



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Gassificazione di biomasse in acqua supercritica:  
Modellazione termodinamica

*Massimo Migliori , Girolamo Giordano*

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Report RdS/2011/135

## GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE IN ACQUA SUPERCRITICA: MODELLAZIONE TERMODINAMICA

Massimo Migliori, Girolamo Giordano (Università della Calabria, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

### *Premessa*

La presente relazione riporta i risultati delle attività di ricerca relativa alla modellazione termodinamica del processo di gassificazione di biomasse in presenza di acqua in condizioni supercritiche (SCWG). L'obiettivo dello studio della letteratura è quello di ricavare modello termodinamico semplificato che consenta di valutare gli effetti della conduzione del processo di gassificazione in condizioni supercritiche. La relazione è strutturata come segue:

- Analisi dei modelli termodinamici di gassificazione;
- Modello di equilibrio proposto;
- Implementazione del modello;
- Soluzione del modello ed analisi di sensibilità

### ***1. Analisi dei modelli termodinamici di gassificazione***

I modelli matematici basati sullo studio dell'equilibrio termodinamico di un sistema chimico che vede implicate delle biomasse in fase di gassificazione sono al momento largamente diffusi e impiegati. Il merito principale di tali modelli è la loro capacità di supporto alla progettazione e gestione del processo, per la previsione non solo dell'efficienza globale del processo, ma anche della composizione chimica dei prodotti della gassificazione. Essi, infatti, hanno assunto un ruolo alquanto rilevante nell'ottimizzazione delle condizioni operative e si sono rivelati uno strumento valido e attendibile per la stima della performance del gassificatore in sede di analisi e valutazioni preliminari, sia tecniche che economiche [1].

Tramite questi modelli è, infatti, possibile conoscere con un certo grado di accuratezza informazioni quali la temperatura di reazione, la composizione dei gas in uscita e il loro potere calorifico, dalla conoscenza preliminare di semplici informazioni, in particolare è necessario e sufficiente conoscere la composizione delle biomassa (ultimate analysis), il suo contenuto di umidità e il rapporto di alimentazione agente ossidante/biomassa.

All'equilibrio chimico un qualsiasi sistema reagente si trova nella sua composizione più stabile, ossia ad una condizione raggiunta di massima entropia e minima energia libera di Gibbs [2]. Anche se non sempre questa condizione è ottenibile, sia per la mancanza di tempi abbastanza lunghi da consentirne il raggiungimento, sia per le basse temperature operative, molti autori hanno proposto dei modelli matematici basati sull'analisi dell'equilibrio termodinamico. Ciononostante i modelli proposti hanno fornito risultati ragionevolmente in accordo con i dati sperimentali, anche se a volte, come verrà mostrato in seguito, si è reso necessario il ricorso a correzione degli stessi mediante opportune valutazioni di carattere empirico. L'approccio a tali modelli non è unico, si hanno infatti due differenti approcci: il primo, detto stechiometrico, è basato sull'analisi delle reazioni di equilibrio che prendono parte nel processo attraverso lo studio attento dei meccanismi di reazione in gioco, ossia si valutano attentamente le reazioni chimiche, le specie interessate e le costanti che regolano gli equilibri chimici; mentre il secondo, detto non-stechiometrico, è basato esclusivamente sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs del sistema, senza interrogarsi sulle possibili reazioni che hanno luogo. Generalmente nello sviluppo dei modelli termodinamici si parte dall'assunzione di alcune ipotesi semplificative, le quali sono soddisfatte non in tutti i tipi di gassificatori, ma solitamente soltanto in alcune specifiche configurazioni. Ad esempio la letteratura presenta numerosi esempi di applicazione di tali modelli con ottima riuscita di previsione in gassificatori a letto trascinato e a letto fisso in modalità downdraft. Di contro per

gassificatori a letto fisso updraft a a letto fluidizzato twin-bed i modelli necessitano, quasi sempre, di correzioni poiché forniscono stime poco accurate [2]. Prins et al. [3] in accordo con molti altri autori hanno illustrato le seguenti ipotesi generali:

- All'interno del gassificatore si assumono perfetta miscelazione e temperatura uniforme (reattore 0-D).
- Il gassificatore è considerato perfettamente isolato, le perdite di calore verso l'esterno sono quindi trascurabili ed opera in regime adiabatico.
- Le reazioni di gassificazione sono abbastanza veloci e il tempo di residenza è abbastanza lungo da consentire il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.
- Non si ha alcuna produzione di tars.

Purtroppo a causa di queste restrizioni il modello può manifestare grosse discordanze in alcune applicazioni e non in tutti i casi è in grado di fornire risultati altamente accurati, pertanto per descrivere con maggiore precisione la performance di un gassificatore si rende necessaria l'aggiunta di parametri aggiustabili ai modelli termodinamici sviluppati. Ad esempio molto spesso, a causa della bassa temperatura operativa, si giunge ad una sovrastima delle rese in CO e H<sub>2</sub> e ad una sottostima nella resa in CO<sub>2</sub>, metano, tars e char.

Proprio a tal proposito il contenuto di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> previsto ha un ruolo decisamente rilevante e discriminante nella valutazione dell'efficienza globale e della accuratezza del modello matematico proposto. La concentrazione delle due specie è fortemente legata all'equilibrio chimico, la resa in H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> è, infatti, direttamente connessa a quanto le reazioni di gassificazione sono prossime ad una condizione di equilibrio. Di seguito la descrizione di alcuni modelli rilevanti ai fini della comprensione dell'approccio seguito nello sviluppo successivo.

### 1.1 Modello termodinamico di Melgar et al. [4]

Il modello è stato sviluppato considerando un gassificatore downdraft in stato stazionario e validato sperimentalmente in una seconda fase, combinando le informazioni sull'equilibrio chimico e quelle circa l'equilibrio termodinamico di una reazione globale, al fine di predire la composizione finale dei gas prodotti e di stimare la temperatura di reazione. Oltre a questi due parametri è possibile, tramite l'impiego delle due informazioni ottenute, derivarne altri quali, ad esempio, l'efficienza globale del processo, il potere calorifico dei gas in uscita e la quantità di acqua dissociata. Il lavoro del team spagnolo include anche una analisi molto accurata

dell'influenza del rapporto combustibile/aria e del contenuto di umidità sulle caratteristiche salienti del processo e sulla composizione dei gas finali.

Gli autori nel proporre questo modello matematico assumono alcune importanti ipotesi:

- i prodotti che lasciano il reattore sono tutti in fase gassosa e predominano tra di essi specie chimiche con basso peso molecolare, principalmente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.
- Perdite di calore verso l'esterno trascurabili ovvero l'entalpia dei reagenti in ingresso uguaglia l'entalpia dei prodotti che lasciano il reattore.
- Il tempo di residenza dei reagenti è sufficiente al raggiungimento della condizione di equilibrio termodinamico.
- Tutto il carbonio presente nella biomassa è gassificato e pertanto la formazione di carbonio in fase solida è trascurabile.

Alla base del modello proposto si ha la combinazione delle leggi di conservazione della massa e dell'energia e le leggi che regolano l'equilibrio chimico, in tal modo è possibile, in un primo momento, stimare la temperatura di reazione e successivamente calcolare, in funzione di essa, la composizione dei gas all'equilibrio.

In una prima fase, partendo dalla frazione massica di carbonio nella biomassa è possibile calcolare le frazioni massiche di idrogeno, ossigeno, azoto e zolfo, e così determinare la formula bruta della biomassa C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>p</sub>N<sub>q</sub>S<sub>r</sub>.

Assumendo n = 1 si ottiene:

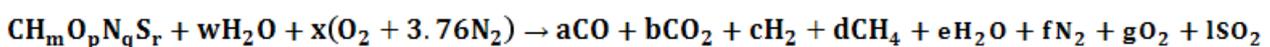
$$m = \frac{H}{C} \frac{M_H}{M_C}, \quad p = \frac{O}{C} \frac{M_O}{M_C}, \quad q = \frac{N}{C} \frac{M_N}{M_C}, \quad r = \frac{S}{C} \frac{M_S}{M_C} \quad (1)$$

In tal modo è ora possibile determinare il peso molecolare della biomassa e la quantità molare di acqua per mole di biomassa, nonché il rapporto stechiometrico aria/combustibile e l'entalpia di formazione della biomassa:

$$w = \frac{M_{bm} h}{M_{H_2O}(1 - h)} \quad (2)$$

$$h_{f,bm} = LHV_{db} + \frac{1}{M_{bm}} \sum_{i=prod} v_i h_{f,i} \quad (3)$$

Reazione chimica globale



(4)

In cui  $x$  rappresenta la quantità molare di aria usata durante il processo di gassificazione, che è possibile determinare considerando il rapporto stechiometrico aria/biomassa e il rapporto combustibile/aria di gassificazione relativa:

$$x = \frac{1}{F_{rg} F_{st}} \quad (5)$$

Bilanci materiali sugli elementi

$$C) \quad 1 = a + b + d \quad (6)$$

$$H) \quad m + 2w = 2c + 4d + 2e \quad (7)$$

$$N) \quad q + 3.76 \cdot 2x = 2f \quad (8)$$

$$O) \quad p + w + 2x = a + 2b + e + 2g + 2l \quad (9)$$

$$S) \quad r = 1 \quad (10)$$

Durante il processo di gassificazione viene fornita soltanto il 20-40% dell'aria stechiometrica, pertanto si può assumere che non ci sia ossigeno nei gas di uscita e di conseguenza  $g = 0$ . Rimangono quindi 6 equazioni con 8 incognite e per risolvere il sistema bisogna aggiungere altri 2 vincoli, si ricorre alla scrittura delle costanti di equilibrio per 2 reazioni interessate dall'equilibrio.

Si ricorre all'introduzione della reazione di metanazione:



La cui costante di equilibrio, con l'ipotesi di comportamento ideale del gas, è:

$$K_1 = \frac{P_{CH_4}}{[(P)_{H_2}]^2} \quad (12)$$

L'altra reazione presa in considerazione è la water gas shift reaction:



La cui costante di equilibrio, analogamente al caso precedente è pari a:

$$K_2 = \frac{P_{CH_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{bc}{ae} \quad (14)$$

Definite le due costanti d'equilibrio e i bilanci materiali si ha un sistema 8x8 chiuso e determinato. Ma a causa della non linearità del sistema bisogna avvalersi di un metodo numerico per la sua risoluzione: gli autori propongono l'utilizzo del metodo di Newton-Raphson.

La soluzione del sistema fornisce una stima della composizione dei gas prodotti ad una temperatura fissata. Nota la composizione finale dei gas è quindi possibile determinare la corrispondente temperatura di reazione ( $T_k$ ). In accordo con il primo principio della termodinamica, scrivendo un bilancio entalpico è possibile risalire alla temperatura operativa:

$$H_{\text{prod}}(T_k) = H_{\text{react}} + Q_{\text{in}} + Q_{\text{out}} \quad (15)$$

Dove:

$$H_{\text{react}} = \sum_{\text{react}} n_i h_{f,298}^0 + \sum_{\text{react}} n_i \int_{298}^{T_i} C_{p_i} dT \quad (16)$$

$$H_{\text{prod}}(T_k) = \sum_{\text{prod}} n_{pg} h_{f,298}^0 + \sum_{\text{prod}} n_{pg} \int_{298}^{T_k} C_{p_{pg}} dT \quad (17)$$

$T_k$  si calcola attraverso un ciclo iterativo in cui, posta una temperatura di stima si calcola  $H_{\text{prod}}(T_k)$  e si itera fino a quando l'Eq. (17) non è soddisfatta. In ultima analisi è possibile conoscere la quantità d'acqua dissociata, il potere calorifico del gas finale e l'efficienza del processo.

Il quantitativo d'acqua può essere calcolato come la differenza tra la quantità molare d'acqua presente nei gas in uscita (e) e la quantità molare iniziale di acqua nella biomassa (w).

$$\Delta_{H_2O} = e - w \quad (18)$$

Se tale quantità è inferiore a zero ( $\Delta_{H_2O} < 0$ ) allora parte dell'umidità iniziale si è decomposta in idrogeno. Per il potere calorifico, esso può essere calcolato come la somma dei prodotti delle frazioni molare dei gas presenti ( $\alpha$  per CO,  $\beta$  per H<sub>2</sub> e  $\delta$  per CH<sub>4</sub>) con il corrispondente potere calorifico.

$$LHV_{pg} = \alpha LHV_{CO} + \beta LHV_{H_2} + \delta LHV_{CH_4} \quad (19)$$

Efficienza del processo. Qui l'efficienza viene espressa sotto forma di cold gas efficiency ( $\eta_{cg}$ ) ed è definita come la relazione tra l'energia contenuta dai gas prodotti  $E_{pg}$  e l'energia della biomassa iniziale  $E_{bm}$ .

$$\eta_{cg} = \frac{E_{pg}}{E_{bm}} \quad (20)$$

Dove le energie possono essere calcolate come segue:

$$E_{pg} = a(h_{f,CO}^0 - h_{f,CO_2}^0) + c(h_{f,H_2}^0 - h_{f,H_2O}^0) + d(h_{f,CH_4}^0 - h_{f,CO_2}^0 - h_{f,H_2O}^0) \quad (21)$$

$$E_{bm} = LHV_{bm} M_{bm} \quad (22)$$

Il modello termodinamico è stato confrontato con dei dati sperimentali e successivamente Jayah et al. [5] ne hanno verificato l'attendibilità attraverso il confronto con ulteriori dati empirici, calibrando il modello in base al contenuto di metano ricavato sperimentalmente.

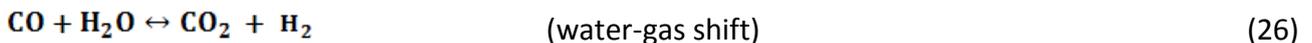
Nei dati ottenuti da Melgar et al.[4] si notano delle leggere sottostime per quanto riguarda il contenuto di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, ma nonostante ciò i dati previsti dal modello mostrano una buona omogeneità con i dati sperimentali, pertanto il modello mostra una buona accuratezza. Altre prove sperimentali sono state effettuate per validare il modello, in particolare sono state svolte

prove su del legno di pino e le informazioni previste dal modello sono molto accurate e in linea con le osservazioni sperimentali in condizioni di basso ( $Frg=1.5$ ) e normale ( $Frg=3-3.5$ ) rapporto combustibile/aria. Mentre si riscontrano rilevanti deviazioni per un rapporto combustibile/aria più alti,  $Frg > 3.5$ , sia nelle concentrazioni (in particolar modo per la concentrazione di idrogeno) che nel potere calorifico inferiore e nella cold gas efficiency.

### 1.2 Modello termodinamico di Zainal et [6]

Zainal et al.[6] propongono un modello termodinamico del tipo stechiometrico nel quale si assume che tutte le reazioni in gioco raggiungono l'equilibrio termodinamico nella zona di riduzione prima di lasciare il reattore. Anche in questo studio viene utilizzato un gassificatore a letto fisso in modalità downdraft e la formazione di tars è considerata irrilevante ai fini dello sviluppo del modello. In questa trattazione viene considerata una biomassa molto comune, ossia del materiale legnoso, con formula chimica  $CH_{1.44}O_{0.66}$ . Tuttavia il modello qui proposto non prevede il calcolo della temperatura operativa finale, la quale viene assunta nota nel corso del processo.

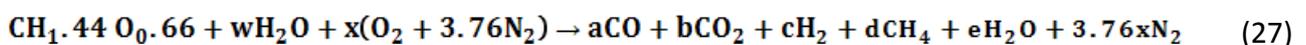
Le reazioni considerate sono le seguenti:



Le costanti di equilibrio per le reazioni (25) e per la (26) sono rispettivamente:

$$K_1 = \frac{P_{CH_4}}{[(P)_{H_2}]^2} \quad \left| \quad K_2 = \frac{P_{CH_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right.$$

La reazione globale di gassificazione può essere così scritta:



In cui  $w$  esprime la quantità di acqua per kmol di biomassa e  $x$  la quantità di ossigeno per kmol di biomassa.

Nota l'umidità contenuta per mole di biomassa (MC) è possibile risalire al valore di  $w$ , che diventa così un valore noto e non più un'incognita:

$$MC = \frac{\text{massa di acqua}}{\text{massa di biomassa}} \times 100\% \rightarrow \frac{18w}{24 + 18w} \times 100\%$$

E pertanto:

$$w = \frac{24MC}{18(1 - MC)}$$

Dato che nell'equazione globale compaiono 6 incognite si necessita di 6 equazioni indipendenti in modo da ottenere un sistema di equazioni chiuso e determinato, i 6 vincoli proposti dagli autori sono i bilanci materiali su carbonio, ossigeno e idrogeno, i due equilibri chimici sopra citati e il bilancio di energia sul gassificatore (assumendo condizioni di adiabaticità):

Bilanci materiali

$$C) \quad 1 = a + b + d \quad (28)$$

$$H) \quad w + 0.72 = c + 2d + e \quad (29)$$

$$O) \quad 0.66 + w + 2x = a + 2b + e \quad (30)$$

Costanti di equilibrio

$$K_1 = \frac{d}{c^2} \quad (31)$$

$$K_2 = \frac{bc}{ae} \quad (32)$$

Bilancio di energia

$$H_{f,wood}^0 + w (H_{f,H_2O(l)}^0 + H_{(vap)}) = aH_{f,CO}^0 + bH_{f,CO_2}^0 + eH_{f,H_2O(vap)}^0 + dH_{f,CH_4}^0 + \Delta T (cCp_{H_2} + aCp_{CO} + bCp_{CO_2} + eCp_{H_2O}) \quad (33)$$

Quindi le Eqs. (28)-(32) e l'Eq. (33) rappresentano il sistema risolvibile 6x6, di cui 4 equazioni sono lineari, mentre 2 sono non-lineari. La risoluzione del sistema, tramite il metodo numerico di Newton-Raphson, fornisce quindi la composizione dei gas in uscita dal gassificatore.

Il modello è stato applicato nella simulazione di un processo di gassificazione e successivamente confrontato con dei risultati ottenuti sperimentalmente. La biomassa utilizzata è del legno di cui è noto solo il tenore di umidità (pari al 20%), il confronto con tra dati sperimentali e predizione teoriche rivela che la percentuale prevista dal modello di H<sub>2</sub> + CO, ossia di quei gas maggiormente responsabili del potere calorifico finale, è 40.67 %, contro il 38.27% osservato sperimentalmente.

### 1.3 Modello termodinamico di Huang e Ramaswamy [7]

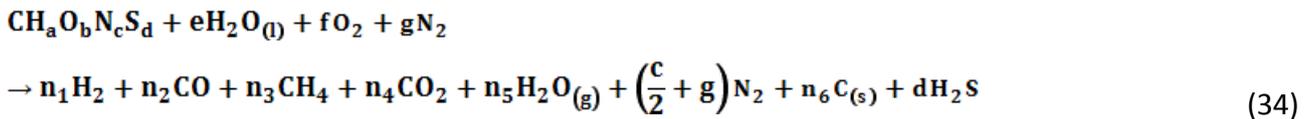
Il modello proposto prevede approccio stechiometrico in grado di considerare sia il caso in cui si ha la formazione di char, sia il caso in cui ciò non avvenga. Tuttavia gli autori hanno osservato una certa disomogeneità tra i risultati ottenuti sperimentalmente e quelli invece forniti dalla teoria. La principale causa è stata attribuita alle limitazioni cinetiche, vale a dire il trasporto di materia e di calore, che impediscono il raggiungimento delle condizioni di equilibrio. A tal proposito gli autori stessi propongono una modifica al loro iniziale modello in modo da conciliare risultati teorici ed

evidenza sperimentale, tramite un fitting a posteriori dei dati sperimentali casato sul contenuto di finale di metano.

Il modello, con inclusa modifica, può essere utilizzato per stimare in prima istanza la composizione del gas in uscita dal reattore, ma anche per una valutazione della performance del reattore, nel caso particolare un gassificatore a letto fisso in modalità downdraft.

La biomassa considerate è una generica biomassa legno-cellulosica con formula chimica  $CH_aO_bN_cS_d$ , la cui composizione può essere determinata attraverso delle analisi del tipo ultimate. Nella strutturazione del modello si assume che le reazioni di gassificazione raggiungono l'equilibrio termodinamico e i prodotti delle reazioni sono i gas  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2S$ , e del char (costituito esclusivamente da carbonio), mentre le ceneri, inerti nei confronti delle reazioni, non vengono considerate nella stesura del modello.

La reazione globale di gassificazione è scritta come:



Bilanci materiali sugli elementi

$$C) \quad 1 = n_2 + n_3 + n_4 \quad (\text{non considerando la formazione dei char}) \quad (35)$$

$$C) \quad 1 = n_2 + n_3 + n_4 + n_6 \quad (\text{considerando i char}) \quad (36)$$

$$H) \quad a + 2e = 2n_1 + 4n_3 + 2n_5 + 2d \quad (37)$$

$$O) \quad b + e + 2f = n_2 + 2n_4 + n_5 \quad (38)$$

Le relazioni di equilibrio si riferiscono alla reazione di steam reforming del metano



Alla Water-gas shift



Ed alla reazione (solo in presenza dei char)



Le cui costanti di equilibrio si scrivono come

$$K_1 = \frac{n_2 n_1^3 P_t^2}{n_3 n_5} \quad (42) \quad \left| \quad K_2 = \frac{n_4 n_1}{n_2 n_5} \quad (43) \quad \left| \quad K_3 = \frac{n_2 n_1 P_t}{n_5} \quad (44) \right. \right.$$

se  $P_T$  rappresenta la pressione operativa.

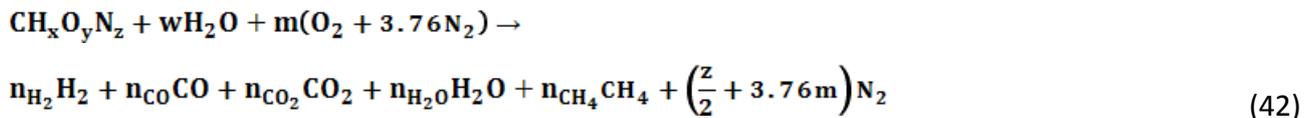
La soluzione simultanea dei bilanci sugli elementi e l'imposizione dell'equilibrio chimico consente di ottenere la composizione finale del gas all'equilibrio la quale è confrontata con dati sperimentali ottenuti dalla gassificazione di legno dell'albero da gomma (Hevea) e un campione di rifiuti solidi

urbani (RSU). L'analisi dei risultati rivela un non completo accordo tra i dati e tale evidenza è attribuita al mancato raggiungimento delle condizioni di equilibrio durante gli esperimenti. Gli autori, come anticipato, suggeriscono, quindi una procedura di fitting dei dati attraverso un parametro matematico che "altera" il valore della costante di equilibrio. Tale procedura non ha alcun significato fisico e fa perdere di generalità alla modellazione (il parametro utilizzato cambia se cambia il sistema sperimentale da simulare) ma resta una importante evidenza: per basse temperature operative (inferiori a 500°C) è difficile raggiungere, nei tempi di processo le condizioni di equilibrio termodinamico.

#### 1.4 Modello termodinamico di Jarunghammachote e Dutta [8]

Il modello matematico è basato sullo studio dell'equilibrio termodinamico con approccio stechiometrico, in grado di prevedere la temperatura operativa del sistema, la composizione finale dei gas in uscita e il loro potere calorifico. Tuttavia per migliorare la performance e l'attendibilità del modello, anche in questo caso, gli autori hanno proposto una modifica di quest'ultimo con l'aggiunta di coefficienti moltiplicativi alle costanti di equilibrio, sui quali esistono le stesse riserve espresse in precedenza.

La reazione globale del processo è:



In cui x, y e z rappresentano il numero di atomi di idrogeno, ossigeno e azoto nella biomassa di partenza; w è la quantità di umidità per kmol di biomassa; m è il quantitativo di ossigeno per kmol di biomassa; n<sub>i</sub> rappresenta il numero di moli della specie i-esima.

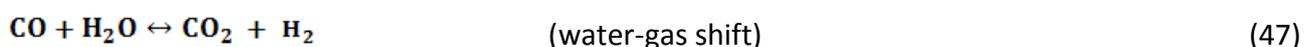
I bilanci materiali assumo no la forma:

$$\text{C) } \quad \text{n}_{\text{CO}} + \text{n}_{\text{CO}_2} + \text{n}_{\text{CH}_4} = 1 \quad (43)$$

$$\text{H) } \quad x + 2w = 2\text{n}_{\text{H}_2} + 4\text{n}_{\text{CH}_4} + 2\text{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (44)$$

$$\text{O) } \quad w + 2m + y = \text{n}_{\text{CO}} + 2\text{n}_{\text{CO}_2} + \text{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (45)$$

L'equilibrio chimico stato imposto sulla base delle costanti di equilibrio e non sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.



Tutti i gas presenti sono assunti esser ideali e la pressione operativa è considerata pari a 1 atm.

Per il calcolo delle costanti di equilibrio è fondamentale la conoscenza della temperatura, quindi si rende necessaria l'impostazione di un bilancio entalpico che considera T come temperatura di reazione e 298 K come temperatura iniziale:

$$\sum_{j=\text{react}} \bar{h}_{f,j}^0 = \sum_{i=\text{prod}} n_i (\bar{h}_{f,i}^0 + \Delta \bar{h}_{T,i}) \quad (48)$$

La procedura di soluzione prevede la risoluzione contemporanea dei bilanci di massa e l'imposizione della condizione di equilibrio termodinamico.

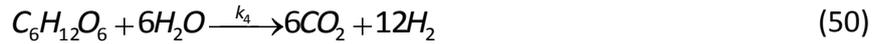
Il modello sviluppato è stato confrontato con i risultati ottenuti sperimentalmente [5] e tra i dati previsti dal modello e quelli ottenuti sperimentalmente è stato stimato un errore quadratico medio pari al 14-16%, utilizzando come biomassa del legno dell'albero della gomma (Hevea). C'è un sostanziale accordo tra gli autori, nell'affermare causa della discordanza siano le limitazioni imposte dal modello, come le assunzioni di idealità per i gas presenti e di assenza di char e tar, oltre al molto probabile mancato raggiungimento della condizione di equilibrio termodinamico. Per questa ragione, anche per questo modello sono state apportate modifiche basate sul fitting del dato sperimentale della quantità di metano attraverso l'uso di coefficienti numerici.

L'analisi di questi quattro modelli termodinamici, sia pur non in condizioni supercritiche, ha consentito di identificare tratti comuni che saranno utilizzati nella modellazione successiva. Nonostante siano state analizzate differenti campioni di biomasse le conclusioni sono state alquanto uniformi per la composizione dei gas prodotti. Infatti gli studi in merito, in assenza di acqua in condizioni supercritiche, mostrano che il quantitativo di CO e CO<sub>2</sub> è fortemente legato al contenuto di umidità nella biomassa, essi infatti mostrano rispettivamente un aumento e una riduzione notevole all'aumento del tasso di umidità. Al contrario CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> mostrano un leggero incremento in concentrazione all'aumento della quantità di acqua.

Un dato interessante che emerge anche è che, fra le reazioni chiave che prendono parte in un processo di gassificazione, due sono essenziali e costituiscono un parametro relevantissimo per lo sviluppo di un modello termodinamico per la gassificazione di biomasse: la reazione di water-gas shift e la reazione di metanazione. Su queste due reazioni è infatti basata l'intera analisi degli equilibri chimici e dalla loro evoluzione scaturisce la composizione dei gas finale e l'attendibilità del modello. Inoltre è tratto comune la necessità di elevate temperature affinché il sistema raggiunga condizioni prossime all'equilibrio termodinamico ed i dati ottenuti siano paragonabili con i risultati sperimentali.

## 2. Modello Termodinamico proposto

Il modello termodinamico sviluppato prevede lo studio della gassificazione del glucosio in presenza di acqua in condizioni supercritiche. Si assume che il glucosio viene preventivamente scomposto secondo le reazioni irreversibili [9] di reforming:



Alle quali fanno seguito, come accennato sopra, le reazioni di Water Gas Shift e di metanazione.



In analogia ai modelli illustrati, la risoluzione prevede la scrittura dei bilanci di materia e l'imposizione delle condizioni di equilibrio termodinamico. In merito a quest'ultimo, dal momento le condizioni sono ben distanti da quelle di gas ideali (assunte in tutti i modelli analizzati, per via delle basse pressioni), è necessario dettagliare quali siano i fondamenti teorici che consentono di considerare, nella modellazione, l'effetto delle elevate pressioni che si realizzano per portare l'acqua in condizioni supercritiche.

### 2.1 Fondamenti dell'equilibrio termodinamico [10, 11]

Per un qualsiasi sistema multicomponente, nel qual avviene una reazione chimica, l'energia libera di Gibbs è esprimibile in funzione del potenziale chimico:

$$G_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (53)$$

dove il numero di moli della specie  $i$ -esima può essere calcolato come:

$$n_i = n_i^0 + \sigma_i \xi \quad (54)$$

essendo  $\sigma$  il coefficiente stechiometrico della specie che risulta maggiore di zero per i prodotti e minore di zero per i reagenti.

Volendo calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs al variare delle composizioni dei singoli componenti la miscela, a pressione e temperatura costante, si ha:

$$dG|_{T,p} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_{j \neq 1}} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_N} \right)_{T,p,n_{j \neq N}} dn_N \quad (55)$$

ricordando la 54 si può scrivere

$$dn_i = \sigma_i d\xi$$

e si perviene, per la variazione di  $G$  alla forma:

$$dG_{tot} = \left( \sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_i \right) d\xi \quad (56)$$

dalla quale si ricava

$$\left( \frac{\partial G_{tot}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_i \quad (57)$$

Per comodità, si introduce la quantità  $\Delta G$ , chiamata affinità definita come segue:

$$\alpha = \Delta G = \left( \frac{\partial G_{tot}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_i$$

che rappresenta la variazione di  $G$  per una reazione che avvenga stechiometricamente. Lo studio termodinamico prevede la possibilità che una reazione possa o meno avvenire senza alcun limite di tempo. Lo studio termodinamico delle reazioni chimiche non consente di definire  $\dot{\xi}$  in termini cinetici, cioè come velocità di reazione legata alle concentrazioni, ma, piuttosto possiamo definire  $\dot{\xi}$  come la velocità di avanzamento della reazione.

Nel momento in cui il sistema raggiunge la condizione di equilibrio caratterizzata da

$$\xi = \xi^*$$

la variazione con il tempo di  $\dot{\xi}$  va a zero, mentre sarà positivo decrescente quando  $\xi < \xi^*$  e negativo decrescente per  $\xi > \xi^*$ .

Pertanto, se nella trasformazione da reagenti a prodotti si verifica che  $\Delta G < 0$ , e ricordando la definizione di affinità, risulta  $\alpha < 0$ , la reazione procede avendosi  $\dot{\xi}$  positiva. Lo stesso ragionamento può farsi nel caso opposto quando si consideri la reazione inversa. Comunque questo ragionamento è valido soltanto perché  $G$  tende verso una condizione di minimo.

Se si esclude dall'analisi, almeno per il momento, l'aspetto cinetico della reazione (velocità  $\neq 0$ ) resta da chiedersi come si possa effettuare lo studio termodinamico di una situazione di equilibrio stabile per cui vale

$$\Delta G = 0$$

Lo studio assume come punto di partenza, in assenza di dissipazioni viscosi:

$$0 = \Delta G \equiv \sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_i \quad (58)$$

Occorre esplicitare  $\mu_i$  e, per farlo necessita un riferimento che può essere assunto alla temperatura del sistema ottenendo:

$$\mu_i = \mu_{i,rif} + RT \ln a_i \quad (59)$$

Sostituendo l'eq.9.2.2 nella 9.2.1 si ottiene:

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

Sfruttando le proprietà dei logaritmi la relazione precedente può essere riscritta nella forma

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_{i,rif} + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} = 0 \quad (60)$$

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

- a) Temperatura del sistema e Pressione atmosferica;
- b) Composti puri;
- c) Comportamento ideale per i composti in fase gas.

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

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i \mu_{i,rif} = r \quad (61)$$

Questo termine non rappresenta nient'altro che la variazione d'energia libera di Gibbs per la reazione a  $p=1atm$ , con i composti considerati puri ed alla temperatura del sistema e viene indicato con  $\Delta G^0$ . Sostituendo nell'eq. 60 si ottiene

$$\Delta G^0 + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} = 0 \quad (62)$$

che può essere riscritta come

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} \quad (63)$$

Si osservi come in questa relazione risulta spaccata la funzionalità rispetto alle variabili  $T$ ,  $p$  concentrazioni, avendosi a sinistra dell'uguale un termine che dipende soltanto dalla temperatura ed a sinistra un termine che dipende da tutte le altre variabili. L'eq.63 è chiamata equazione d'equilibrio e, introducendo la costante d'equilibrio  $K$  definita come

$$K \equiv e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (64)$$

assume la forma

$$K_a = \prod_{i=1}^N a_i^{\sigma_i} \quad (65)$$

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

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (66)$$

Ed esiste, quindi, un problema di calcolo delle attività e di calcolo del  $\Delta G^0$ .

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

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_{i,ref}} = \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} = \frac{\bar{f}_i}{1} \quad (67)$$

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

$$K_a = K_f = \prod_{i=1}^N \bar{f}_i^{\sigma_i} \quad (68)$$

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

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{1atm} \cong \frac{f_i^0 y_i}{1atm} \cong \frac{\pi v_i y_i}{1atm} \quad (69)$$

Allora

$$K = K_a = K_f = K_v \cdot K_y \cdot \Pi^{\sum \sigma_i} = K_v \cdot K_y \cdot \Pi^{\Delta \sigma} \quad (70)$$

Che si ottiene definendo:

$$K_a = K_v = \prod_{i=1}^N v_i^{\sigma_i} \quad (71)$$

dove la variazione del coefficiente stechiometrico  $\Delta \sigma$ , che compare nella costante di equilibrio, coincide con la variazione del numero di moli se tutti i componenti del sistema sono in fase gassosa.

Nel caso specifico, quindi, considerando lo schema di reazioni di interesse (dettagliato nel paragrafo che segue), il modello necessita del calcolo di:

- Variazione di energia libera di Gibbs allo stato standard per il calcolo di  $\Delta G^0$ ;
- Bilancio di materia per il calcolo delle frazioni molari all'equilibrio;
- Calcolo dei coefficienti di fugacità, per portare in conto l'effetto dell'alta pressione sul comportamento delle specie tramite  $K_v$ .

### 3. Implementazione del modello

Come già descritto in precedenza il modello sviluppato prevede l'analisi di equilibrio delle reazioni di conversione del glucosio in condizioni supercritiche. Le assunzioni prevedono la decomposizione rapida del glucosio secondo due differenti reazioni di reforming (49) (50) e, successivamente, l'instaurarsi delle condizioni di equilibrio della reazione di water gas shift (51) e di metanazione (52). Allo stato attuale non si è in grado di stabilire quale sia l'effettivo percorso di reazione di reforming, ovvero quali sia la reale incidenza di entrambe le reazioni di decomposizione del glucosio. È stato, quindi, impostato uno studio di sensibilità definendo un parametro adimensionale  $\alpha$  come:

$$\alpha = \frac{\text{Moli di glucosio convertite nella (49)}}{\text{Moli di Glucosio alimentate}} \quad (72)$$

Assumendo che tutto il glucosio alimentato si converta, si può ricavare la relazione:

$$\alpha = \frac{\text{Moli di glucosio convertite nella (50)}}{\text{Moli di Glucosio alimentate}} \quad (73)$$

Sulla base di queste assunzioni è possibile impostare il calcolo considerando differenti temperature e pressioni in condizioni supercritiche.

#### 3.1 Bilancio di materia

Detto  $n_0$  il numero di moli di glucosio alimentato ed  $n_1$  quello di acqua aggiunto, identificando con  $n_2$  il numero di moli di monossido di carbonio che si convertono nella reazione di water gas shift e con  $n_3$  il numero di moli di monossido di carbonio che si convertono nella reazione di metanazione

COMPONENTI	IN	REAGITO	OUT
$C_6H_{12}O_6$	$n_0$	$-\alpha n_0 - (1-\alpha) n_0$	-
$H_2O$	$n_1$	$-6(1-\alpha) n_0 - n_2 + n_3$	$n_1 - 6(1-\alpha) n_0 - n_2 + n_3$
$CO$	-	$6\alpha n_0 - n_2 - n_3$	$6\alpha n_0 - n_2 - n_3$
$CO_2$	-	$6(1-\alpha) n_0 + n_2$	$6(1-\alpha) n_0 + n_2$
$H_2$	-	$6\alpha n_0 + 12(1-\alpha) n_0 + n_2 + 3n_3$	$6\alpha n_0 + 12(1-\alpha) n_0 + n_2 + 3n_3$
$CH_4$	-	$n_3$	$n_3$
$N_{tot}$	$n_0 + n_1$	$11 n_0 - 2 n_3$	$12 n_0 + n_1 - 2 n_3$

Tab.1: Bilancio di materia sul sistema reagente

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

$$K_y^I = \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} = \frac{[(1-\alpha)n_0 + n_2] \cdot [\alpha n_0 + 12 \cdot (1-\alpha)n_0 + n_2 + n_3]}{[\alpha n_0 - n_2 - n_3] \cdot [1 - 6(1-\alpha)n_0 - n_2 + n_3]} \quad (74)$$

$$K_y^{II} = \frac{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}^3}{y_{CO} \cdot y_{H_2}} = \frac{[n_3] \cdot [1 - 6(1-\alpha)n_0 - n_2 + n_3]}{[\alpha n_0 - n_2 - n_3] \cdot [\alpha n_0 + 12 \cdot (1-\alpha)n_0 + n_2 + n_3]^3} \cdot \frac{1}{[2n_0 + n_1 - 2 \cdot n_3]^2} \quad (75)$$

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

$$K_{eq}^I = K_v^I \cdot K_n^I \cdot \left( \frac{\Pi}{n_{tot}} \right)^{\Delta\sigma} \quad (76)$$

$$K_{eq}^{II} = K_v^{II} \cdot K_n^{II} \cdot \left( \frac{\Pi}{n_{tot}} \right)^{\Delta\sigma} \quad (77)$$

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

### 3.2 Calcolo della costante di equilibrio

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

$$K \equiv e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (78)$$

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (79)$$

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

$$\Delta H^0(T) \equiv \sum_i \sigma_i \cdot \left[ \Delta H_i^0(298^{\circ}K) + \int_{298}^T \tilde{c}_{p,i} dT \right] \quad (80)$$

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

$$\Delta H^0(T) \equiv \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (81)$$

Dove il termine  $\Delta H_{298}^0$  è la variazione di entalpia dovuta alla reazione allo stato standard e può essere calcolato utilizzando i calori molari standard di formazione o di combustione. Nella fattispecie, si sono utilizzati i valori dell'entalpia di formazione standard e della variazione di energia libera Standard alla temperatura di 298K [12]:

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

**Tab.2: Entalpia ed energia libera di Gibbs di formazione a 298K**

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (82)$$

si ottiene per  $\Delta S^0$ :

$$\Delta S^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (83)$$

Nel caso in esame il calore specifico dei singoli componenti può essere espresso attraverso una polinomiale dipendente dalla sola temperatura [12]:

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (84)$$

In cui i valori delle costanti rappresentano i parametri materiali, diversi per i differenti componenti. In particolare, i dati utilizzati nel modello sono [adattato da 13]:

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

**Tab.3: Parametri materiali del calore specifico**

### 3.3 Calcolo dei coefficienti di fugacità

il coefficiente di fugacità  $v$  è definito come il rapporto tra la fugacità del componente puro e la sua pressione.

$$v = \frac{f}{p} \quad (685)$$

In condizioni di temperatura costante si può utilizzare una definizione differente

$$\begin{cases} d\tilde{G} = RT d \ln f \\ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \end{cases} \quad (86)$$

che, applicando le equazioni di Maxwell nel caso isoterma consente di esprimere il coefficiente di fugacità in funzione del coefficiente di compressibilità  $z$

$$\ln \left( \frac{f}{p} \right) = \int_0^p \left( z - 1 \right) \frac{dp}{p} \quad (87)$$

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

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{p}{p_c} \\ T_r &= \frac{T}{T_c} \end{aligned} \quad (88)$$

Ovvero:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln v = \int_0^{p_r} \frac{B^0 + \omega B^1}{T_r} dp_r = \frac{p_r}{T_r} \left( B^0 + \omega B^1 \right) \quad (89)$$

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

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (90)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (91)$$

Nel caso specifico [12]:

Specie	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$ [-]
CO	132,920	34,990	0,048
H <sub>2</sub> O	647,096	220,640	0,345
CO <sub>2</sub>	304,210	73,830	0,224

$H_2$	33,190	13,130	-0,216
-------	--------	--------	--------

**Tab.4: Condizioni critiche e fattore acentrico**

#### 4. Soluzione del modello ed analisi di sensibilità

Il modello, Eq. (76)-(91), è stato implementato e risolto attraverso un simulatore di processo UniSim Design R390.1 (Honeywell, USA) e sono state variate le condizioni operative entro gli intervalli di Tab.5, con l'obiettivo di studiare il processo nell'intorno della pressione supercritica ed a temperature che rendono valida l'ipotesi di raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Inoltre sono stati imposti diversi rapporti glucosio/acqua al fine di valutare anche l'effetto della diluizione sulle prestazioni del processo:

<b>Pressioni [bar]</b>	160	220	280	-
<b>Temperature [k]</b>	823	873	923	973
<b>Rapporto Glucosio/acqua [w/w]</b>	0.05	0.1	0.15	-

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

Il risultato del modello, sulla base del bilancio di materia di Tab. 1, è la composizione del sistema all'equilibrio e per comodità di analisi, saranno riportate le composizioni dei prodotti di interesse su base anidra. Inoltre, per valutare la resa del processo, è opportuno definire il rapporto molare  $\chi$  che rapporta le moli di ogni prodotto per mole di glucosio alimentato.

$$\chi_i = \frac{\text{moli del componente } i\text{-esimo}}{\text{moli di glucosio alimentato}} \quad (92)$$

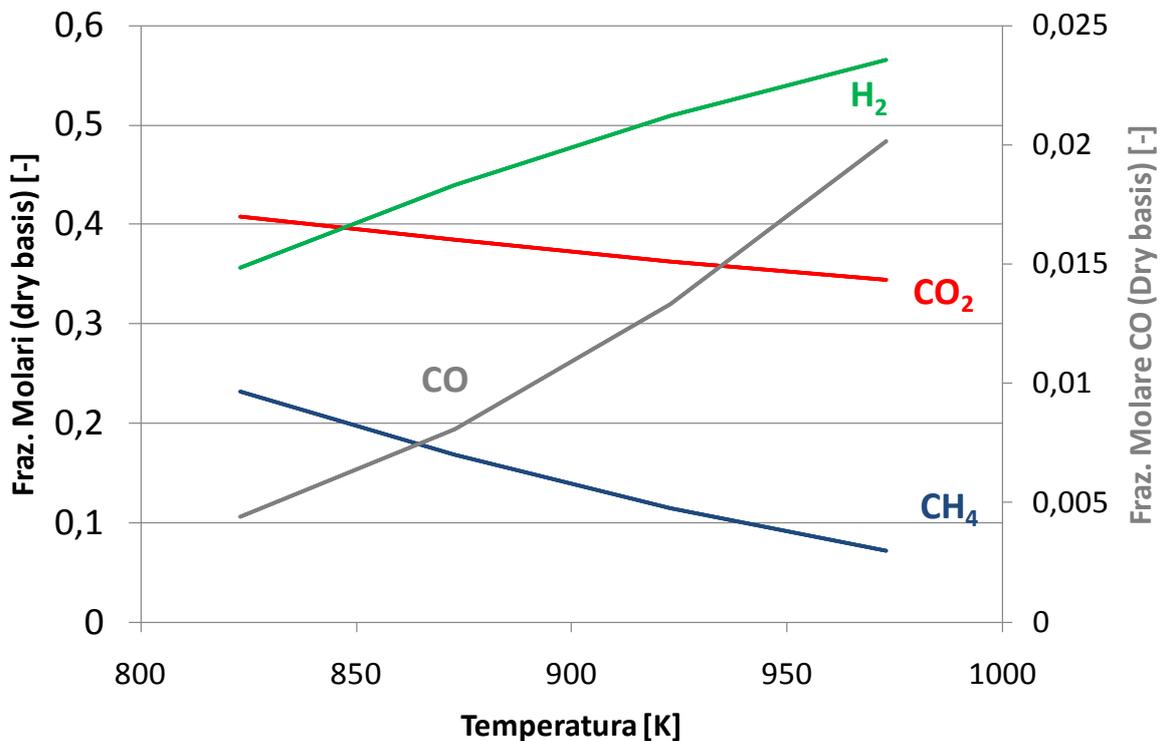


Fig.1: Composizioni di equilibrio al variare della distribuzione della reazione di reforming del glucosio.

#### 4.1 Analisi di sensibilità al parametro $\alpha$

Dal momento che non è stato possibile, attraverso una analisi sperimentale, stabilire univocamente il valore del parametro  $\alpha$  (ovvero il percorso delle reazioni di reforming del glucosio), è stato impostato uno studio di sensibilità facendo variare tale parametro e valutando l'effetto sulla composizione di equilibrio. Le simulazioni sono state condotte mantenendo la pressione  $P$  pari a 220 Bar, considerando tutte le temperature di Tab. 5, considerando un rapporto di alimentazione glucosio/acqua pari a 0.1 e facendo assumere al parametro  $\alpha$  i tre valori 0.1 – 0.5 – 0.9. Il risultato è riportato in Fig.1.

Come si vede, tutte le composizioni dei diversi prodotti per i tre valori di  $\alpha$  si sovrappongono tra di loro (fino ad apparire una unica curva) e questo stabilisce come ci sia sostanziale indipendenza della condizioni finali di equilibrio dal percorso di reforming che il glucosio segue nel corso della gassificazione. Pertanto le successive valutazioni saranno utilizzando le simulazioni relative ad un valore intermedio di  $\alpha$  pari a 0.5.

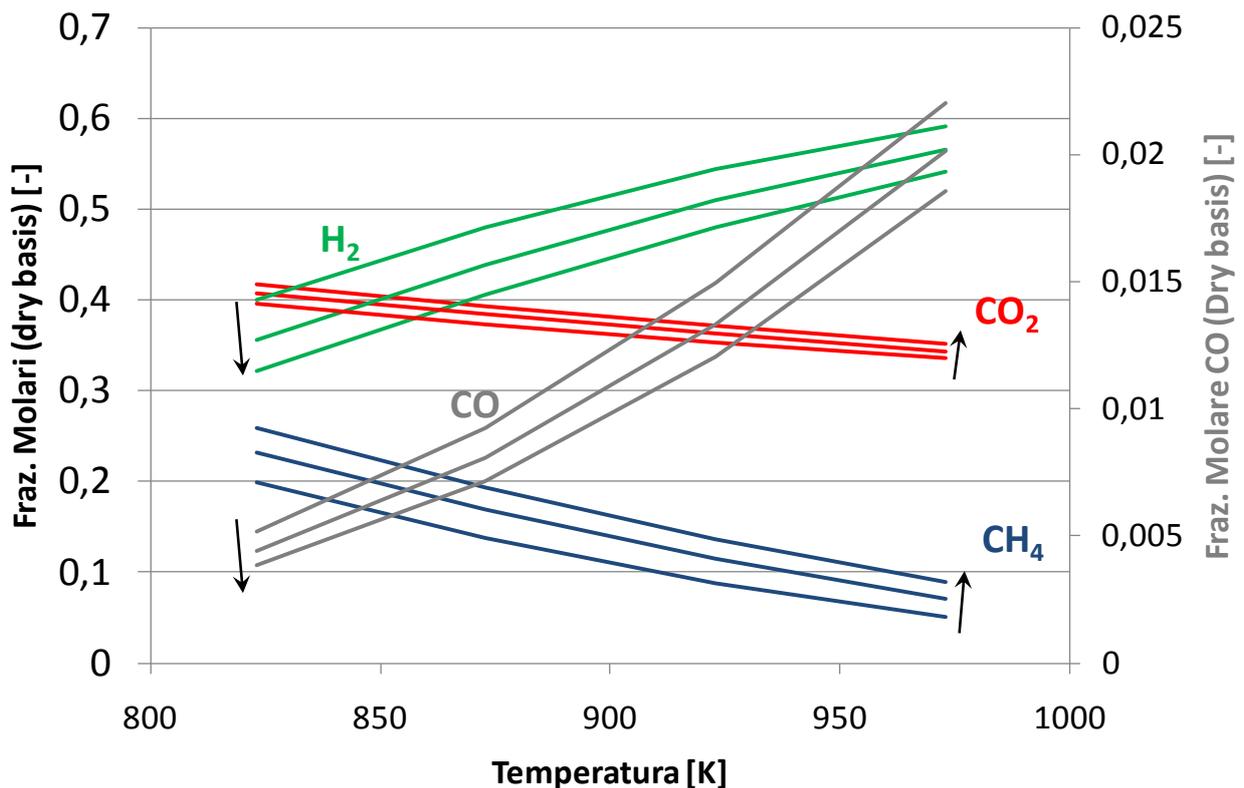


Fig.2: Composizioni di equilibrio al variare della pressione (crescente nella direzione delle frecce).

#### 4.2 Dipendenza dalla temperatura

La fig. 1 consente inoltre di ricavare la dipendenza delle composizioni di equilibrio dalla temperatura, mostrando come l'incremento della temperatura diminuisce la frazione molare di anidride carbonica e di metano a vantaggio del monossido di carbonio e dell'idrogeno. Questo evidenzia, complessivamente (per via della diminuzione di  $\text{CO}_2$ ) un miglioramento della qualità del gas in cui le componenti reattive ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) aumentano se si opera a temperatura più alta.

#### 4.2 Dipendenza dalla pressione

Il modello è stato anche testato analizzando i risultati a diverse pressioni, in accordo ai parametri della tab. 5, mantenendo un rapporto di alimentazione glucosio/acqua pari a  $0.1 \alpha = 0.5$ . Il risultato è riportato in fig.2, dove si vede che l'aumento della pressione operativa ha un effetto sostanzialmente invariante (in realtà leggermente penalizzante) sul tenore di anidride carbonica. Questo garantisce che il tenore del gas ottenuto debba essere valutato considerando la variazione dei prodotti reattivi ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) e l'analisi dei risultati mostra un beneficio sulla qualità del gas derivante dall'aumento della pressione in quanto aumenta il tenore di metano a scapito degli altri due componenti.

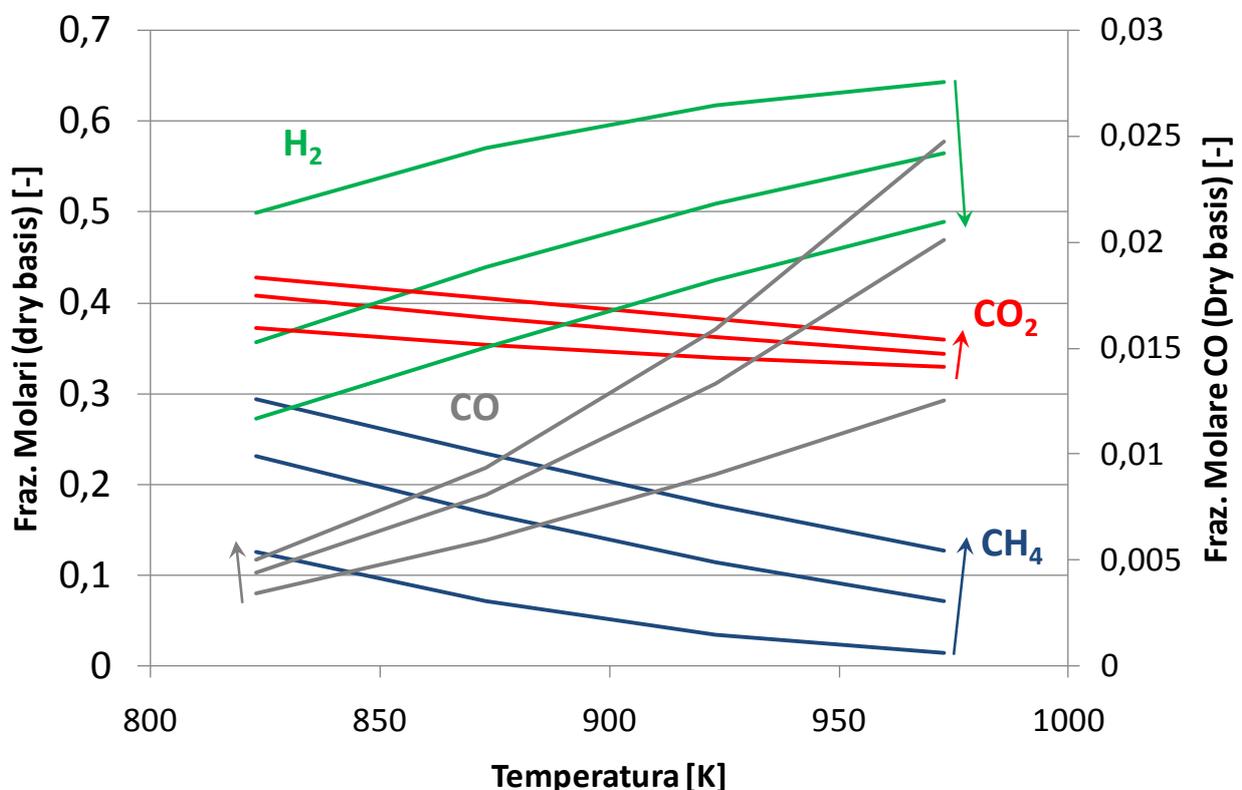


Fig.3: Composizioni di equilibrio al variare del rapporto glucosio/acqua in alimentazione (crescente nella direzione delle frecce).

#### 4.4 Dipendenza dalla concentrazione di glucosio

Il modello è stato testato, infine, considerando diversi rapporti acqua glucosio, per valutare la sensibilità alla diluizione della alimentazione, in accordo con i parametri di Tab.5 ed i risultati sono portati in fig.3. Come si vede, la diluizione (crescente in direzione opposta alle frecce) provoca un significativo aumento della resa in idrogeno, a conferma del fatto che, in condizioni supercritiche è l'acqua una fonte rilevante di idrogeno (fino al 50% di quello contenuto nel gas prodotto) [14]. In relazione all'effetto della diluizione sui componenti carboniosi, occorre notare che l'aumento della concentrazione di glucosio determina l'aumento della frazione molare di CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e, per via dell'anidride carbonica, ciò potrebbe determinare una diminuzione della resa qualitativa del gas.

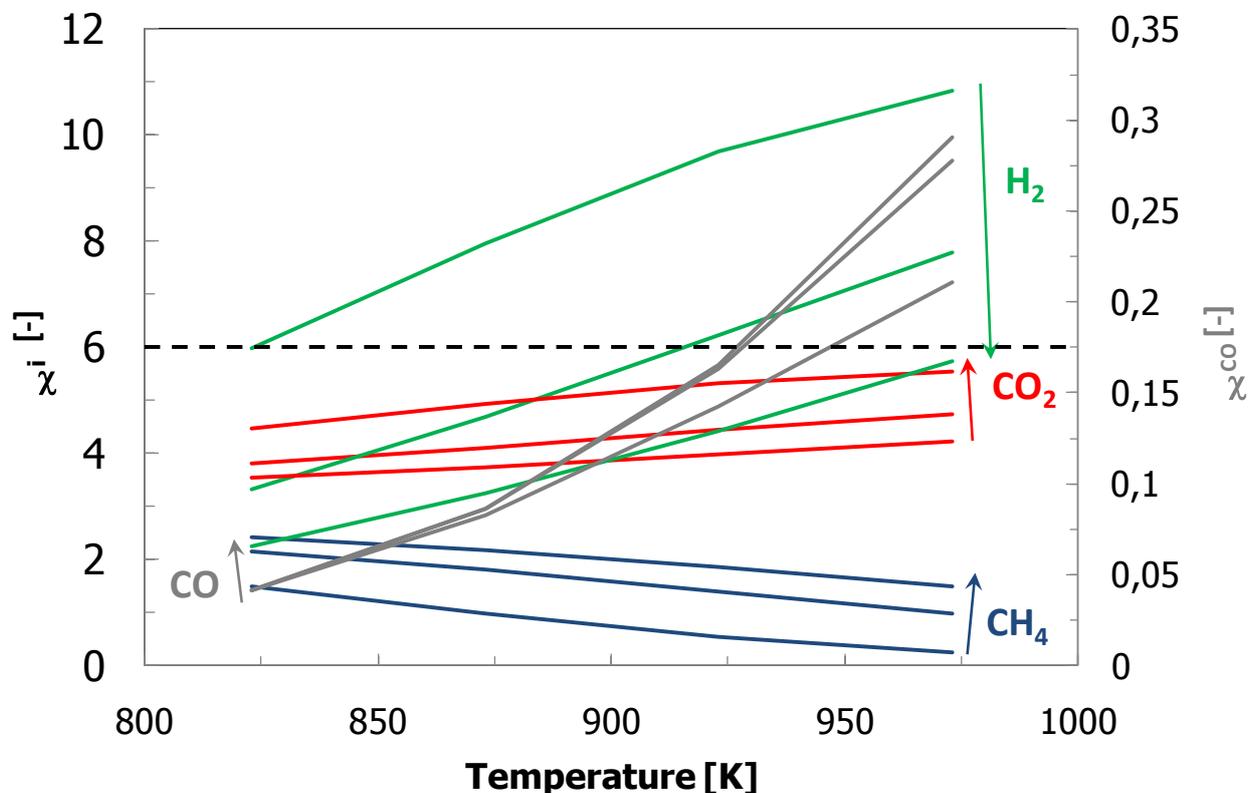


Fig.4: rese di equilibrio variare del rapporto glucosio/acqua in alimentazione (crescente nella direzione delle frecce).

In realtà, i risultati di fig.3 non sono esaustivi al fine di un confronto delle prestazioni per diverse concentrazioni iniziali in quanto le diverse simulazioni sono condotte variando la quantità di biomassa alimentata. Questo rende necessario valutare i risultati in termini di resa, eq. (92), che riporta le moli di prodotti normalizzate rispetto alla quantità molare di glucosio alimentato. I risultati sono mostrati in fig. 4 e la linea tratteggiata è indicativa del rapporto:

$$\chi_i = \frac{\text{moli di idrogeno}}{\text{molidi glucosio alimentato}} = 6 \quad (93)$$

Overo del rapporto stechiometrico tra il glucosio e l'idrogeno.

Tale soglia limite è interessante perchè qualsiasi valore di  $\chi$  superiore indica certamente un apporto di idrogeno esterno rispetto alla biomassa. L'analisi della figura rivela quindi che per alte diluizioni (rapporto massico 0.05) a tutte le temperature si realizza un significativo aumento della resa in idrogeno oltre quella stechiometrica, ossia è l'acqua in condizioni supercritiche che diventa a sua volta fonte di idrogeno per i prodotti [14]. Da notare che ciò si realizza, ad alte temperature anche per valori intermedi di diluizione mentre ad alti valori di concentrazione di biomassa la resa si mantiene al di sotto del valore stechiometrico. Questo non deve stupire dal momento che anche il metano contribuisce a sottrarre idrogeno, coerentemente, la sua resa aumenta all'aumentare della diluizione. Si noti, quindi come i risultati di questo modello semplificato, pur in assenza di prove sperimentali apposite per una sua validazione, hanno mostrato una coerenza intrinseca con la fisica ed problema e con le evidenze sperimentali ottenute in condizioni simili per questo tipo di reazione (es. resa in idrogeno) [15].

## Bibliografia

- [1] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, "Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach.," *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 154, no. 1-3, pp. 14-25, 2009.
- [2] M. Puig-Arnavat, J. C. Bruno, A. Coronas, "Review and analysis of biomass gasification models," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 9, pp. 2841-2851, 2010.
- [3] J. F. Prins MJ, Ptasinski KJ, "From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiency," *Energy*, vol. 32, pp. 1248-59, 2007.
- [4] A. Melgar, J. F. Perez, H. Laget, and A. Horillo, "Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, no. 1, pp. 59-67, 2007.
- [5] S. D. Jayah TH, Aye L, Fuller RJ, "Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying," *Biomass Bioenergy*, vol. 25, pp. 459-69, 2003.
- [6] Z. Zainal, "Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials," *Energy Conversion and Management*, vol. 42, no. 12, pp. 1499-1515, 2001.
- [7] H.-J. Huang and S. Ramaswamy, "Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach.," *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 154, no. 1-3, pp. 14-25, 2009.
- [8] S. Jarungthammachote, A. Dutta, "Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier," *Energy*, vol. 32 (9), pp. 1660-1669, 2007.
- [9] O. Bobleter, "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants." *Progress in Polymer Science*, vol. 19, pp. 797-841, 1994.
- [10] S. I. Sandler, "Chemical Biochemical and Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons Inc, 2006
- [11] B. de Cindio , "Dispense del Corso di Termodinamica", Università della Calabria, Corso di Laurea in ingegneria Chimica ex DM 270, 2010.

- [12] D. Green. R. Perry "Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th ed.)", McGraw-Hill, 2007.
- [13] O. A. Haugen, K.M. Watson, R.A. Ragatz, "Chemical Process Principles (Part-I): Material and Energy Balances", Asia Publishing House (1995).
- [14] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, B. van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse and M. J. Antal Jr, "Biomass gasification in near- and supercritical water: Status and prospects." Biomass Bioenergy, vol. 29, pp. 269-292, 2005.
- [15] I.-G. Lee, M.-S. Kim, S.-K. Ihm, "Gasification of Glucose in Supercritical Water", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 41, pp. 1182-1188, 2002.