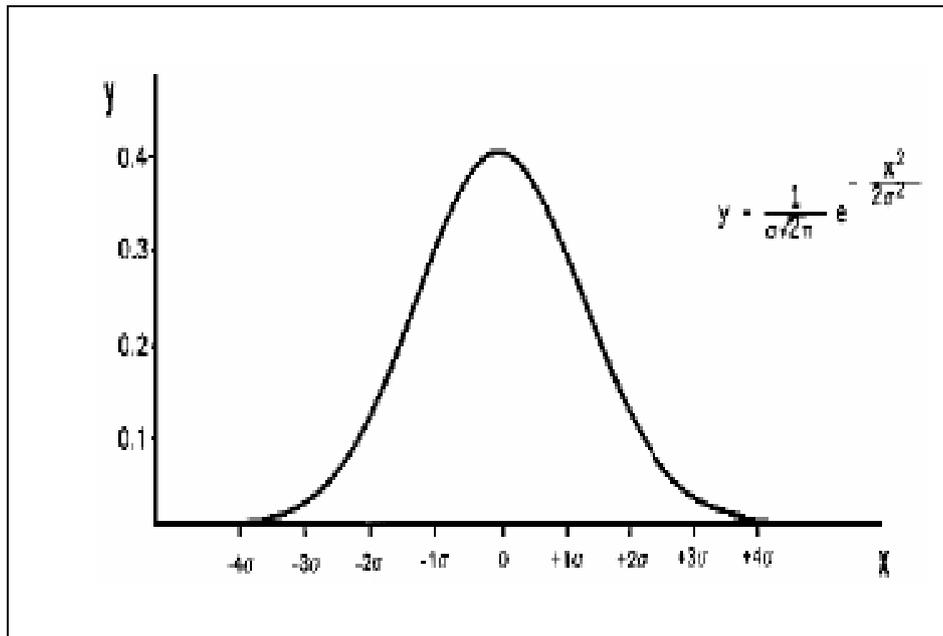


Figura 8.12 Profili di concentrazioni per rilasci istantanei o continui da sorgente puntiforme

Al contempo per entrambe le tipologie di rilascio la variabilità della concentrazione cresce con il tempo di campionamento della misura. Il pennacchio generato da un rilascio continuo tende a serpeggiare. Ne consegue che la dispersione dovuta alla turbolenza risulta accresciuta.

La concentrazione a valle del punto di emissione dipende dall'intensità della sorgente purchè quest'ultima non sia responsabile in modo significativo del moto convettivo ceduto al fluido emesso. Per l'emissione continua e puntiforme la concentrazione è inversamente proporzionale alla velocità media del vento.

Per valutare la concentrazione degli inquinanti e l'effetto della relativa diluizione si è partiti dal modello di

Pasquill.Gifford il quale si basa sui coefficienti di dispersione proposti da Sutton. Ad esempio, per una dispersione puntuale continua da terra vale la seguente dipendenza funzionale:

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right) \right]$$

Con σ_y e σ_z le deviazioni standard della velocità del vento in direzione trasversale e verticale. L'aspetto fondamentale dei coefficienti di dispersione è che dipendono dalla distanza sottovento e dalla classe di stabilità metereologica, come mostrato di seguito (Tabella 8.8):

Solo per aperta campagna



Pasquill stability category	Dispersion coefficient		
	σ_y (m)	σ_z (m)	
A	$\sigma_y = 0.493x^{0.88}$	$\sigma_z = 0.087x^{1.10}$	$100 < x < 300$
B	$\sigma_y = 0.337x^{0.88}$	$\log_{10} \sigma_z = -1.67 + 0.902 \log_{10} x + 0.181 (\log_{10} x)^2$	$300 < x < 3000$
		$\sigma_z = 0.135x^{0.95}$	$100 < x < 500$
C	$\sigma_y = 0.195x^{0.90}$	$\log_{10} \sigma_z = -1.25 + 1.09 \log_{10} x + 0.0018 (\log_{10} x)^2$	$500 < x < 2 \times 10^4$
		$\sigma_z = 0.112x^{0.91}$	$100 < x < 10^5$
D	$\sigma_y = 0.128x^{0.90}$	$\sigma_z = 0.093x^{0.85}$	$100 < x < 500$
		$\log_{10} \sigma_z = -1.22 + 1.08 \log_{10} x - 0.061 (\log_{10} x)^2$	$500 < x < 10^5$
E	$\sigma_y = 0.091x^{0.91}$	$\sigma_z = 0.082x^{0.82}$	$100 < x < 500$
		$\log_{10} \sigma_z = -1.19 + 1.04 \log_{10} x - 0.070 (\log_{10} x)^2$	$500 < x < 10^5$
F	$\sigma_y = 0.067x^{0.90}$	$\sigma_z = 0.057x^{0.80}$	$100 < x < 500$
		$\log_{10} \sigma_z = -1.91 + 1.37 \log_{10} x - 0.119 (\log_{10} x)^2$	$500 < x < 10^5$

Tratto da Lees, 1996

Tabella 8.8 Deviazioni standard della velocità del vento in direzione trasversale e verticale in funzione della distanza e della classe di stabilità metereologica

$$\sigma_y = 0,493 \cdot x^{0,88}$$

$$\sigma_z = 0,087 \cdot x^{1,1}$$

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{\pi \cdot 0,493 x^{0,88} \cdot 0,087 \cdot x^{1,1} \cdot u} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y^2}{(0,493 x^{0,88})^2} + \frac{z^2}{(0,087 \cdot x^{1,1})^2} \right) \right]$$

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{0,135 \cdot x^{1,98} \cdot u} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y^2}{(0,243 \cdot x^{1,76})} + \frac{z^2}{(0,0076 \cdot x^{2,2})} \right) \right]$$

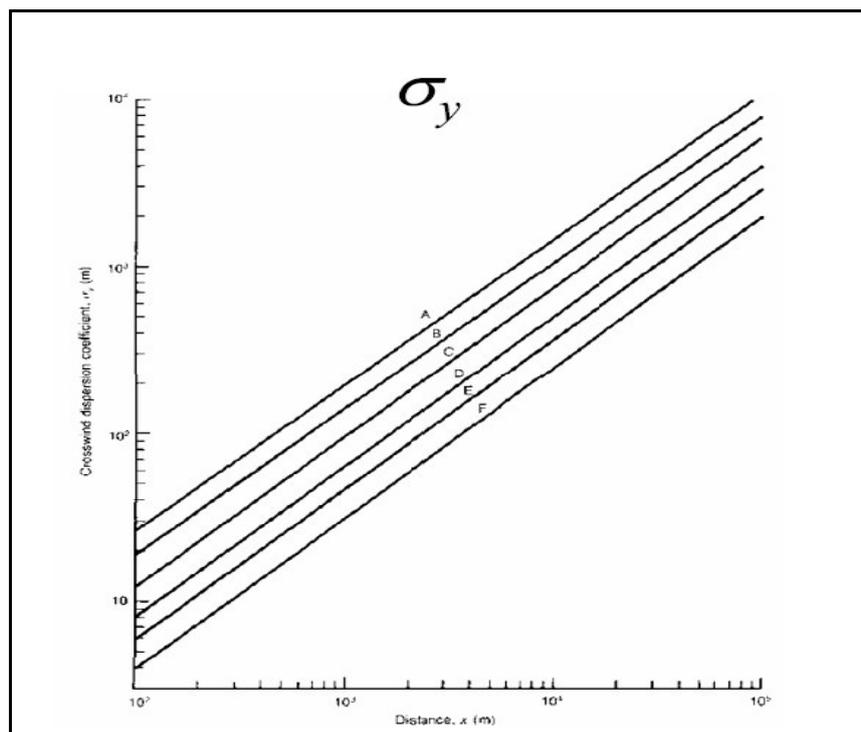


Figura 8.13 Coefficiente di dispersione trasversale in funzione della distanza e della classe di stabilità meteorologica

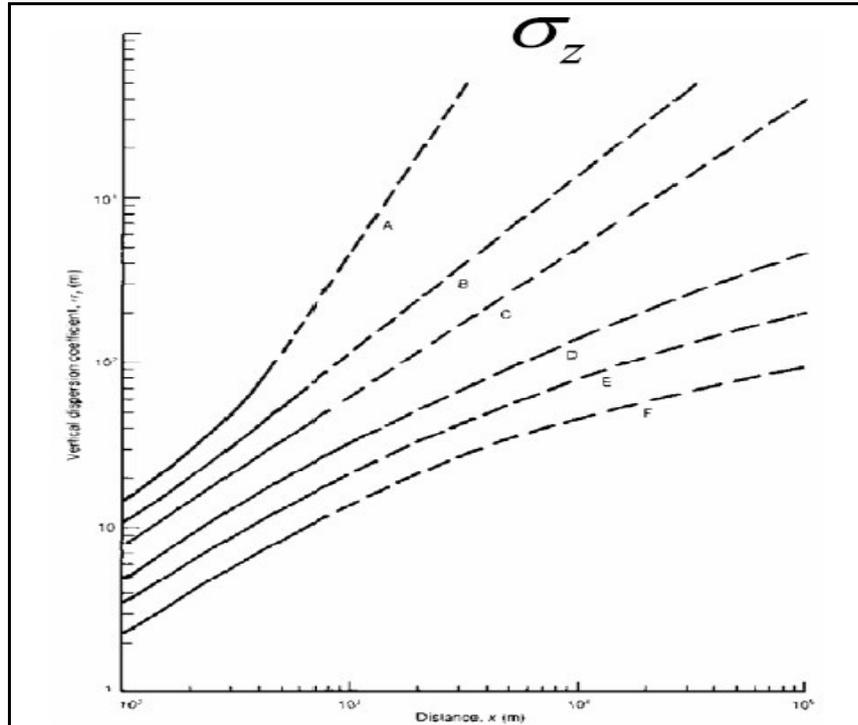


Figura 8.14 Coefficiente di dispersione verticale in funzione della distanza e della classe di stabilità meteorologica

Volendo riportare il discorso fatto ad una ipotetica rottura di una tubazione o altra apparecchiatura dell'impianto Joule, ed ipotizzando uno sversamento continuo di tutta la portata gassosa si ottengono i seguenti valori caratteristici di σ_y , σ_z e C/C_0 . Vi è da dire che la portata ipotizzata in tale discorso è stata moltiplicata di un fattore di sicurezza pari a 2.

La figura che segue (Figura 8.15) è relativa alla distanza di decadimento della concentrazione di syngas in funzione della distanza dalla stessa fonte di emissione.

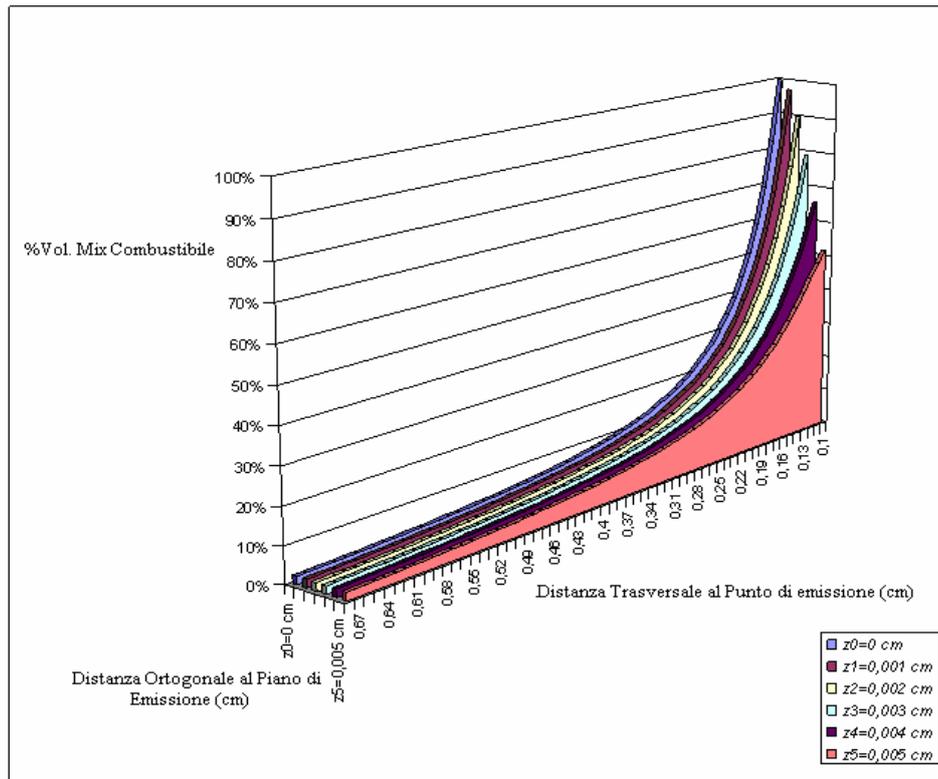


Figura 8.15 Distanza di decadimento della concentrazione di syngas in funzione della distanza dalla stessa fonte di emissione

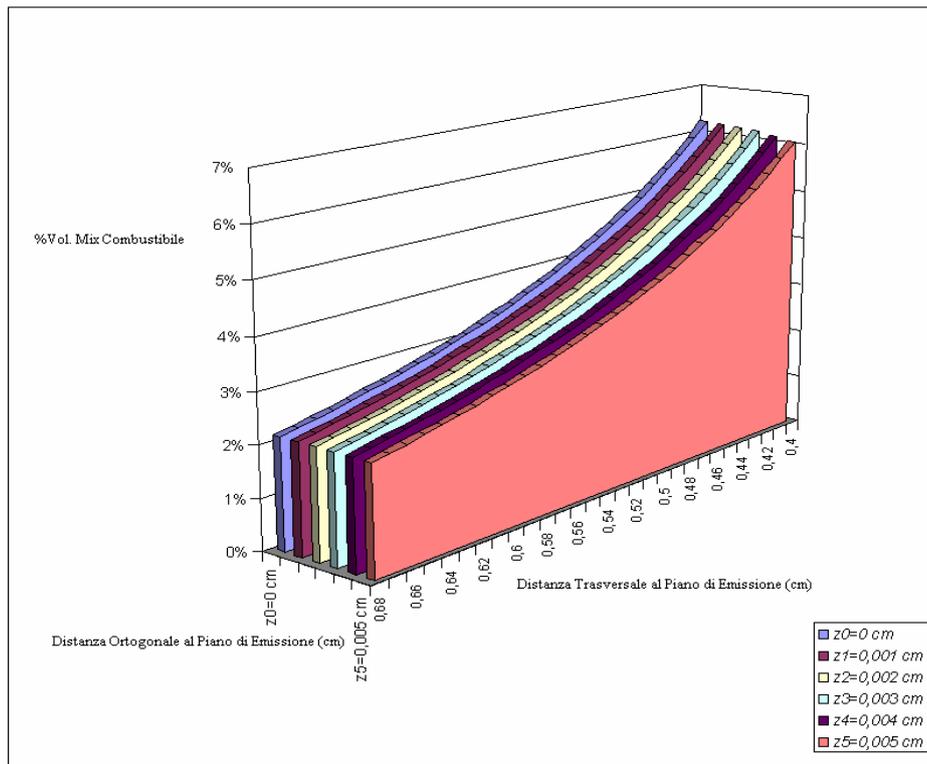


Figura 8.16 Concentrazione del syngas in funzione della distanza dalla sorgente ($t=0$)

La Figura 8.16 mostra, a $t=0$, come varia la concentrazione del syngas in funzione della distanza dalla sorgente. In effetti si sarebbero dovuto considerare l'effetto temporale. L'effetto complessivo sarebbe dato da n-curve del tipo decay in funzione del tempo ad ascissa fissata, anche se in prossimità della sorgente la curva limite superiore sarebbe ad ogni modo quella.

Infine, la Figura 8.17 mostra la rappresentazione 3D del piazzale in cui si trova l'accoppiamento impianto Joule-cellula a combustibile con indicazione dei volumi di rischio (sfere in rosso).



Figura 8.17 Rappresentazione 3D del piazzale con indicazione dei volumi di rischio

CAPITOLO 9

Analisi tecnico-economica per l'integrazione dell'impianto di gassificazione con la cella a combustibile a carbonati fusi da 125kWe

L'integrazione tra la gassificazione delle biomasse con l'impianto a celle a combustibile a carbonati fusi rappresenta in teoria una soluzione efficace per la produzione decentrata di energia elettrica e calore in assetto cogenerativo. Il progetto di ricerca prevede l'accoppiamento diretto di un impianto pilota di gassificazione a biomassa con una cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC)

avente potenza elettrica di 125 kW sita nel Centro Ricerche ENEA Trisaia.

La cella a combustibile, prodotta dalla Ansaldo Fuel Cell e funzionante alla pressione di 3,5 bar, sarà poi combinata con una turbina a gas al fine di creare un processo ad elevata efficienza che abbia una significativa valenza per la sua applicazione su scala industriale.

La combinazione della gassificazione di biomasse con le celle a combustibile a carbonati fusi accoppiato ad una TG consente di avere una tecnologia efficace per la generazione di energia elettrica e calore (CHP). I calcoli teorici mostrano (capitolo 3) un aumento significativo del rendimento di conversione globale in energia elettrica rispetto ai sistemi tradizionali ed inoltre va aggiunto il notevole vantaggio per l'ambiente legato alle riduzioni nelle emissioni di gas a effetto serra per kWh prodotto. Gli studi precedenti in questo campo sono principalmente volti all'analisi di aspetti teorici [22], inoltre, le diverse sperimentazioni condotte in questo campo sono solo relative ad impianti da laboratorio [23]. L'analisi dello stato dell'arte conferma pertanto che la combinazione delle due tecnologie, la gassificazione della biomassa ed i carbonati fusi applicati alle celle a combustibile sono entrambi ancora in fase di sviluppo, pertanto, tale argomento può essere considerato oggi come

una sperimentazione innovativa.

Al Centro Ricerche ENEA di Trisaia è in corso un progetto finanziato dal ministero dello sviluppo economico, nell'ambito dell'accordo di programma 2009-2011, per l'accoppiamento diretto di un impianto pilota di gassificazione delle biomasse con una cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC).

Attualmente, il sistema MCFC è quasi pronto per essere eseguito in modalità stand-alone. In questa condizione, il flusso di alimentazione anodica sarà ottenuto attraverso una miscela di gas tecnici simulati aventi composizione tipica di quelle in uscita dal gassificatore alimentato con biomassa e vapore.

Il lavoro di ricerca effettuato da ENEA sull'integrazione di gassificazione della biomassa e MCFC è principalmente incentrata sui seguenti argomenti:

- L'indagine della qualità del syngas da gassificazione di biomassa e le connesse esigenze di pulizia, in maniera tale da poter utilizzare questo gas come alimentazione anodica per le celle a combustibile;
- La valutazione delle prestazioni dell'impianto integrato alimentato dal syngas da gassificazione invece che idrogeno puro;
- L'identificazione dei dispositivi ausiliari necessarie per la combinazione di un gassificatore ad un MCFC

e la possibile ottimizzazione e semplificazione del sistema integrato;

- L'analisi della redditività economica e la relative prospettive commerciali della tecnologia proposta, considerando le ottimizzazioni e gli sviluppi realizzabili a breve termine.

Lo sviluppo del modello matematico elaborato per l'impianto integrato ha consentito la stima della efficienza complessiva della conversione da biomassa in energia elettrica ed inoltre, basandosi sulla pratica acquisita nella installazione di un impianto pilota, ha consentito di effettuare una preliminare stima dei costi d'impianto.

E 'da notare che le celle a combustibile ad ossido solido (SOFC) sono considerate dalla maggioranza degli esperti come la tecnologia più adatta per l'accoppiamento agli impianti di gassificazione della biomassa. Questo valutazione è basata sulla sua flessibilità di carburante, che permette la conversione del monossido di carbonio e del metano in aggiunta a idrogeno, inoltre le SOFC presentano una tolleranza maggiore nei confronti degli agenti acidi, grazie all'utilizzo dell'elettrolita solido e il potenziale rendimento superiore correlato alla temperatura di funzionamento più alta.

In effetti, accoppiamento di gassificazione della biomassa e SOFC è essenzialmente studiato, a livello sperimentale, solo su un impianti di piccola scala [24]. D'altra parte, la temperatura di funzionamento più elevata, che vanno dal 750-1000 °C è il principale svantaggio rispetto alla MCFC, che è ancora più affidabile e economico, inoltre, la MCFC ha raggiunto un elevato grado di maturità commerciale. In conclusione, le SOFC mostrano un potenziale maggiore in vista della possibile sviluppi realizzabili nel prossimo futuro, ma attualmente MCFC appare ancora come una tecnologia più adatta per un impianto pilota. Tuttavia, i risultati ottenuti dalla valutazione tecnico-economica del sistema integrato gassificazione e di sistema MCFC possono offrire utili indicazioni al fine di valutare l'alternativa combinazione anche con una SOFC.

9.1 Piattaforma Tecnologica di Gassificazione ENEA

Allo stato attuale nel Centro di Ricerche ENEA Trisaia è presente una piattaforma tecnologica con diversi impianti a scala pilota avente diverse tecnologie. In particolare:

- Due gassificatori a letto fisso downdraft con una potenza termica da 120 e 300 kW, rispettivamente, con depurazione dei gas convenzionali, costituito da elementi di filtraggio, combinati ad un motore a combustione interna (ICE);
- Un doppio letto fluido ricircolante con una potenza termica di carburante di 500 kW, con sezione di depurazione dei gas caldi, attraverso un reattore adsorbente e una unità di filtrazione (ciclone e filtro a candele ceramiche), e sistemi convenzionali di depurazione del gas a freddo;
- Letto fisso updraft Aria / vapore soffiato, con una potenza di 150 kW, filtri coalescenza e impianto di lavaggio bio-diesel;
- Gassificatore a letto fluido con interconnessione a doppia camera interno ossigeno/vapore con una

potenza termica di 1,3 MW, con catalizzatore candele in ceramica situato all'interno del gassificatore.

Di seguito si riporta il rendering dello stato attuale della piattaforma ENEA Trisaia:

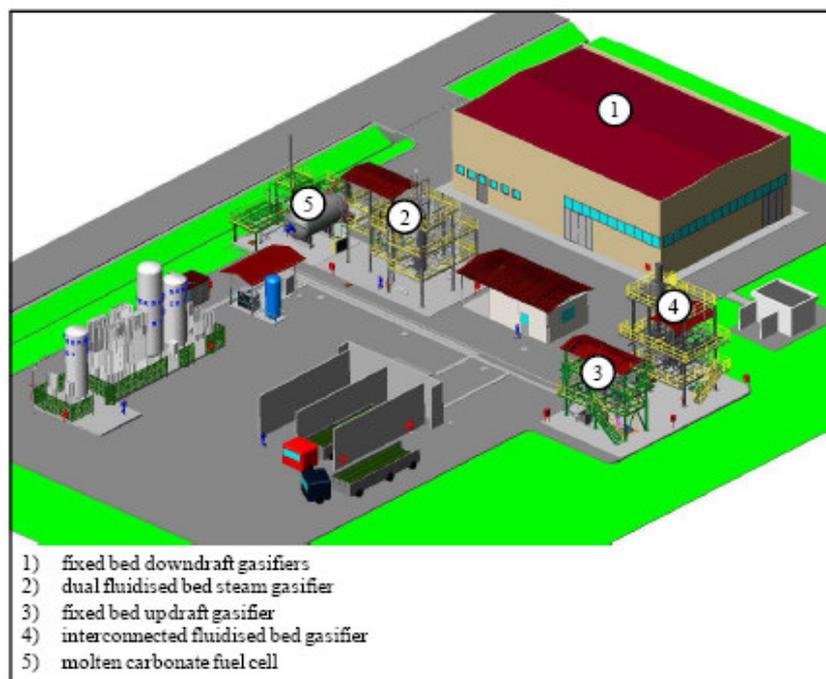


Figura 9.1 Rendering della Piattaforma Tecnologica presente in ENEA Trisaia

L'ultimo sistema, che ora è in fase di completamento, mette in funzione di un processo di gassificazione già brevettato da ENEA e Università degli Studi di L'Aquila, inoltre l'impianto MCFC da testare con il syngas prodotto da impianti pilota è in fase di completamento.

Il gassificatore a doppio letto fluido si basa su il FICFB (letto fluido internamente circolante), precedentemente sviluppata dalla TUV di Vienna (Technology University of Vienna) [25], questo processo è considerato commerciale, ed è stato testato a partire dal 2002 con l'impianto da 8 MW termici Güssing che ha ormai raggiunto un livello di utilizzo del 80%.

Inoltre, essendo il gas prodotto è particolarmente ricco di idrogeno, quindi adatto ad essere utilizzato come combustibile per una MCFC. Per questi motivi, tra i diversi sistemi di gassificazione disponibile presso il Centro Ricerche di Trisaia, il doppio gassificatore a letto fluido ricircolante è stato selezionato al fine di essere direttamente accoppiato ad una MCFC.

Di seguito si mostra l'impianto da 500kWth denominato Joule, presente nel C.R. ENEA Trisaia:



Figura 9.2 Foto dell'impianto a doppio letto fluido ricircolante denominato "Joule" da 500kWth
I risultati sperimentali effettuati sull'impianto mostrano che la qualità del gas prodotto è paragonabile a quello ottenuto su scala industriale con l'impianto di gassificazione a Güssing [26].

9.2 Cella a Combustibile a Carbonati Fusi presente in ENEA

Il sistema MCFC è fornito da Ansaldo Fuel Cells (AFCo), una società che fa parte del del gruppo Ansaldo. La capacità elettrica è di 125 kW, ed il funzionamento della stessa avviene a temperatura e pressione sono 650 °C e 3,5 bar, rispettivamente. L'alta temperatura di lavoro è necessaria per mantenere l'elettrolita, che è un carbonato alcalino, allo stato liquido; il flusso anodico viene inviato alla tempieatura di circa 200°C all'interno dello stack di celle a combustibile a carbonati fusi contenuto nel vessel orizzontale, mentre il flusso catodico può essere utilizzato a regime a temperatura ambiente [27]. In effetti, il flusso catodico viene riscaldato fino alla temperatura di funzionamento grazie allo scambio termico che avviene all'interno stesso del vessel a causa del calore prodotto nel combustore catalitico che brucia gli esausti anodici.

L' alta temperatura dei gas di scarico che lasciando il bruciatore sono inoltre utilizzati per il riscaldamento fino alla temperatura di lavoro il flusso in entrata anodica, attraverso uno scambiatore di calore situato all'interno del vessel ed un ventilatore interno che consente il ricircolo del flusso catodico, al fine di ridurre al minimo il fabbisogno energetico correlato.

Di seguito si riporta lo stato attuale dell'impianto per la produzione di energia elettrica da 125kW alimentato da syngas prodotto dalla gassificazione della biomassa:



Figura 9.3 Stato attuale dell'impianto di gassificazione accoppiato all'impianto a celle a combustibile a carbonati fusi

Come è possibile visualizzare dalla figura 9.3, il funzionamento del MCFC richiede diversi dispositivi ausiliari oltre ai componenti che si trovano all'interno del vessel ed ai riscaldatori anodico e catodico. Tuttavia, l'onere maggiore è rappresentato dalla stazione di stoccaggio dei gas criogenici e dell'idrogeno.

Questi gas sono essenzialmente utilizzati per condizionare la cella, pressurizzarla e portarla alla temperatura necessaria per la fusione dei carbonati, pari a circa 600°C.

Inoltre, i gas tecnici possono essere utilizzati anche per creare apposite miscele in maniera da simulare il comportamento della MCFC in diverse condizioni di alimentazione (gassificazione, digestione anaerobica, ecc.). Il primo stadio eseguito al fine di effettuare valutazioni economiche che abbiano una significativa valenza in ambito commerciale è stato di implementare il modello proposto nel capitolo precedente al fine di evidenziare le efficienze di conversione dell'impianto integrato (tenendo in conto di tutti gli ausiliari di cui ha bisogno per il funzionamento) in funzione di diverse alimentazioni e carichi applicati alla cella. I risultati sono mostrati nel grafico di figura 9.4:

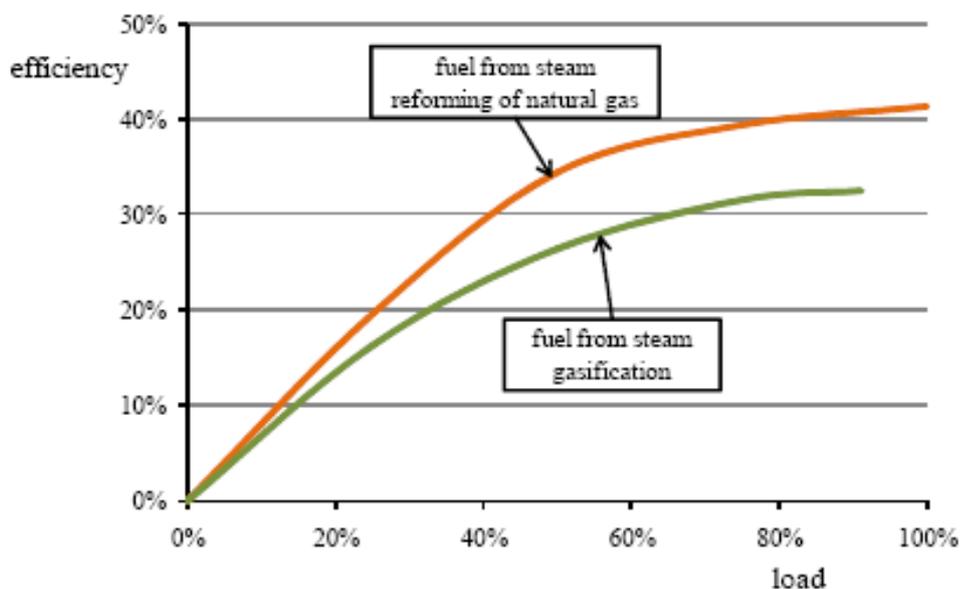


Figura 9.4 Risultati di simulazione per l'efficienza della MCFC in funzione del carico in diverse condizioni di alimentazione

La figura 9.4 mostra l'efficienza di conversione della MCFC in funzione del carico[28] per diverse alimentazioni: un syngas tipico da gassificazione a vapore e un gas ottenuto dalla steam reforming del gas naturale. E 'da notare che, nel caso di alimentazione da syngas prodotto dalla gassificazione a vapore delle biomasse, l'efficienza è di circa 0,32, nelle condizioni di massimo carico applicato alla cella. Questo risultato è dovuto alla mancanza di quota sostanziale di energia dal gas detenute dal metano e di altri idrocarburi leggeri, che non sono convertiti nella MCFC. E 'da considerare che MCFC utilizza solo idrogeno e monossido di carbonio, che in primo luogo è trasformato in H₂ attraverso la reazione di WGS(water gas shift). Pertanto, l'uso di un gas prodotto tipico gassificazione a vapore senza ulteriori trattamenti volti a ridurre il metano e altri idrocarburi con un conseguente aumento del contenuto di idrogeno non sembrano essere efficaci.

Per quanto riguarda l'influenza del carico, può essere osservato che l'efficienza MCFC non è molto sensibile alle fluttuazioni di carico nel range da 60 al 100%; d'altra parte per il gas da gassificazione il carico massimo è limitato, per la presenza di CH₄ e altri idrocarburi leggeri e alle alte concentrazione di CO nel gas combustibile, che portano ad una produzione aggiuntiva di energia termica, a causa della

esotermicità della reazione di water gas shift e dell'energia termica generata da idrocarburi leggeri combustibili all'interno del bruciatore catalitico. Chiaramente, l'aumento di calore prodotto con gli esausti della corrente anodica all'uscita dello stack comporta un notevole incremento della portata di aria (corrente catodica) da alimentare al vessel al fine di mantenere la temperatura entro i limiti operativi. Secondo i risultati del modello, un carico del 91% corrisponde alla produzione di una quantità ancora tollerabile di energia termica.

La limitazione del carico massimo è di un ulteriore svantaggio connessi all'uso del gas prodotto da gassificazione a vapore come combustibile, causato, ancora una volta, è, in larga misura, dalla frazione significativa di metano e di altri idrocarburi contenuti nel syngas.

9.3 impianto Integrato Gassificatore di Biomassa/Cella a Combustibile a Carbonati Fusi da 125kWe ENEA

Il gas prodotto dal gassificatore viene preventivamente raffreddato, pulito e deumidificato, e successivamente compresso e miscelato con vapore al fine di costituire la corrente anodica desiderata. Il raffreddamento del syngas permette di rimuovere il

contenuto d'umidità, che rappresenta circa il 50% della sua massa, riducendo così il consumo di energia alla compressione ed inoltre semplifica la pulizia generale dell'impianto operazione, essenzialmente provocando la condensazione dei tar presenti nella corrente gassosa, ancora presenti a valle dei preliminari processi di pulizia ordinari, con una conseguente riduzione dei costi.

Pollutant	Tolerance limit
Particulate	
size > 0.3 μm	100000 ppm
size > 1 μm	10 ppm
H ₂ S	0.5 ppm
HCl	10 ppm
NH ₃	10000 ppm
Tar	2000 ppm

Tabella 1 Limiti di tolleranza dei principali inquinanti per la MCFC[29]

Come è riportato nella Tabella 1, una MCFC ha stretti limiti di tolleranza per alcune sostanze inquinanti (in particolare H₂S e tar), che possono essere presenti nel gas prodotto da gassificazione della biomassa a vapore [30], tuttavia, i sistemi di pulizia a freddo permettono l'ottenimento degli obiettivi [31]. Ovviamente, un maggior grado di purezza del gas combustibile garantisce una maggior durata allo stack. In conclusione, il raffreddamento del gas comporta diversi vantaggi per il funzionamento dell'impianto integrato; l'unico inconveniente è che tale processo comporta un'ingente dispendio di energia; tuttavia, dopo la

compressione del gas, il syngas si trova in condizioni di temperatura simile a quello necessario per l'alimentazione in cella (150-160°C).

Di seguito si riporta lo schema proposto, appena descritto:

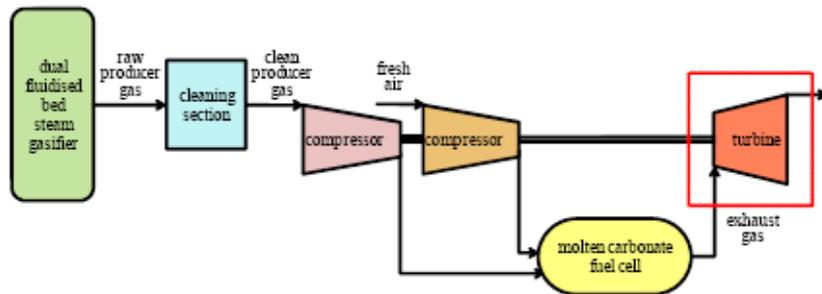


Figura 9.4 schema del processo generale gassificazione di biomassa e impianto MCFC

Come è stato riportato nel paragrafo precedente, l'efficienza di conversione delle MCFC si stima intorno al 32%, quando il combustibile è un gas tipico prodotto dalla gassificazione a vapore delle biomasse. D'altra parte, poiché la MCFC funziona in pressione, la soluzione comune per risolvere il bilancio energetico della sistema è quello di aggiungere una turbina a gas alimentata con il gas di scarico degli esausti catodici che lasciano il vessel a 3.5bar e 650°C, costituiti essenzialmente da anidride carbonica e vapore.

Questo rappresenta un sistema di approccio ibrido, in cui l'energia elettrica è generato per la maggior parte dalle MCFC e per un importo minore, ma comunque

significativa, dalla turbina a gas. In effetto, secondo le stime precedenti, l'accoppiamento MCFC-turbina a gas permette di aumentare la efficienza di conversione fino al 38% [28]. Questo valore è paragonabile a quella dei dispositivi di conversione, che sono solitamente combinati ad impianti per la gassificazione della biomassa per la produzione di energia elettrica in cogenerazione, ad esempio come un ICE.

9.4 Metodologia per la valutazione

Tecnico/Economica dell'impianto integrato

Il primo passo verso le valutazioni tecnico-economiche di un impianto integrato a celle a combustibile a carbonati fusi alimentato da syngas prodotto dalla gassificazione della biomassa è il calcolo della il suo rendimento potenziale e la definizione dei principali fattori che influenzano il suo costo. In questa sezione vengono discusse le ipotesi effettuate allo scopo di valutare l'energia totale del sistema e le prestazioni, inoltre, viene fornita una stima preliminare delle voci di costo più rilevanti.

9.4.1 Analisi energetica dell'impianto integrato

Il valore di efficienza di gassificazione chimica non influenza il confronto energetico tra un sistema integrato di

MCFC e gassificatore a biomassa con un sistema di utilizzo del syngas ad un motore a gas, tuttavia, l'efficienza chimica della gassificazione è un parametro chiave per effettuare una analisi economica complessiva del sistema integrato. Nella sezione precedente si è valutato per tale processo di gassificazione una efficienza di conversione pari al 70%[29].

La stima di efficienza di conversione è MCFC ancora una volta effettuata tramite il modello sviluppato appositamente di cui sopra , ampiamente discusso nel capitolo precedente, caratterizzato da una efficienza intorno a 32%. Questo risultato è dovuto al frazione significativa del volume di idrocarburi leggeri di più oltre il 10% sulla base secca nel gas di produttore, corrispondente a circa il 40% della sua energia chimica primaria [31]. E 'quindi necessario sfruttare questa quantità di energia anche al fine di effettuare un efficace processo di conversione tramite una MCFC.

Un miglioramento, sebbene limitato, può essere ottenuto tramite l'aggiunta di catalizzatori per la gassificazione, come ad esempio il nichel che comporta una riduzione di poco più del 30% la riduzione percentuale idrocarburi leggeri [31].

Un risultato migliore si ottiene attraverso lo steam reforming del gas prodotto. A tal fine, la soluzione ottimale

è rappresentata da un vapore esterno che agisce da agente di reforming in opportune condizioni di pressione e temperatura ed in presenza di solidi catalitici. La produzione di idrogeno mediante steam reforming da metano, utilizzando catalizzatori specifici, è stato profondamente indagati da diversi autori. Con una pressione di 1 atm e una miscela di H₂O CH₄ con rapporto uguale a 3, si riesce ad ottenere una percentuale di idrogeno nella miscela di syngas intorno al 77% Vol. [32]. La parte restante è composta da monossido di carbonio e biossido di quasi la stessa percentuale.

E' da notato che la temperatura di processo di 650 °C è realizzabile sfruttando il calore residuo in uscita dal vessel contenente lo stack di carbonati fusi.

Di seguito si riporta la tabella corrispondente ai valori tipici ottenibili in uscita da una sezione di reforming alimentata con syngas prodotto dalla gassificazione della biomassa ed la corrispettiva composizione degli esasti di cella:

Composition	Fuel gas	Exhaust gas
H ₂ (% vol.)	49.2	0.0
N ₂ (% vol.)	1.1	77.5
CO ₂ (% vol.)	19.0	10.2
CO (% vol.)	30.7	0.0
O ₂ (% vol.)	0.0	12.3

Figura 9.5 Composizione del syngas riformato e degli esausti di cella

Per i calcoli preliminari, una media composizione del gas prodotto dalla gassificazione a vapore è stata tratta da dati di letteratura [30], poi è stato ipotizzato un processo di steam reforming, con conseguente conversione del metano ed etilene in idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio, secondo le proporzioni introdotte in precedenza. La composizione risultante sulla base secca del gas è riportata nella tabella 5.4.1.1, insieme alla composizione degli esausti di cella.

È da notare che la composizione di gas combustibile ipotizzata consente il pieno sfruttamento delle potenzialità della MCFC, dal momento che la mancanza di metano riducendo la produzione di calore, evita problemi di eccessivo aumento della temperatura dello stack, limitando il carico al 91% in caso di uso diretto del produttore il gas come combustibile.

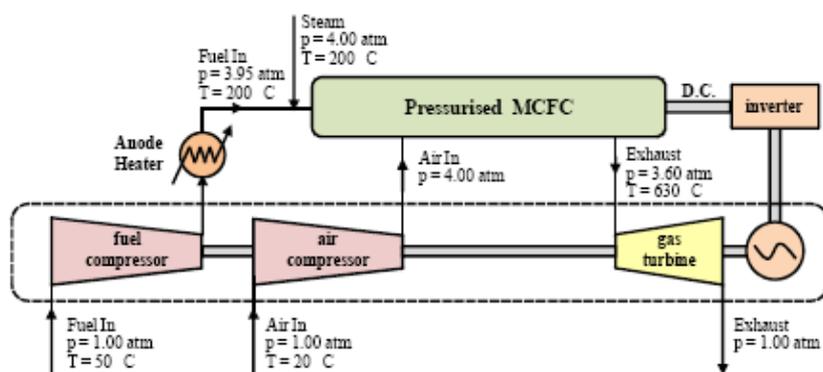


Figura 9.6 Sistema ibrido MCFC e turbina a gas a regime

Come indicato nel paragrafo precedente, un sistema ibrido MCFC-turbina a gas consente di ottenere un bilancio energetico ottimale dell'impianto per applicazioni commerciali.

Lo schema del processo è mostrato in figura 9.6 è comprensivo delle condizioni di pressioni e temperatura su ciascuna linea.

9.4.2 Analisi dei costi di gassificazione accoppiato alla MCFC

La valutazione economica per un impianto integrato di integrato gassificazione di biomassa/MCFC per la produzione di energia elettrica e calore in cogenerazione sarà effettuata con riferimento ad un impianto avente potenza complessiva di 1MW.

D'altra parte, questo valore può essere considerato come il limite superiore di una vera e propria generazione decentrata CHP. Secondo gli incentivi nazionali attualmente disponibili in Italia per la conversione della biomassa in energia, è concesso un valore di 0,28 € per kWh di energia elettrica, se la capacità dell'impianto non è superiore a 1MW, mentre per impianti a potenza maggiore è in vigore il sistema dei “Certificati Verdi”, sebbene hanno un prezzo più contenuto.

Entrambi gli incentivi sono offerti per 15 anni, successivamente l'energia elettrica potrà essere rivenduta a prezzo garantito dal GSE. Per questo motivo si assumerà una vita media dell'impianto pari a 15 anni. In tabella 9.2 vengono mostrate le voci di costo per stimare l'intero investimento.

E' è da notare che la sezione di cleaning annessa al gassificatore nel caso di utilizzo combinato ad una FC richiede dei costi superiori di circa il 20% rispetto ai convenzionali sistemi di gassificazione per la produzione di energia elettrica in assetto cogenerativo. Inoltre nel caso di utilizzo con FC sono richiesti maggiori dispositivi ausiliari e certamente più energivori e più complessi, come lo stoccaggio dei gas, vaporizzazione e sistema di miscelazione, riscaldamento anodo e catodo di pre-riscaldamento, bruciatore catalitico, scambiatori di calore, soffiante di ricircolo, ecc, in modo da convalidare il relativo costo attribuito a questa voce. Allo stesso modo le opere di ingegneria civile costituiscono un elemento importante, compresa la preparazione degli impianti del sito, costruzione, impianti esterni, le infrastrutture, l'assemblaggio e tubazioni.

Cost item	Value
Gasifier and gas cleaning (€/kW thermal)	800
MCFC (€/kW electrical)	2200
Gas turbine and compressors (€/kW electrical)	1200
Auxiliaries (€/kW electrical)	1000
Civil engineering works (€/kW electrical)	500
Plant design (% investment cost)	5

Tabella 9.2 Sistema ibrido MCFC e turbina a gas a regime

La tabella 9.2 mostra i valori di altri parametri necessario per effettuare le valutazioni economiche come il tempo di funzionamento annuo, il tasso di interesse etc.

Per quanto riguarda il costo del personale, è da osservare che, al fine di assicurare tre turni continui ai lavoratori saranno necessari 13 membri del personale.

Inoltre, un costo annuo per il funzionamento e manutenzione (O&M) pari al 5% del costo totale dell'investimento è una ipotesi piuttosto conservativa.

Cost item	Value
Plant availability (hours/year)	8000
Interest rate (%)	4.8
Staff requirements (continuous shift work)	3
Staff specific cost (€/year)	60000
O&M cost (% investment cost/year)	5
Stack life (year)	5

Tabella 9.3 Valori di altri parametri necessari per la valutazione economica del sistema

Per raggiungere la piena applicazione della MCFC su scala commerciale è richiesto un tempo di vita di 40.000h come obiettivo minimo[23].

9.5 Risultati e discussioni

I risultati riportati nei paragrafi precedenti mostrano che la MCFC alimentata da syngas da gassificazione delle biomasse forniscono una efficienza di conversione di 0,39 in condizione di funzionamento a pieno carico. Questo valore è paragonabile a quella di un avanzato motore a combustione alimentato a syngas (ICE) e, di conseguenza, non convalida il più elevato livello di complessità ed il costo associato ad una MCFC.

Basandosi sullo schema illustrato in figura 9.7 e dei relativi dati di processo, e considerando sia l'energia consumata dalla compressione dei gas freschi(aria e syngas) si ottengono i risultati di tabella 9.4:

System component	Specific power production
Gas turbine (kW per kg/h)	+0.66
Fresh air compressor (kW per kg/h)	-0.35
Fuel gas compressor (kW per kg/h)	-0.057
Full system (kW per kg/h)	+0.25

Tabella 9.4 turbine e compressori sistema energetico equilibrio per kg/h di gas combustibile secco

Si può osservare che l'utilizzo della turbina a gas aggiunge 0,66 kW/kg/h di combustibile a gas l'impianto di produzione elettrica. Tale quantitativo permette di soddisfare i consumi di energia da entrambi i compressori con una rete energia produzione elettrica di 0,25 kW/kg/h di syngas su base secca.

Il sistema completo costituito dalla turbina a gas per l'espansione dei gas esausti della cella direttamente calettato ad albero al compressore che provvede alla compressione del syngas.

In questa configurazione e considerando la gassificazione con agenti catalitici ad esempio a base di nichel, quindi con una efficienza associata al processo di gassificazione superiore al 70% si riesce ad ottenere una efficienza di conversione globale pari al 47%. E 'da notare che la compressione sia del gas combustibile che dell'aria fresca è necessario al funzionamento in pressione della MCFC, anche in una configurazione stand-alone.

In questo caso ne risulta un rendimento di solo 0,26, così dimostrando ancora una volta la mancanza di interesse commerciale per questa soluzione. Inoltre, la compressione del gas combustibile ha un impatto limitato sulla efficienza

del sistema complessivo, il suo consumo risulta pari a circa il 2% dell'energia totale utilizzabile.

Questo risultato conferma che la necessità della compressione del gas combustibile è un problema

sia tecnico che economico, piuttosto che un problema per il bilancio energetico dell'impianto.

Questi valori forniscono dati essenziali per la valutazione preliminare dei costi.

E' ora possibile calcolare il costo totale di investimento specifico che, sulla base di quanto evidenziato risulta pari a

6.250 € per kW di potenza elettrica.

Nell'indagine sarà valutata la variazione del periodo di ammortamento e sia del valore attuale netto dell'investimento, in funzione del costo della biomassa da 20 a 100 € per tonnellata.

Il contenuto di umidità nella biomassa e LHV si presume pari al 15% e 16 MJ/kg risulta essere il potere calorifico del syngas ottenuto dalla gassificazione di biomassa.

Per quanto riguarda il valore di energia termica è considerato una gamma 0-0,03 €/kWh.

Il primo scenario corrisponde alla mancanza di utenti finali per il consumo di energia termica in uscita dalla turbina a gas, mentre la seconda è riferita ad una persistente domanda di calore per tutto l'anno.

Situazioni intermedie possono essere applicate al caso di esigenze stagionali.

La produzione di energia termica è assunta pari a 1,5 MW, corrispondente al recupero del 75% dell'energia chimica non convertita.

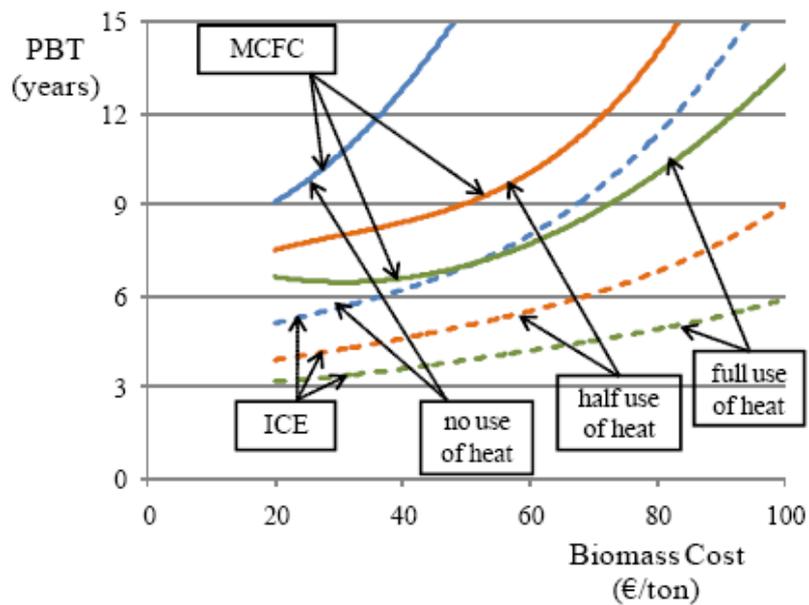


Figura 9.7 Tempo di ritorno dell'investimento in funzione costi di approvvigionamento della biomassa in diversi scenari di utilizzazione dell'energia termica prodotta

Nella figura 9.7 il periodo di recupero dell'investimento è rappresentata come una funzione del costo della biomassa.

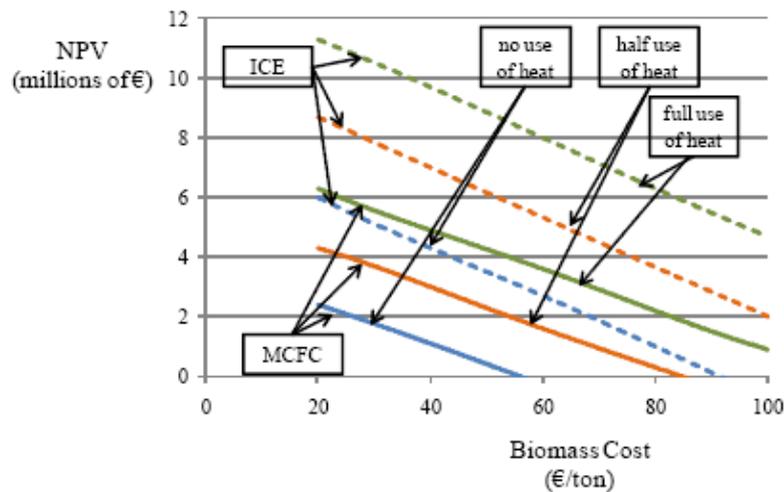


Figura 9.8 Valore attuale netto dell'investimento come funzione dei costi di approvvigionamento della biomassa sotto diversi scenari di utilizzo dell'energia termica prodotta

La figura 9.8 mostra il valore attuale netto dell'investimento in funzione del costo di approvvigionamento della biomassa. Da tale figura è possibile osservare che la MCFC ha un potenziale interesse se almeno vi è un utilizzo del calore per almeno 6 mesi l'anno e se il costo della biomassa risulta nettamente inferiore a 50 €/ton (max 15-20 €/ton a seconda delle stagioni).

Nelle migliori condizioni si è calcolato un periodo di recupero poco più di 6 anni e un NPV di 6,3 milioni di €.

E 'quindi interessante effettuare un confronto con un sistema di gassificazione convenzionale per la cogenerazione sotto ipotesi analoghe. Il gassificatore è in questo caso abbinato ad un gas ICE.

A tal fine, il costo specifico del motore è assunto pari a 1000 €/kW elettrico, mentre il costo del gassificatore è assunto comune a differenza della sezione di cleaning.

I componenti ausiliari e le opere di ingegneria civile sono ridotti da 300 e 200 €/kW elettrico, rispettivamente. Infine, si considera l'efficienza globale per la conversione di biomassa in energia elettrica del 25% mentre la disponibilità di funzionamento risulta essere di circa 7500 ore all'anno, corrispondenti all'affidabilità tipica ICE.

I risultati comparativi sono mostrati nei grafici di figura 9.7 e 9.8 e mostrano che l'utilizzo della cella a combustibile a carbonati fusi ha sempre dei tempi di ritorno dell'investimento più elevati rispetto al motore a combustione interna alimentato a syngas e di conseguenza anche il Net present Value risulta essere più alto, anche se l'utilizzo della cella a combustibile presenta comunque un investimento in attivo e ha dei benefici ambientali non paragonabili ad altri dispositivi per la produzione di energia elettrica distribuita.

CAPITOLO 10

Conclusioni

La gassificazione delle biomasse rappresenta una valida strada per la produzione di gas combustibile a basso impatto ambientale, ciononostante in Italia stenta ancora a divenire tecnologia leader per la conversione termochimica delle biomasse.

Pur essendo presenti su territorio nazionale un potenziale energetico in termini di biomasse pari a circa 10MTep, i grandi impianti presenti sul territorio difficilmente utilizzano tali risorse energetiche anche perché spesso risulta molto più conveniente importare la biomassa rispetto a creare un circolo virtuoso di imprenditori-fornitori di

materia prima locale che confluiscono nel mercato di produzione dell'energia elettrica da biomasse.

Al 2010 risultavano installati complessivamente 419 impianti a biomasse, maggiormente concentrati nel nord Italia, anche se i pochi impianti presenti nelle regioni meridionali sono comunque dotati di grosse capacità produttive. Gli impianti di gassificazione per la produzione di energia elettrica in esercizio in Italia a fine 2009 rappresentavano globalmente un potenza totale non superiore a 10MWe, di taglia compresa tra 250-1000kWe, tuttavia nel corso del 2010 alcuni nuovi impianti sono entrati in funzione e le richieste di qualifica IAFR che sono arrivate al GSE hanno riguardato altri 20 impianti in fase di realizzazione per una potenza elettrica complessiva di poco superiore ai 20MWe.

La produzione dell'idrogeno dalle biomasse tramite gassificazione possiede notevoli possibilità di sviluppo tra i processi che utilizzano fonti rinnovabili di energia (National Renewable Energy Laboratory). Un importante vantaggio ambientale dell'utilizzo delle biomasse come fonte di idrogeno è che il biossido di carbonio, una delle principali emissioni responsabili dei cambiamenti climatici, emesso nella conversione delle biomasse, non contribuisce ad aumentare la quantità totale di gas nell'atmosfera. Il biossido di carbonio è consumato dalle biomasse durante la

crescita e solo la stessa quantità viene restituita all'aria durante il processo di conversione. Purtroppo, però, il contenuto d'idrogeno è solo del 6%-6,5%, rispetto al 25% del gas naturale, per questa ragione i costi sono ancora molto elevati e ciò non consente a questi sistemi di essere competitivi con altre tecnologie come, per esempio, il reforming del metano. Di gran lunga, i maggiori costi operativi per questa tecnologia sono legati alla materia da impiegare e quindi sono particolarmente alti per processi che utilizzano biomasse costituite da materiali specifici mentre possono scendere nel caso si impieghino biomasse da rifiuti.

La gassificazione ha indubbiamente il pregio di avere in uscita un vettore energetico gassoso che quindi garantisce una maggiore facilità di trasporto e distribuzione, ma soprattutto un elevato rendimento di combustione, anche per potenze medio-piccole, ed emissioni più contenute durante il processo di conversione. A fronte di questi vantaggi, senz'altro interessanti, appare però limitata dalle ore di funzionamento, nettamente inferiori(60%) rispetto alle tecnologie per la produzione di energia elettrica da oli vegetali o rispetto alla combustione tradizionale(90%). Tale tecnologia risente significativamente, delle variazioni di carico sia in termini di alimentazione al processo che soprattutto per la disomogeneità delle differenti tipologie di

biomasse. Allo stato attuale si stanno mettendo a punto processi di pretrattamento atti ad eliminare le problematiche connesse con la le variazioni di carico dando dei risultati senz'altro migliori in termini di gestione del processo di gassificazione, sebbene gli stessi risultano fortemente energivori.

Il presente lavoro di tesi è svolto all'interno del CR ENEA Trisaia, che da anni opera nel campo della valorizzazione energetica delle biomasse e dei processi termochimici ed è dotata di una piattaforma sperimentale con diverse tecnologie per la gassificazione delle biomasse e di facility per la produzione di energia elettrica, tra cui, quella certamente più promettente risulta la FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) e la cella a combustibile a carbonati fusi MCFC, oggetti della presente tesi di dottorato.

La tecnologia a doppio letto fluido ricircolante ha la peculiarità di sopperire a quelli che sono i problemi legati allo scarso contenuto entalpico del syngas prodotto attraverso altre tecnologie, difatti con questo processo sia ha una netta separazione tra la camera di combustione e quella di gassificazione con evidente guadagno in termini di potere calorifico del syngas che non sarà ossidato nella stessa camera di gassificazione, necessaria per l'autosostentamento del processo, inoltre la fluidizzazione

della biomassa ed il ricircolo della sabbia tra due zone a differenti temperature implica una minore formazione di tar rispetto alle tecnologie convenzionali, attualmente disponibili sul mercato.

Il controllo della pulizia del syngas appare piuttosto oneroso specie nei casi in cui le facility per la produzione di energia elettrica sono più delicate come nel caso delle celle a combustibile (sia esse MCFC che SOFC) che delle microturbine a gas. Il costo di investimento, anche a causa di queste complessità, è quindi ancora decisamente elevato, nella misura di 3-5 Meuro/MWe a seconda della tecnologia utilizzata, dai letti fissi più economici, a quelli più costosi, i letti fluidi, utilizzando tecnologie di conversione del syngas in energia elettrica tradizionali ed a bassa efficienza come i motori a combustione interna, per arrivare fino a 7 Meuro/MWe nel caso delle MCFC.

Le MCFC come facility per la produzione di energia elettrica alimentate da syngas presentano grandi potenziali legate alla maggiore flessibilità nell'uso dei combustibili, con possibilità di essere alimentate direttamente con metano o gas prodotti dalla gassificazione di carbone (syngas) e biomasse (biogas) o distillati leggeri senza stadio di riforma esterna del combustibile; alla possibilità di avere bassissimo impatto ambientale (NO_x praticamente assenti), con la sola produzione di CO₂ ed acqua negli esausti catodici;

possibilità di cogenerare a temperature di interesse industriale; elevati rendimenti di conversione che non sono condizionati da cicli termodinamici ed alla silenziosità dell'impianto. Inoltre, un motivo di forte interesse legato all'utilizzo delle MCFC risiede nel fatto che può essere utilizzata come sequestratore della CO₂, divenendo in questo modo non solo una tecnologia ad emissione zero di CO₂, ma addirittura, potendola sequestrare, ad emissione negativa in anidride carbonica. In generale, la migliore applicazione delle tecniche di separazione convenzionali (lavaggio con solventi chimici, adsorbimento su solidi, membrane e criogenia) si ha in processi di cattura pre-combustione nei quali gli effluenti gassosi sono mediamente ricchi in CO₂ (15-40 %). Processi di cattura da gas combustibili (ovvero cattura post-combustione secondo la terminologia in uso) vengono studiati soprattutto per applicazioni in centrali termoelettriche dove però la bassa concentrazione di CO₂ nei gas combustibili (3-15 %) implica il trattamento di grandi volumi di gas e proibitivi consumi energetici rendendo molto costosa la separazione. Un gas combustibile, se non eccessivamente diluito in CO₂ (cioè non inferiore al 30%), al contrario rappresenta una composizione molto prossima a quella di una tipica cella MCFC che in tale motivo trova il suo vero punto di forza ovvero nel fatto di presentarsi come una delle poche soluzioni possibili per la cattura da gas diluiti a costi possibilmente meno proibitivi. In tale direzione, la tecnologia MCFC permetterebbe la

realizzazione di quello che viene spesso denominato un sistema “attivo” di cattura intendendo significare con questo termine il fatto che il processo separativo della CO₂ avviene in condizioni di normale funzionamento della cella a combustibile ovvero contemporaneamente alla produzione di energia elettrica. Un siffatto sistema attivo permette in definitiva di concepire una strategia di riduzione delle emissioni attraverso un incremento della potenza elettrica installata.

I risultati riportati nei capitoli precedenti mostrano che la MCFC pur non avendo limiti di efficienza legati ai cicli termochimici, a causa dei fenomeni di polarizzazione difficilmente si riscontano valori superiori al 50% ed i costi appaiono nettamente superiori a quelli dei tradizionali dispositivi di conversione, inoltre, alimentata da syngas da gassificazione delle biomasse, fornisce una efficienza di conversione di circa il 40% in condizione di funzionamento a pieno carico. Questo valore è leggermente superiore a quella di un avanzato motore a combustione alimentato a syngas (ICE) e, di conseguenza, non convalida il più elevato livello di complessità ed il costo associato ad una MCFC che invece diventerà senz'altro interessante quando i costi della tecnologia saranno ridotti e quando si saranno superati i problemi legati alle efficienze di cella che attualmente ne limitano lo sviluppo in ambito commerciale.

Bibliografia

- 1 GSE (Gestore Servizi Elettrici), *Impianti a fonti rinnovabili. Immagini e dati informativi*, (2009);
- 2 Masera O. et al. 2006 – WISDOM: a GIS-based supply demand mapping tool for woodfuel management. *Biomass and Bioenergy*, 30 (2006): 618- 637;
- 3 Wade A. Amos, *Analysis of two biomass Gasification-Fuell Cell Scenarios for Small-Scale Power Generation*, National Renewable Energy Laboratory of U.S. Department of Energy Cole Boulevard Golden, Colorado, Novembre 1998;
- 4 D. R. McIlveen-Wright, B. C. Williams, J. T. McMullan, *Wood Gasification Integrated with Fuel Cells*, *Renewable Energy*, Vol. 19, (2000) 223-228;
- 5 H. Hofbauer, G. Veronik, T. Fleck, R. Rauch, *The FICFB gasification process*, *Proceedings of the International Conference Developments in Thermochemical Biomass conversion Vol.2*, Banff, Alberta, Canada, (1996) 1016-1025;
- 6 H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, R. Koch, C. Aichernig, *Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story*, *Proceedings of Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Strasbourg, France, (2002);
- 7 A. Rossetti, M. Scagliotti, C. Valli, A. Giannotti, R. Bertone, *Molten Carbonate Fuel Cells Research Capabilities*, *Proceedings of International*

Symposium on Diagnostic Tools for Fuel Cell Technologies, Trondheim, Norway, (2009);

- 8 Motola V. et al., Censimento potenziale energetico biomasse, metodo indagine, atlante Biomasse su WEB-GIS, Ed. ENEA (2009);
- 9 AIGR, Potenzialità energetica da biomasse nelle Regioni italiane. Rapporto conclusivo., Contratto AIGR-ENEA del 3 Dicembre 1992 (1994);
- 10 Corona P., Giuliarelli D., Lamonaca A., Mattioli W., Tonti D., Chirici G., Marchetti M., *Confronto sperimentale tra superfici a ceduo tagliate a raso osservate mediante immagini satellitari ad alta risoluzione e tagliate riscontrate amministrativamente*, Forest@ 4 (2007) (3): 324-332;
- 11 Masera R., Drigo R., Trossero M.A., FAO, Woodfuels Integrated Supply/Demand Overview Mapping – WISDOM. <http://www.fao.org/DOCREP/005/Y4719E/Y4719E00.HTM> (2003);
- 12 Drigo R., Chirici G., Lasserre B., Marchetti M., Analisi su base geografica della domanda e dell'offerta di combustibili legnosi in Italia. L'Italia Forestale e Montana, (2007) 62: 303-324;
- 13 ITABIA (Italian Biomass Association), *I traguardi della bioenergia in Italia*, (2008);
- 14 Riva G., Panvini M., Alberti M., Il concetto di biomassa, ATI, (2005);

- 15 M. Trocchi. La gassificazione di biomasse lignocellulosiche per la elettrogenazione in impianti di piccola potenzialità. Università degli studi di Roma “La Sapienza”;
- 16 Hofbauer, R. Rauch, G. Loeffler, S. Kaiser, E. Fercher, H. Tremmel, Six Years Experience with the FICFB-Gasification Process, Proceedings of 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, The Netherlands, (2002) 982-985;
- 17 Corella, J.; Toledo, J. M.; Padilla, R.; “Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a bed: which is better?”, Energy and Fuels, 2004, 18, (3), pp 713-720;
- 18 Corella, J.; Orio, A.; Aznar, M. P.; “Biomass gasification with air in fluidized bed: reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37, pp 4617-4624;
- 19 Gil, J.; Caballero, M. A.; Martín, J. A.; Aznar, M. P.; Corella, J.; “Biomass gasification with air in a fluidized bed:Effect of the in-bed use of dolomite under different operation conditions”, Industrial and Engineering Chemistry Research 1999, 38, (11), pp 4226-4235;
- 20 Held, J.; “Summary of the international seminar on gasification”, Malmö, October 2008;
- 21 Higman, C.; Van der Burgt, M.; “Gasification”, 2nd edition, Elsevier Science & Technology, 2008;

- 22 Biollaz, S.; Seemann, M.; Schildhauer, T.J.; Stucki, S.; “Methane-from-Wood: Phase 1 – Production of synthetic natural gas from wood for the utilisation as transport fuel (CNG/CMG)”, PSI, November 2005;
- 23 Biollaz, S.; “Synthetic Natural Gas (SNG) production from woody biomass”, PSI, Presented at the 2nd stakeholder plenary meeting of the European biofuels technology platform, Brussels, January 2009;
- 24 Biollaz, S.; “The SNG Technology Platform in Güssing, a status report of Bio-SNG project”, PSI, January 2009;
- 25 Boerrigter, H.; Den Uil, H.; Calis, H.P.; “Green diesel from biomass via Fischer-Tropsch synthesis: new insights in gas cleaning and process design”, Paper presented at Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Expert meeting, Strasbourg, 2002;
- 26 Morf P., Hasler P., Nussbaumer T., Mechanism and kinetics of homogeneous secondary reaction of tar from continuous pyrolysis of wood chips, Fuel 81 (2002) 843-853;
- 27 Bangala, D. N.; Abatzoglou, N.; Martin, J. P.; Chornet, E.; “Catalytic Gas Conditioning: Application to Biomass and Waste Gasification”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36, pp 4184-4192;
- 28 C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, D. Swierczynski, C. Courson, A. Kiennemann, Hydrogen-rich Gas Production with a Ni-catalyst in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier, Proceedings of 6th

International Conference on Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Victoria, Canada, (2004):

- 29 Baker, E.; Mudge, L.; Brown, M.; “Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1987, 26, pp 1335-1339;
- 30 Colomba Di Blasi. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 2931-2944;
- 31 Hofbauer, H.; “Biomass CHP-plant Güssing: a success story“, TUV, Paper presented at Pyrolysis and gasification of biomass and waste expert meeting, Strasbourg, September 2002;
- 32 Hofbauer, H.; “Biomass Steam Gasification - Industrial Experience and Future Prospects”, Presented at the international seminar on gasification”, Malmö, October 2008;
- 33 Houben, M. P.; De Lange, H. C.; Van Steenhoven, A. A.; “Tar reduction through partial combustion of fuel gas”, *Fuel*, 2005, 84, (7-8), 87-824;
- 34 Rostrup-Nielsen, J. R.; “Catalytic Steam Reforming Catalysis”, In *Catalysis Science and Technology*, volume 5, by Anderson and Boudard, Springer, Berlin, 1984;
- 35 Asadullah, M.; Miyazawa, T.; Ito, S.; Kunimori, K.; Yamada, M.; Tomishige, K.; “Novel biomass gasification method with high efficiency: catalytic gasification at low temperature”, *Green Chemistry*, 2002, 4, (4), pp 385-389;

- 36 Asadullah, M.; Ito, S.; Kunimori, K.; Yamada, M.; Tomishige, K.; “Energy efficient production of hydrogen and syngas from biomass: development of low temperature catalytic process for cellulose gasification”, *Environmental Science and Technology* 2002, 36, (20), pp 4476-4481;
- 37 Asadullah, M.; Tomishige, K.; Fujimoto, K.; “A novel catalytic process for cellulose gasification to synthesis gas”, *Catalysis Communications* 2001, 2, (2), pp 63-68;
- 38 Biollaz, S.; Seemann, M.C.; Schildhauer, T.J.; Czekaj, I.; Raimondi, F.; “RENEW Renewable fuels for advanced powertrains - Integrated Project Sustainable energy systems - Scientific report WP5.5: Thermochemical gaseous fuel production”, PSI, March 2008;
- 39 Noro M., *Celle a combustibile: tecnologia e possibilità applicative*, Dario Flaccovio Editore, Vicenza (2003);
- 40 M. Kobayashi, M. Nunokawa, Y. Tochiara, H., Akiho, A. Yamaguchi, H. Matsuda, M. Ashizawa, K. Ichikawa, M. Ootaka, H. Morita, M. Kawase, M. Yoshikawa, S. Ito, Demonstration Test Results of the Biomass Gasification Molten Carbonate Fuel Cell Power Generation Equipped with Multiple-impurity Dry Gas Purification System, Proceedings of 16th European Biomass Conference & Exhibition – From Research to Industry and Markets, Valencia, Spain, (2008) 801-805;
- 41 S. Martini, M. Kleinhapfl, H. Hofbauer, Coupling of Biomass Gasification and Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) - Technology, Proceedings of 16th

European Biomass Conference & Exhibition -
From Research to Industry and Markets,
Valencia, Spain, (2008) 863-868;

- 42 Könemann, H.W.J.; Van Paasen, S.V.B.; “OLGA tar removal technology: 4 MW commercial demonstration”, Dahlman, Paper presented at the 15th European biomass conference in Berlin, July 2007;
- 43 Pfeifer, C.; Rauch, R.; Hofbauer, H.; “In-bed catalytic tar reduction in a dual fluidized bed biomass steam gasifier”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43, (7), pp 1634-1640;
- 44 Pfeifer, C.; Hofbauer, H.; Unger, C.; Schulzke, T.; Ising, M.; “Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasification Combined With Catalytic Gas Cleaning”, presented at the 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, 2007, pp 860-867
- 45 Rabou, L.P.L.M.; “Ammonia recycling and destruction in a CFB gasifier”, Presented at the 2nd world conference and technology exhibition on biomass for energy and industry, Rome, Energy research Centre of the Netherlands, ECNRX--04-001, January 2004;
- 46 Van der Drift, A.; “Status of biomass gasification”, ECN-L--09-012 , Presented at the ERA-NET workshop on gasification, Amsterdam, October 2008;
- 47 Boerrigter, H.; Bolhár-Nordenkampf, M.; Deurwaarder, E.P.; Eriksson, T.; Könemann, J.W.; Rauch, R.; Van Paasen, S.V.B.; Palonen, J.;

- “OLGA optimum”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-E--06-048, November 2006;
- 48 Boerrigter, H.; Van Paasen, S.V.B.; Bergman, P.C.A.; Könemann, J.W.; Emmen, R.; Wijnands, A.; OLGA tar removal technology”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-C--05-009, January 2005;
- 49 Larminie J., Dicks A., Fuel Cell Systems Explained, Second Edition JOHN Wiley & Sons Ltd, Oxford, England, January 2003;
- 50 Cavaliere S., Matera A., Nanna F., *Gasification Pilot Plant Test*, ENEA report, (2003);
- 51 C. S. Martavaltzi, E. P. Pampaka, E. S. Korkakaki, A. Lemonidou, Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane with Simultaneous CO₂ Capture over CaO Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Energy Fuels, 24 (4), (2010) 2589-2595;
- 52 Rapporto Energia ed Ambiente, Ed. ENEA (2005);
- 53 Delgado, J.; Aznar, M. P.; Corella, J.; “Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: Life and usefulness”, Industrial and Engineering Chemistry Research 1996, 35, (10), pp 3637-3643;
- 54 Nacken, M.; Ma, L.; Engelen, K.; Heidenreich, S.; Baron, G.; “Development of a tar reforming catalyst for integration in a ceramic filter element and use in hot gas cleaning”, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, pp 1945-1951;

- 55 Aznar, M. P.; Toledo, J. M.; Sancho, J. A.; Francés, E.; “The effect the amount of olivine has on gas quality in gasification with air of different mixtures of biomass and plastic waste in fluidized bed”, Presented at the 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, 2007, pp 1176-1179;
- 56 Courson, C.; Udrón, L.; Swierczynski, D.; Petit, C.; Kiennemann, A.; “Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts - Tests for dry reforming of methane”, *Catalysis Today*, 2002, 76, pp 75-86;
- 57 Courson, C.; Makaga, E.; Petit, C.; Kiennemann, A.; “Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification”, *Catalysis Today*, 2000, 63, pp 427-437;
- 58 Devi, L.; Craje, M.; Thüne, P.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. J. G., “Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: catalyst characterization”, *Applied Catalysis A*, 2005, 294, pp 68-79;
- 59 Rauch, R.; Pfeifer, C.; Bosch, K.; Hofbauer, H.; Swierczynski, D.; Courson, C.; Kiennemann, A.; “Comparison of different olivines for biomass steam gasification”, In *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Volume 1*, CPL Press, 2004, pp 799-809;
- 60 Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) by EG&G Technical Services Inc., Under Contract No. DEAM26-99FT40575, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, USA, (2004);

- 61 Aravind, P.V.; Hölsken, E.; Siedlecki, M.; Simeone, E.; De Jong, W.; “Catalytic tar reduction in fluidized bed gasification systems – a state of the art review report”, TU Delft, Draft report on task 6 of the SenterNovem ERS-LT consortium project Biomass gasification and gas cleaning, September 2008;
- 62 Dayton, D.C.; “A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction”, NREL, 2002;
- 63 Devi, L.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. J. G.; “Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar”, Fuel Processing Technology, 2005, 86, pp 707-730;
- 64 Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J. R. H.; “Review of literature on catalysts for biomass gasification”, Fuel Processing Technology, 2001, 73, pp 155-173;
- 65 Colomba Di Blasi, Carmen Branca. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range of 528-708 K. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67 (2003) 207-219;
- 66 Colomba Di Blasi. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. Chemical Engineering Science 55 (2000) 2931-2944;
- 67 B.V. Babu, Pratik N. Sheth. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor.

- Energy Conversion and Management 47 (2006)
2602–2611;
- 68 D.L. Giltrap, R. McKibbin, G.R.G. Barnes. A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy* 74 (2003) 85–91;
- 69 Wang, Y., Kinoshita, C.M. Kinetic model of biomass operating under steady-state conditions given the number gasification. *Solar Energy* 51(1993) 19–25;
- 70 Nader Jand, Vincenzo Brandani, Pier Ugo Foscolo. Thermodynamic Limits and Actual Product Yields and Composition in Biomass Gasification Process. *Ind. Eng. Chem Res.* (2006) 45, 834-843;
- 71 Christoph Pfeifer, Reinhard Rauch, and Hermann Hofbauer. In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1634-1640;
- 72 GRTN, Statistiche sulle fonti rinnovabili in Italia, (2004);
- 73 Rapporto Energia ed Ambiente, Ed. ENEA (2008);
- 74 T.B. Reed. Biomass Gasification Principles and technology. Solar Energy Reserch Institute Golden, Colorado (1981);
- 75 Abu El-Rub, Z.; Bramer, E. A.; Brem, G.; “Modelling of tar reduction in biomass fuelled gasification using biomass char as a catalyst”, In *Science in Thermal and Chemical Biomass*

Conversion - volume 1, by Bridgwater and Boocock, CPL Press, Victoria, 2004, pp 530-541;

- 76 Asadullah, M.; Miyazawa, T.; Ito, S.-I.; Kunimori, K.; Koyama, S.; Tomishige, K.; "A comparison of Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts with steam reforming catalysts, dolomite and inert materials as bed materials in low throughput fluidized bed gasification systems", *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26, pp 269-279;
- 77 Asadullah, M.; Tomishige, K.; Fujimoto, K.; "Catalytic performance of Rh/CeO₂ in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40, (25), pp 5894-5900;
- 78 Arauzo, J.; Radlein, D.; Piskorz, J.; Scott, D. S.; "A New Catalyst for the Catalytic Gasification of Biomass", *Energy and Fuels* 1994, 8, (6), pp 1192-1196;
- 79 Bain, R.; Dayton, D. C.; Carpenter, D. L.; Czernik, S.; Feik, C. J.; French, R. J.; Magrini-Bair, K. A.; Phillips, S. D.; "Evaluation of Catalyst Deactivation during Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Syngas", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2005, 44, pp 7945-7956;
- 80 Boerrigter, H.; Zwart, R.W.R.; Deurwaarder, E.P.; Meijden, C.M. van der; Van Paasen, S.V.B.; "Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from biomass; development and operation of an integrated bio-SNG system", *Energy research Centre of the Netherlands, ECN-E--06-018*, August 2006;

- 81 Borgna, A.; Hensen, E.J.M.; Van Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W.; “Hydrodesulfurization kinetics under diffusion limitation-free Conditions on planar model HDS catalysts”, Eindhoven University of Technology, Presented at the 18th North American catalysis society meeting, Cancun, Mexico, 2003;
- 82 Brandt, P.; Henriksen, U.; “In Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking”, Presented at the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Seville, 2000;
- 83 Buffinga, G.J.; “Energy from poultry litter”, BTG, 2003;
- 84 Carlsson, K.; “Gas cleaning in flue gas from combustion of biomass”, Deliverable 2E-3 of the EU project ThermalNet, EcoExpert, April 2008;
- 85 Cybulski, A.; Moulijn, J. A.; “Monoliths in heterogeneous catalysis”, *Catal.Rev.-Sci.*, 1994, 36, (2), pp 179-270;
- 86 Czernichowski, A.; “Gliding discharge reactor for H₂S valorization or destruction”, Université d'Orléans, Published in *Non-thermal plasma techniques for pollution control – Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing.*, pp. 371-387, NATO ASI Series, Berlin, 1995;
- 87 Czernichowski, A.; Ranaivosolarimanana, A.; “Zapping VOCs with a discontinuous electric arc”, *Chemtech*, April 1996, pp 45-49;

- 88 Czernichowski, A.; Hajossy, R.; “Energetics of selected plasma-chemical processes in electric discharges”, Presented in Elementary processes and chemical reactions in low temperature plasma, pp 7-25, Low tatra, 1998;
- 89 De Boer, A.; “Memo Biogasopwerkingsystemen (ongeveer 65% CH₄; 32% CO₂; H₂S) tot aardgaskwaliteit” (in Dutch), SenterNovem, February 2008;
- 90 Devi, L.; Nair, S.A.; Pemen, A.J.M.; Kan, K.; Van Heesch, E.J.M.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F.J.J.G.; “Tar removal from biomass gasification processes”, In Biomass and Bioenergy; Edited by Brenes, M.D., Nova, 2006, pp 249-274;
- 91 Dumont, M.; “From biogas to green gas” (In Dutch), SenterNovem, March 2009;
- 92 Duo, W.; Kirkby, N.F.; Seville, J.P.K.; Kiel, J.H.A.; Bos, A.; Den Uil, H.; “Kinetics of HCl reactions with calcium and sodium sorbents for IGCC fuel gas cleaning”, Chemical Engineering Science, vol. 51, Issue 11, 1996, pp 2541-2546;
- 93 Felder, R.; Dones, R.; “Evaluation of ecological impacts of synthetic natural gas from wood used in current heating and car systems”, PSI, Biomass and Bioenergy, 2007, 31, pp 403-415;
- 94 Garcia, L.; Martinez, D.; Arauzo, J.; Bilbao, R.; “Influence of catalyst composition in steam reforming of toluene as a model compound of biomass gasification tar”, in Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, by Bridgwater and Boocock, CPL Press, Victoria, 2004, pp 762-775;

- 95 Götaverken Miljö AB; “Adiox - a new leading technology to reduce emissions of dioxins”, Brochure, 2002;
- 96 Heidenreich, S.; Nacken, M.; “Katalytische Filterelemente zum Abbau von Teeren in Rohgasen aus der Biomassevergasung”, presented at Energetische Nutzung von Biomassen, DGMK, Velen, 2004, pp 187-194;
- 97 Hoogendoorn, A.; Bierings, B.; Van den Boom, R.: “Centrale productie van bio-SNG via vergassing” (in Dutch), Ingenia, 756794-R01L, June 2006;
- 98 Houben, M.; “Analysis of tar removal in a partial oxidation burner” Eindhoven University of Technology, PhD thesis, Eindhoven, 2004;
- 99 Ising, M.; “Zur katalytischen Spaltung teerartiger Kohlenwasserstoffe bei der Wirbelschichtvergasung von Biomasse”(in German), University of Dortmund, PhD thesis, Dortmund, 2002;
- 100 Jess, A.; Depner, H.; “Thermische und katalytische Aufarbeitung von Rohgasen der Vergasung und Verkokung fester Brennstoffe” (in German), Chemie Ingenieur Technik, 1997, 69, 970-973;
- 101 Jess, A.; “Reaktionskinetische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Modellkohlenwasserstoffen” (in German), Erdöl, Erdgas und Kohle, 1995, 111, 479-483;
- 102 Kiel, J.H.A.; Bos, A.; Den Uil, H.; Plaum, J.M.; “Coal/biomass cogasification and high temperature gas cleaning”, Energy research

Centre of the Netherlands, Presented at the 3rd international conference on combustion technologies for a clean environment, Lisbon, July 1995, pp 1-33;

- 103 Kiel, J.H.A.; “Gas cleaning: the Achilles heel of biomass gasification”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-RX--02-014, Presented at 12th European conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection, Amsterdam, The Netherlands, 17-21 June, 2002;
- 104 Kohl, A.L; Nielsen, R.B.; “Gas purification”, Gulf publishing company, Houston, 1997, ISBN 10: 088415220;
- 105 Köppel, W.; Bajohr, S.; Reimert, R.; “Teerreformierung - ein schon gelöstest Problem?”, In Energetische Nutzung von Biomassen - volume 1, DGMK, Velen, 2006, pp 99-06;
- 106 Kreutzer, M. T.; Du, P.; Heiszwolf, J. J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; “Mass Transfer characteristics of three-phase monolith reactors”, Chemical Engineering Science, 2001, 56, (21-22), pp 6015-6023;
- 107 Kurkela, E.; “Advanced biomass gasification for high-efficiency power – BiGPower”, Liekki-Päivä, January 2007;
- 108 Leppälahti, J.; Simell, P.; Kurkela, E.; “Catalytic conversion of nitrogen compounds in gasification and combustion”, Fuel Processing Technology, 1991, 29, pp 43-56;

- 109 Leppälahti, J., Kurkela, E.; Simell, P.; Ståhlberg, P.; “Formation and removal of nitrogen compounds in gasification processes”, In Advances in thermochemical biomass conversion by Bridgwater, Blackie Academic Press, London, 1994, pp 160-173;
- 110 Milne, T.A.; Evans, R.J.; “Biomass gasifier “tars”: their nature, formation, and conversion”, NREL/TP-570-25357, November 2007;
- 111 Neeft, J.; Knoef, H.; Onaji, P.; “Behaviour of tar in biomass gasification systems - tar related problems and their solutions”, EWAB 9919, October 1999;
- 112 Neeft, J.; “Teerverwijderingsmethoden” (in Dutch), Energy research Centre of the Netherlands, ECN-CX--00-125, March 2001;
- 113 Pemen, G.; “Tar conversion by pulsed corona plasma”, Technical University of Eindhoven, November 2008;
- 114 Rabou, L.P.L.M.; “Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier”, Energy research Centre of the Netherlands, Fuel, 84, 2005, pp 577–581;
- 115 Rabou, L.P.L.M.; Van Leijenhorst, R.J.C.; Hazewinkel, J.H.O.; “High efficiency power production from biomass and waste”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-CX--08-086, November 2008;
- 116 Rapagna, S.; Foscolo, P. U.; Provendier, H.; Petit, C.; Kiennemann, A.; “Procedimento per la gassificazione di biomasse”, Italian Patent, 2000;

- 117 RENEW project; “Variation of bed materials and their influence on the composition of the raw synthesis gas”, Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, Deliverable 2.2.7 of the EU-FP6 RENEW project, 2007; p 15;
- 118 Rensfelt, E.; “Atmospheric CFB Gasification - The Greve plant and beyond”, In Gasification and pyrolysis of biomass- Volume 1, Stuttgart, 1997, pp 139-159;
- 119 Rosen, C.; Björnbom, E.; Yu, Q.; Sjöström, K.; “Fundamentals of Pressurized Gasification of Biomass, Developments in Thermochemical Biomass Conversion”, Blackie Academic & Professional: Banff, Canada, 1997, pp 817-827;
- 120 Simell, P.; Leppälahti, J. K.; Bredenberg, J. B.; “Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas with Carbonate Rocks and Ferrous Materials”, Fuel, 1992, 71, pp 211-218;
- 121 Simell, P.; Leppälahti, J. K.; Kurkela, E.; “Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO₂ partial pressure”, Fuel, 1995, 74, (6), pp 938-94;
- 122 Simell, P.; Stahlberg, P.; Solantausta, Y.; Hepola, H.; Kurkela, E.; “Gasification gas cleaning with nickel and monolith catalyst”, In Developments in thermochemical biomass conversion by Bridgwater and Boocock, Blackie Academic and Professional, 1997, London, pp 1103-1116;
- 123 Stevens, D.J.; “Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems -

- update and summary of recent progress”, NREL/SR-510-29952, August 2001;
- 124 Steynberg, A.P.; Dry, M.E.; “Fischer-Tropsch technology”, *Studies in surface science and catalysis*, 152, Elsevier, 2004;
 - 125 Stucki, S.; “Demonstration of the production of synthetic natural gas from wood at a 1 MW scale at the Güssing biomass CHP plant” (in German), PSI, January 2009;
 - 126 Sydkraft; “Värnamo demonstration plant – construction and commissioning 1991-1996”, Sydkraft Corporate Research and Development, Malmö, Sweden, 1998;
 - 127 Teislev, B.; “Harboøre – Woodchips updraft gasifier and 1500 kW gas-engines operating at 32% power efficiency in CHP configuration”, Babcock & Wilcox, Volund, 2002;
 - 128 Tennyson, R.N.; Schaaf, R.P.; “Guidelines Can Help Choose Proper Process for Gas-Treating Plants”, *Oil and Gas Journal*, vol. 75, No. 2, Jan. 10, 1977, pp. 78-80 and pp 85-86;
 - 129 Toledo, J. M.; Corella, J.; Molina, G.: “Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 4. Performance of an advanced, second generation, two-layer-based monolithic reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, (4), pp 1389-1396;
 - 130 Van de Beld, L.; “Cleaning of hot producer gas in a catalytic adiabatic packed bed reactor with periodic flow reversal”, In *Development in*

thermochemical biomass conversion, by
Bridgwater, CPL Press, 1996; pp 907-920;

- 131 Van der Drift; “Latest developments in NL on biomass gasification”, ECN, Presented at the IEA/Task33 gasification meeting, Copenhagen, 2004;
- 132 Van der Drift, A.; Pels, J.R.; “Product gas cooling and ash removal in biomass gasification”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-C--04-077, December 2004;
- 133 Van der Drift, A.; “Notes of the IEA meeting Bioenergy/Task33: gasification”, Energy research Centre of the Netherlands, October 2007;
- 134 Van der Drift, A.; Van der Meijden, C.M.; Carbo, M.C.; “TREC reactor” (confidential), Energy research Centre of the Netherlands, ECN-CX--06-006, January 2006;
- 135 Van der Meijden, C.M.; Neeft, J.P.A.; Van der Ploeg, F.B.; “Roterende deeltjes scheider (RDS) voor reiniging van biomassa stookgassen” (in Dutch), Energy research Centre of the Netherlands, ECN-C--01-118, September 2004;
- 136 Van Paasen, S.V.B.; Cieplik, M.K.; Phokawat, N.P.; “Gasification of non-woody biomass”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-E--06-032, October 2006;
- 137 Van Paasen, S.V.B.; Neeft, J.P.A.; “Tar removal with a glidarc plasma reactor” (Confidential), ECN, ECN-CX--02-052, September 2002;

- 138 Van Paasen, S.V.B.; Boerrigter, H.; Bergman, P.C.A.; “Duration test of gas cleaning at ECN (700 h) – The OLGA development”, Energy research Centre of the Netherlands, Presented at the Thermalnet Gas cleaning conference in Lille, April 2006;
- 139 Van Paasen, S.V.B.; Rabou, L.P.L.M.; Bär, R.; “Tar removal with a wet electrostatic precipitator (ESP) – a parametric study”, Presented at the 2nd world conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection, Rome, ECN-RX--04-038, May 2004;
- 140 Verhoeven, L.; Van Oijen, J.; De Goey, P.; Energy cost of tar conversion by flame generated radicals”, Draft report on task 3 of the SenterNovem ERS-LT consortium project Biomass gasification and gas cleaning, September 2008;
- 141 Vreugdenhil, B.; Van der Drift, A.; Zwart, R.W.R.; “Tar formation in pyrolysis and gasification”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-E--08-087, 2009. Update of the 2000 report by Neeft, J.; “Teren - Kinetiek en machanisme van ontledingsreacties”, Energy research Centre of the Netherlands , ECN-CX--99-132, May 2000;
- 142 Vreugdenhil, B.J.; Van der Meijden, C.M.; Rabou, L.P.L.M.; Van der Drift, A.; “Effect of different bed material on producer gas composition during biomass gasification”, Submitted for publication in Biomass and bioenergy, 2009;
- 143 Wilkens, J.A.; “Kinetics and interactions of the simulataneous catalytic hydrodenitrogenation of pyridine and hydrodesulfurization of thiophene”,

Doctor Thesis, Massachusetts institute of technology, August 1977;

- 144 Zwart, R.W.R.; Mäkinen, T.; “RD&D needs and recommendations for the commercialization of the production and use of renewable Substitute Natural Gas from biomass”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-BKM-2009-341, April 2009

Siti Consultati

1. www.enea.it;
2. www.biomassa.it;
3. www.itabia.it;
4. www.ises.it;
5. www.iea.org;
6. www.politicheagricole.it;
7. www.ficfb.at;
8. www.chemstation.net;
9. www.energiyalab.it;
10. www.tri-inc.net;
11. www.ansaldofuelcells.com;
12. www.asme.org;
13. www.apat.gov.it;
14. www.cti2000.it;
15. www.nrel.gov.

Appendice: Produzioni Scientifiche e atti di congresso

Techno-economic assessment of an integrated biomass gasification and molten carbonate fuel cell system for CHP production

Fiorenza G., Molino A., Braccio G

18th European Biomass Conference and Exhibition 3 May to 7 May 2010

High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations

Donatelli A., Iovane P., Molino A.

Fuel Elsevier - April 2010 - Impact Factor: 3.087

Produzione di energia elettrica mediante gassificazione di biomasse e celle a combustibile a carbonati fusi

Molino A., Petrone M.T., Fiorenza G., Corrado M., Villani M., Carnevale O., Mannarino V., Alvino E., Pinto G., Giordano G., Braccio G.

Congresso Nazionale AIGE Roma, 26 - 27 Maggio 2010

Synthesis of methanol from biomass-derived syngas: Modelling and sizing of a bench-scale reactor

Larocca V., Molino A., Petrone M.T., Barisano D., Giordano G., Braccio G.

International Journal of Energy & Technology 2010

Assessmente of explosion risk in an integrated molten carbonate fuel cell biomass gasification plant for power generation.

Fire safety journal, issn: 0379-7112, 2009;

Molino A., Marraffa F.A., La Scala M., Sharma V.K., Lamonaca S., Giordano G., Braccio G.

Procedura per la classificazione delle aree a rischio esplosione in presenza di syngas con alte concentrazioni di

idrogeno in un impianto di gassificazione a biomasse accoppiato con un impianto a celle a combustibile a carbonati fusi

Braccio G., Fiorenza G., La Scala M., Lamonaca S, Marraffa F. A., Molino A., Petrone M. T., Rotondo G., Stecchi U.

Convegno Scientifico Nazionale "S I C U R E Z Z A N E I S I S T E M I C O M P L E S S I" - Bari, 14 - 15 - 16 Ottobre 2009

Analisi numerica di un sistema integrato cella a combustibile ed impianto pilota di gassificazione di biomassa

Molino A., Fiorenza G., Petrone M., Blasi A., Giordano G., Braccio G.

III° Congresso Nazionale per la Gestione dell'Energia AIGE, 4-5 Giugno 2009

Feasibility analysis of a trigeneration plant using molten carbonate fuel cells

Molino A., Petrone M. T., Giordano G., Braccio G., Alvino E., Mannarino V.

ICPS 09 International Conference on polygeneration Strategies – September 1-3, 2009 Wien

Numerical investigation on the performance of a catalytic combustor in a molten carbonate fuel cell plant

Molino A., M. T. Petrone, E. Alvino, M. Carnevale, M. Corrado, V. Mannarino, G. Pinto, M. Villani, G. Braccio
Combustion Research and Application COMBURA 2009
Friday October 16, 2009 Nieuwegein, The Netherlands

Integrated Gasification Fuel Cell: The Enea Project at the Trisaia Research Centre

Fiorenza G., Blasi A., Molino A.

Bioenergy 2009 Sustainable Bioenergy Business 4°
International Bioenergy Conference and Exhibition -
31 agosto-4 settembre 2009

Simulation of a Molten Carbonate Fuel Cell combined with a biomass with a biomass steam gasification pilot plant

Molino A., Alvino E., Blasi A., Freda C., Mannarino V., Petrone M.T., Fiorenza G.

BIOGASTECH Workshop: A Joint Activity of TÜBİTAK MRC Energy Institute & EC Institute for Energy JRC-Petten Gebze Research Centre of TUBITAK, Turchia, 9-11 April 2008

Cold model testing of an internal circulating fluid bed gasifier.

Freda C., Canneto G., Mariotti P., Fanelli E., Molino A., Braccio G.

A Joint Activity of TÜBİTAK MRC Energy Institute & EC Institute for Energy JRC-Petten. Istanbul, 9-11 April 2008

Modellazione di uno scrubber a bio-diesel per la rimozione dei tar dal gas in impianti di gassificazione di biomassa: confronto dei risultati per diverse tecnologie di gassificazione.

Blasi A., Fiorenza G., Molino A., Braccio G., Giordano G. Convegno G.R.I.C.U Ingegneria Chimica: le nuove frontiere. Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, Università della Calabria, Luglio 2008

Analysis of the integration of a molten carbonate fuel cell in a biomass steam gasification pilot plant

16° European Biomass Conference & Exhibition from Research to Industry and Market, Valenzia(Spagna), 2-6 June 2008

Development of Supercritical Water Gasification Process.

G. Braccio, A. Molino, F. Nanna, P. Tarquini, V. Mannarino, M. Migliori, G. Giordano. Workshop on Molecular Sieves and Catalysis – 4th Czech-Italian-Spanish[CIS-4] – Liblice Castle – June15-18, 2011 Repubblica Ceca

Attività di correlatore tesi di Laurea

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA BASILICATA,
Facoltà di Ingegneria – Dipartimento di ingegneria
meccanica e fisica dell'ambiente

Titolo della tesi: “*Simulazione numeriche di una cella a
combustibile a carbonati fusi in un impianto di
gassificazione delle biomassa*”

Candidato: Marco Brindisi

Relatore: Prof. Vinicio Magi

Anno: 2008

POLITECNICO DI BARI, Facoltà di Ingegneria – Corso di
laurea specialistica in ingegneria elettrica

Tesi di Laurea in Distribuzione e Utilizzazione dell'Energia
elettrica 2

Titolo della Tesi: “*Valutazione del rischio di un impianto
integrato gassificatore biomasse con celle a combustibile a
carbonati fusi per la produzione di energia elettrica da fonti
rinnovabili*”

Candidato: Fabio Marraffa

Relatore: Prof. Massimo La Scala

Anno:2010

Riassunto

Attualmente nel nostro Paese lo sfruttamento delle biomasse ai fini della generazione di energia elettrica è molto limitato: dalle statistiche sulle fonti rinnovabili del GSE (Gestore Servizi Elettrici) relative all'anno 2009 risulta infatti installata una potenza elettrica derivante da biomasse di circa 2 GW con una produzione di energia annua intorno ai 7.631 GWh, pari a meno dell' 8% della produzione nazionale complessiva di energia da fonti rinnovabili. La tecnologia di conversione energetica di gran lunga predominante è la combustione. In particolare, la quasi totalità degli impianti operanti si basa sul ciclo "Rankine" a vapore associato a caldaie a griglia mobile. Si tratta di un processo semplice e consolidato, caratterizzato tuttavia da un rendimento di conversione piuttosto basso. In effetti, il rapporto tra l'energia elettrica prodotta e quella immessa nel processo sotto forma di biomassa non supera il 25% per impianti di potenza significativa (nel caso delle biomasse si considerano tali valori a partire da 10 MW), riducendosi drasticamente per sistemi di taglia più piccola. D'altro canto, al crescere della potenza l'approvvigionamento e lo stoccaggio della materia prima diventano progressivamente più complessi, dato che, con i predetti valori del rendimento, occorrono in media 1-1,5 kg di biomassa per ogni kWh di energia elettrica prodotta. Di

conseguenza, eccetto che in contesti particolarmente favorevoli, conviene limitare il più possibile la potenza degli impianti di generazione elettrica da biomasse, tenendo presente che già per valori prossimi ai 10 MW, la logistica della materia prima può risultare molto onerosa.

Diversamente, la gassificazione è una tecnologia che presenta grosse potenzialità in termini di efficienza di conversione delle biomasse in energia elettrica. Infatti, la trasformazione del combustibile solido di partenza in uno gassoso, ne rende possibile la valorizzazione in un sistema ad alto rendimento, consentendo il raggiungimento di rese globali di conversione molto più elevate (in linea di principio prossime al 40%). Oggi, per questo tipo di applicazioni, le maggiori aspettative vengono riposte nello sviluppo di sistemi cosiddetti Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) ottenuti dall'abbinamento di un gassificatore a letto fluido, in cui preferibilmente verrà utilizzato ossigeno e/o vapore quale agente di gassificazione, con un ciclo combinato gas-vapore. Tuttavia, la fattibilità tecnica ed economica di questi sistemi richiede l'installazione di potenze significative (a partire dai 20 MW). Pertanto, anche nell'ipotesi di un'evoluzione favorevole della tecnologia, permarranno i problemi cui si è accennato in precedenza, connessi con il reperimento, il trasporto e lo stoccaggio degli ingenti quantitativi di

biomassa richiesti. D'altra parte, lo sviluppo di tecnologie di gassificazione avanzate, quali appunto quelle a vapore oppure ossigeno/vapore, consente di ottenere un gas con un contenuto di idrogeno relativamente elevato, dal 30% fino ad oltre il 45% in volume e risultano pienamente rispondenti al crescente interesse riguardo la possibilità di produrre idrogeno, che secondo molti esperti sarà il vettore energetico del futuro, da fonti rinnovabili ed, in particolare, da biomasse.

L'idrogeno può essere utilizzato per la generazione elettrica attraverso l'alimentazione di celle a combustibile. A tale riguardo, nel presente lavoro, viene esaminata la possibilità di accoppiamento diretto tra gassificatore a vapore e cella a combustibile, che consentirebbe di evitare complessi e costosi sistemi di trattamento e stoccaggio del gas prodotto. Inoltre, un impianto integrato gassificatore/cella a combustibile, oltre ai benefici di natura ambientale, offre in linea di massima un rendimento complessivo almeno uguale a quello che si ottiene con il ciclo combinato, ma, grazie alla struttura modulare del dispositivo di conversione, tale rendimento è praticamente indipendente dalle dimensioni dell'impianto. Questa tecnologia, quindi, è particolarmente adatta alla generazione distribuita, che costituisce il campo di applicazione più promettente per l'utilizzo energetico delle biomasse e ne

promuove lo sfruttamento sostenibile. Infatti, impianti da poche centinaia di kW da un lato presentano minori criticità nell'approvvigionamento e gestione della materia prima e, dall'altro, avendo un impatto più contenuto sul territorio, possono risultare maggiormente accettabili per le comunità locali.

Tra le diverse tipologie disponibili ad un adeguato livello di maturità tecnologica, la cella a combustibile a carbonati fusi è quella che meglio si presta ad essere alimentata con il gas prodotto dal processo di gassificazione. Essa, infatti, accetta come combustibile anche il monossido di carbonio, presente in alta percentuale in tale gas, e rende, quindi, non necessario l'inserimento di un'unità di separazione dell'idrogeno o di reforming intermedio, che complicherebbe ulteriormente la struttura dell'impianto. Proprio la complessità di progettazione, realizzazione e gestione, costituisce uno degli aspetti più critici di un sistema integrato gassificatore/cella a carbonati fusi. In effetti, alle problematiche specifiche delle singole tecnologie coinvolte, ancora in fase evolutiva, si aggiungono quelle derivanti dal loro abbinamento. Nello specifico, il presente lavoro si propone di analizzare alcuni aspetti critici dell'integrazione tra un impianto di gassificazione a vapore a doppio letto fluido e una cella a combustibile a carbonati fusi, quali:

- iv. le condizioni atte a rendere il gas prodotto dal processo di gassificazione effettivamente utilizzabile come combustibile per la cella;
- v. la definizione dei componenti ausiliari necessari per l'abbinamento gassificatore/cella ed il loro impatto sui consumi energetici complessivi del sistema;
- vi. l'effetto sulle prestazioni della cella del tipo di combustibile considerato (gas prodotto dal processo di gassificazione), il quale oltre a monossido di carbonio e idrogeno, accettati dalla cella, contiene una larga percentuale di sostanze per essa inerti, quali, in particolare, anidride carbonica, metano e azoto.

Un importante vantaggio ambientale dell'utilizzo delle biomasse come fonte di idrogeno è che il biossido di carbonio, una delle principali emissioni responsabili dei cambiamenti climatici, emesso nella conversione delle biomasse, non contribuisce ad aumentare la quantità totale di gas nell'atmosfera. Il biossido di carbonio è consumato dalle biomasse durante la crescita e solo la stessa quantità viene restituita all'aria durante il processo di conversione. Purtroppo, però, il contenuto d'idrogeno è solo del 6%-6,5%, rispetto al 25% del gas naturale, per questa ragione i costi sono ancora molto elevati e ciò non consente a questi

sistemi di essere competitivi con altre tecnologie come, per esempio, il reforming del metano. Di gran lunga, i maggiori costi operativi per questa tecnologia sono legati alla materia da impiegare e quindi sono particolarmente alti per processi che utilizzano biomasse costituite da materiali specifici mentre possono scendere nel caso si impieghino biomasse da rifiuti.

La gassificazione ha indubbiamente il pregio di avere in uscita un vettore energetico gassoso che quindi garantisce una maggiore facilità di trasporto e distribuzione, ma soprattutto un elevato rendimento di combustione, anche per potenze medio-piccole, ed emissioni più contenute durante il processo di conversione. A fronte di questi vantaggi, senz'altro interessanti, appare però limitata dalle ore di funzionamento, nettamente inferiori (60%) rispetto alle tecnologie per la produzione di energia elettrica da oli vegetali o rispetto alla combustione tradizionale (90%). Tale tecnologia risente significativamente, delle variazioni di carico sia in termini di alimentazione al processo che soprattutto per la disomogeneità delle differenti tipologie di biomasse. Allo stato attuale si stanno mettendo a punto processi di pretrattamento atti ad eliminare le problematiche connesse con le variazioni di carico dando dei risultati senz'altro migliori in termini di gestione del processo di

gassificazione, sebbene gli stessi risultino fortemente energivori.

Il presente lavoro di tesi è stato svolto all'interno del CR ENEA Trisaia, che da anni opera nel campo della valorizzazione energetica delle biomasse e dei processi termochimici ed è dotata di una piattaforma sperimentale con diverse tecnologie per la gassificazione delle biomasse e di facility per la produzione di energia elettrica, tra cui, quella certamente più promettente risulta la FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) e la cella a combustibile a carbonati fusi MCFC, oggetti della presente tesi di dottorato.

La tecnologia a doppio letto fluido ricircolante ha la peculiarità di sopperire a problemi legati allo scarso contenuto entalpico del syngas prodotto attraverso altre tecnologie, difatti con questo processo sia ha una netta separazione tra la camera di combustione e quella di gassificazione con evidente guadagno in termini di potere calorifico del syngas che non sarà ossidato nella stessa camera di gassificazione, necessaria per l'autosostentamento del processo, inoltre la fluidizzazione della biomassa ed il ricircolo della sabbia tra due zone a differenti temperature implica una minore formazione di tar rispetto alle tecnologie convenzionali, attualmente disponibili sul mercato.

Il controllo della pulizia del syngas appare piuttosto oneroso specie nei casi in cui le facility per la produzione di energia elettrica sono più delicate come nel caso delle celle a combustibile (sia esse MCFC che SOFC) che delle microturbine a gas. Il costo di investimento, anche a causa di queste complessità, è quindi ancora decisamente elevato, nella misura di 3-5 Meuro/MWe a seconda della tecnologia utilizzata, dai letti fissi più economici, a quelli più costosi, i letti fluidi, utilizzando tecnologie di conversione del syngas in energia elettrica tradizionali ed a bassa efficienza come i motori a combustione interna, per arrivare fino a 7 Meuro/MWe nel caso delle MCFC.

Le MCFC come facility per la produzione di energia elettrica alimentate da syngas presentano grandi potenziali legate alla maggiore flessibilità nell'uso dei combustibili, con possibilità di essere alimentate direttamente con metano o gas prodotti dalla gassificazione di carbone (syngas) e biomasse (biogas) o distillati leggeri senza stadio di riforma esterna del combustibile; alla possibilità di avere bassissimo impatto ambientale (NO_x praticamente assenti), con la sola produzione di CO₂ ed acqua negli esausti catodici; possibilità di cogenerare a temperature di interesse industriale; elevati rendimenti di conversione che non sono condizionati da cicli termodinamici ed alla silenziosità dell'impianto. Inoltre, un motivo di forte interesse legato

all'utilizzo delle MCFC risiede nel fatto che può essere utilizzata come sequestratore della CO₂, divenendo in questo modo non solo una tecnologia ad emissione zero di CO₂, ma addirittura, potendola sequestrare, ad emissione negativa in anidride carbonica. In generale, la migliore applicazione delle tecniche di separazione convenzionali (lavaggio con solventi chimici, adsorbimento su solidi, membrane e criogenia) si ha in processi di cattura pre-combustione nei quali gli effluenti gassosi sono mediamente ricchi in CO₂ (15-40 %). Processi di cattura da gas combusto (ovvero cattura post-combustione secondo la terminologia in uso) vengono studiati soprattutto per applicazioni in centrali termoelettriche dove però, la bassa concentrazione di CO₂ nei gas combusto (3-15 %) implica il trattamento di grandi volumi di gas e proibitivi consumi energetici rendendo molto costosa la separazione. Un gas combusto, se non eccessivamente diluito in CO₂ (cioè non inferiore al 30%), al contrario, rappresenta una composizione molto prossima a quella di una tipica cella MCFC che in tale motivo trova il suo vero punto di forza ovvero nel fatto di presentarsi come una delle poche soluzioni possibili per la cattura da gas diluiti a costi possibilmente meno proibitivi. In tale direzione, la tecnologia MCFC permetterebbe la realizzazione di quello che viene spesso denominato un sistema "attivo" di cattura intendendo significare con questo

termine il fatto che il processo separativo della CO₂ avviene in condizioni di normale funzionamento della cella a combustibile ovvero contemporaneamente alla produzione di energia elettrica. Un siffatto sistema attivo permette in definitiva di concepire una strategia di riduzione delle emissioni attraverso un incremento della potenza elettrica installata.

I risultati riportati mostrano che la MCFC pur non avendo limiti di efficienza legati ai cicli termochimici, a causa dei fenomeni di polarizzazione difficilmente si riscontrano valori superiori al 50% ed i costi appaiono nettamente superiori a quelli dei tradizionali dispositivi di conversione, inoltre, alimentata da syngas da gassificazione delle biomasse, fornisce una efficienza di conversione di circa il 40% in condizione di funzionamento a pieno carico. Questo valore è leggermente superiore a quella di un avanzato motore a combustione alimentato a syngas (ICE) e, di conseguenza, non convalida il più elevato livello di complessità ed il costo associato ad una MCFC che invece diventerà senz'altro interessante quando i costi della tecnologia saranno ridotti e quando si saranno superati i problemi legati alle efficienze di cella che attualmente ne limitano lo sviluppo in ambito commerciale.

Summary

Today in Italy the biomass use for power generation is very limited: statistics on renewable sources provided by GSE (Electrical Services Manager) shows that during the year 2009 was installed 2 GWel from biomass power plant, with a production of about 7,631 GWh, amounting to less than 8% of total domestic energy production from renewable sources.

The energy conversion technology is by far the predominant combustion. In particular, almost all the operating systems are based on the organic Rankine cycle which is a simple process characterized by a relatively low conversion efficiency. In fact, the ratio of electricity produced and biomass fed does not exceed 25% for power plants size lower than 10 MW, and it drastically reduces for too smaller size plant. On the other hand, the growth of the power supply and storage of raw materials become progressively more complex, since, with the predicted values of performance, 1-1,5 kg of biomass is needed for 1 kWh of electricity produced. Consequently, except in particularly favourable context, it seems convenient to minimize the electrical power plants from biomass, bearing in mind that even for values to 10 MW, the logistics of raw material can be very expensive. Gasification is a technology that has great potential in terms

of efficiency of conversion of biomass into electricity. The transformation of the starting solid fuel in a gas makes possible the enhancement in a high-performance system, allowing the achievement of global conversion yield about to 40%. Today, for this type of applications, the main expectation is the development of the so-called Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) that is obtained by combining a fluidized bed gasifier, which will be used preferably oxygen and/or steam as a gasifying agent, with a combined gas and steam cycle. However, the technical and economic feasibility of these systems require the installation of significant power (from 20 MW). Therefore, even assuming a favorable evolution of technology, problems associated with the retrieval, transport and storage of large amounts of required biomass would remain. On the other hand, the development of advanced gasification technologies, such as steam or oxygen/steam technologies, allows to obtain a gas with a relatively high hydrogen content from 30% to over 45% in volume. Therefore, they are fully complying with the growing interest in the possibility of producing hydrogen, that according with many experts, will be the energy carrier of the future from renewable sources from biomass.

Hydrogen can be used to generate electricity through fuel cells power plants. In this paper, we examine the possibility

of direct coupling of steam gasifier with fuel cell, which would avoid complex and expensive systems of treatment and gas storage. An integrated steam gasifier with fuel cell, in addition to environmental benefits, provides a total return at least equal to that obtained with IGCC technologies, with the advantage of modular power plants and yield that are independent of the plant size. Therefore, this technology is especially suitable for distributed generation power plants, which is the most promising field of application for the use of biomass energy and to promote their sustainable use. In fact, power plants that have electrical production less than 1MWel on one hand, have fewer problems of supply and management of raw materials, but on the other hand, having a smaller impact on the territory, they may be more acceptable to local communities. Among the different available types of technology, the molten carbonate fuel cell is the best suitable to be powered by syngas produced from the gasification process. Indeed, carbon monoxide (that is present in high percentage in the syngas) can be used as fuel. Thus it does not require the inclusion of hydrogen separation unit or reforming, which would further complicates the plant structure. The complexity of design, implementation and management, is one of the most critical aspects of an integrated gasifier/molten carbonate fuel cells. In fact, problems of a

specific system, add to those resulting from the combination of different technology.

Specifically, the aim of this PhD thesis is to examine some critical aspects of the integration of a fluidized bed gasification plant with a molten carbonate fuel cell, such as:

- i. Problems connected with syngas cleaning for its use in fuel cells;
- ii. Definition of auxiliary components that are required for coupling gasifier/fuel cell and their impact on the overall energy consumption of the system;
- iii. Effect of the fuel type (i.e., the syngas produced from the gasification), on the cell performance changing the used fuel, which in addition to carbon monoxide, accepted by the cell, contains a large percentage of inert substances to it, such as nitrogen.

The main environmental advantage of using biomass for hydrogen production is that the carbon dioxide emissions, that is a major contributor to climate change and issued in the conversion of biomass, does not increase the total amount of gases in the atmosphere. Carbon dioxide is consumed during the biomass growth and the same amount is returned to the air during the conversion process.

Unfortunately, the hydrogen content in the biomass is only 6% -6.5%, compared to 25% of natural gas and, for this reason, the costs are still very high and this does not allow

that these technologies are competitive with others, for example, with methane steam reforming. By far, the largest operating costs for this technology are related to the raw material and therefore are particularly high for processes that use biomass composed of specific materials, but they could be reduced if organic fraction of biomass derived from waste, are employed.

Steam gasification has the advantage of having an output energy carrier, which provides greater ease of transport and distribution and a high combustion efficiency, even for small-medium power, and reduced emissions during the conversion process. Considering these advantages, however, this technology appears limited by time operation, significantly lower (60%) than the technologies for producing electricity from vegetable oils and traditional combustion (90%).

This technology is significantly affected from load variations both in terms of power to the process and especially for the diversity of the biomass. At present processes for the pre-treatment step are being developing in order to eliminate the problems associated with variations in load, leading to better results in terms of management of the gasification process, although these are highly energy losses.

The present work was carried out at the ENEA Trisaia Centre, that plays an important role in the field of energy conversion of biomass and thermochemical processes and has an experimental platform with different technologies for the biomass gasification and facility for electricity production, including the most promising one, the FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) and molten carbonate fuel cell MCFC, objects of this dissertation. The dual fluidized bed recirculating technology has the peculiarity to overcome the problems related to the low enthalpy content in the syngas produced by other technologies. In fact, using this process it is possible to obtain a clear separation between the combustion chamber and the gasification process with obvious gain in terms of calorific value of syngas that will not be oxidized in the gasification chamber, which is necessary for self-sustenance of the process. Furthermore, the fluidization of biomass and sand recirculation between the two zones at different temperatures implies less tar formation than that of conventional technologies currently available on the market. The cleaning syngas process is very expensive especially in cases where the facilities for the electricity production are more sensitive as in the case of fuel cells (MCFC is that they SOFC) and in the case of the gas micro turbines. The cost of investment, for these complexities, it is therefore

still very high, the extent of 3-5 Meuro/MWe depending on the technology used, the fixed beds cheaper than more expensive, fluidized beds, using technologies conversion of syngas into electrical energy as traditional and low-efficiency internal combustion engines, to get to 7 Meuro/MWe in the case of MCFC.

The MCFCs, as a facility for the electricity production fueled by syngas, have great potential related to the greater flexibility in the use of fuels, with the possibility to be fed directly with methane or gas produced from coal (syngas) and biomass (syngas) gasification or distillates without external fuel reforming step; the possibility of having very low environmental impact (NO_x virtually absent), with only the production of CO₂ and water in the cathode exhaust; possibility to cogenerate at temperatures of industrial interest, high efficiency of conversion that are not influenced by thermodynamic cycles and by the noise of the system. In addition, a great interest in the use of the MCFC consists in the possibility to use it to sequester CO₂, becoming not only a technology with zero emission of CO₂, but also a method to emit negative carbon dioxide if it can be sequestered.

The best application of the conventional separation techniques (washing with chemical solvents, adsorption on solids, membranes and cryogenics) occurs in pre-

combustion capture processes in which gaseous effluents are moderately rich in CO₂ (15-40%). Capture processes from flue gas (i.e., post-combustion capture according to the terminology in use) are designed especially for applications in power plants, in which, however, the low concentration of CO₂ in the flue gas (3-15%) involves processing of large volumes of gas and prohibitive energy consumption, making too expensive the separation. A flue gas, if not excessively diluted in CO₂ (i.e. not less than 30%), on the contrary, represents a composition very close to that of a typical MCFC which therefore finds its real strength in the fact that it represents one of the few possible solutions for the capture of diluted gases using cost less prohibitive. The MCFC technology allows the realization of the so called an "active" capture meaning with this term that the CO₂ separation process takes place under normal operational conditions of the fuel cell with the simultaneous production of electricity. An active system like this, allows to devise a strategy for reducing emissions through an increase of installed power.

The reported data show that the MCFC, although it has not limits related to thermochemical cycles, due to the polarization phenomena, values above 50% are hardly obtained and the costs are much higher than those of conventional conversion devices. Furthermore, when it is

powered by syngas from biomass gasification, provides a conversion efficiency of about 40% at full load operating condition. This value is slightly higher than an advanced combustion engine fueled with syngas (ICE) and, therefore, does not validate the higher level of complexity and the cost associated with a MCFC that, instead, will certainly become interesting when the costs of technology will be reduced and when problems associated with cell efficiencies, that currently limit the commercial development, will overcome.