



## Ricerca di Sistema elettrico

Elementi a membrana semi-permeabile per  
l'apporto dell'ossigeno nella gassificazione  
del carbone e nel reforming del metano.

*T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci*



UNIVERSITA'  
DEGLI STUDI  
DELL'AQUILA

ELEMENTI A MEMBRANA SEMIPERMEABILE PER L'APPORTO DI OSSIGENO NELLA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE E NEL REFORMING DEL METANO

T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: B.2 – Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "PAR 2012-13 tra ENEA e Università dell'Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stando

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Pier Ugo Foscolo

## Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 CARATTERISTICHE DEL LETTO FLUIDIZZATO	5
2.2 PROCEDURE DI CALCOLO PER IL MODELLO SHORT-CUT	8
2.3 VALUTAZIONE DELLA PERMEABILITÀ DELL'OSSIGENO LATO GASSIFICATORE: PROCESSI SIMULTANEI DI COMBUSTIONE DEL CHAR E DIFFUSIONE DELL'OSSIGENO	9
3 CONCLUSIONI	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	16
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	18

## Sommario

Obiettivo dell'attività è stato quello di studiare e simulare attraverso un approccio modellistico-matematico, il comportamento di elementi a membrana semi-permeabile per l'apporto di ossigeno nei sistemi di reazione: gassificazione vapore-ossigeno del carbone e steam-reforming del metano. Si è proceduto inoltre ad un'attenta analisi di letteratura volta a fornire un'ampia panoramica dell'oggetto di studio e dei sistemi innovativi che prevedono l'utilizzo di tali membrane.

La trattazione riguarda, nello specifico, reattori a membrana a trasporto ionico di natura perovskitica per sistemi di gassificazione del carbone, che integrano la separazione dell'aria e la conversione di combustibile con notevole riduzione della complessità e del dispendio energetico associato.

I primi calcoli considerano tre resistenze in serie al flusso di ossigeno, dall'interno dei tubi-membrana fino al gassificatore nel quale detti tubi sono immersi verticalmente. È stato sviluppato un modello short-cut per il lato gassificatore nel quale si considera il flusso diffusivo dell'ossigeno e la contemporanea combustione del char prodotto dalla gassificazione.

Con un'accurata analisi di letteratura si è arrivati a considerare una cinetica di combustione del char del primo ordine nella concentrazione dell'ossigeno in fase gassosa; pertanto si è sviluppato un modello matematico per la valutazione della cinetica di combustione in condizioni isoterme di gassificazione.

I risultati ottenuti mostrano che, sotto le ipotesi considerate, la cinetica globale di diffusione-reazione dipende dalla diffusività dell'ossigeno e dalla cinetica della reazione e non dalla fluidodinamica del reattore.

## 1 Introduzione

Il lavoro sviluppato ha riguardato l'attività modellistica relativa alla simulazione del comportamento di elementi a membrana in ambienti di reazione, in particolare sistemi di gassificazione del carbone, al fine di introdurre in essi la quantità necessaria di ossigeno per garantire il comportamento auto termico del reattore stesso.

Come è ben noto, il processo di reazione di gassificazione (e/o reforming del metano) è globalmente endotermico, così da richiedere energia termica da fornire al reattore.

In un sistema a doppia camera di fluidizzazione (gassificatore di tipo Güssing) questo viene attuato facendo circolare il materiale del letto (sabbia di olivina, carbone, ceneri) ad un combustore (riser) dove il char (ed eventuale combustibile aggiuntivo) è bruciato con aria per aumentare adeguatamente la temperatura del materiale granulare: quando questo viene ricircolato al gassificatore, dove il letto è fluidizzato con vapore d'acqua, esso fornisce il necessario flusso di energia termica, regolando opportunamente la velocità di circolazione del solido e il gap di temperatura tra gassificatore e combustore.

Per evitare complicazioni operative e dell'impianto indotte da tale sistema (linee di trasporto solido, controllo accurato di pressione), e allo stesso tempo contaminazione con azoto del gas prodotto (determinando una riduzione sostanziale del suo LHV), la scelta alternativa è un reattore a letto fluidizzato bollente alimentato con una miscela gassosa vapore-ossigeno (impianto pilota UNIQUE, 1 MWth - ENEA Trisaia, piattaforma sperimentale ZECOMIX, 500 kWth – ENEA Casaccia). Tuttavia questa configurazione di impianto implica disponibilità di ossigeno (o aria arricchita). Con unità di gassificazione di biomassa/carbone di piccole o medie dimensioni (operanti a pressione ambiente), la separazione dell'aria avviene principalmente mediante sistemi selettivi di assorbimento azoto-ossigeno che richiedono compressione di una corrente volumetrica di gas di alimentazione 5 volte maggiore dell'ossigeno effettivamente utilizzato nel processo di gassificazione, con una sostanziale penalizzazione dell'efficienza energetica globale.

Il successo dei reattori a membrana per la separazione dell'ossigeno dall'aria è fondamentalmente legato ai recenti notevoli progressi nei metodi di produzione delle membrane (si tratta in questo caso di membrane inorganiche, prevalentemente a struttura perovskitica, in grado di operare alle temperature proprie della gassificazione e del reforming, 800-900°C), alla progettazione di reattori innovativi che consentono l'integrazione della separazione e dello scambio di energia, alla riduzione delle resistenze per il trasferimento di materia e di energia termica, alla notevole semplificazione dell'housing delle membrane all'interno del reattore.

Tutti i fattori sopra menzionati sono stati oggetto di una accurata modellazione, prima di carattere fisico e poi matematico, in modo da consentire di ottenere risultati numerici affidabili, nella forma e struttura richiesta per poter effettuare previsioni in merito alla progettazione del reattore e alla articolazione dell'intero impianto, necessarie per adottare la eventuale scelta di procedere ad una loro sperimentazione a livello di laboratorio e successivamente sulla piattaforma ZECOMIX.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Caratteristiche del letto fluidizzato

Viene qui indagato l'utilizzo di membrane a trasporto ionico per trasferire l'ossigeno necessario al gassificatore a letto fluidizzato. A questo scopo si fa riferimento all'impianto di gassificazione su scala laboratorio gestito in collaborazione con il gruppo di ricerca dell'Università di Teramo [1].

Il diametro interno è  $ID=100$  mm e le condizioni di un tipico test di gassificazione sono:

- portata di carbone: 3.4 g/min;
- letto: 3 kg di olivina,  $\rho_p$ : 2500 kg/m<sup>3</sup>, grado di vuoto del letto  $\epsilon=0.5$ ;
- contenuto medio di char nel letto: 2 % in peso.

Il reattore viene riscaldato elettricamente nei test di laboratorio; si suppone che in condizioni industriali il flusso necessario di ossigeno dovrebbe corrispondere ad un rapporto di equivalenza  $ER=0.35$  (ER si riferisce alla quantità di ossigeno che sarebbe necessaria ad ossidare completamente il carbone). In condizioni reali (assenza del forno elettrico, sistema auto-termico), il valore ER determina la temperatura del gassificatore.

Si suppone che le membrane cilindriche a trasporto ionico siano immerse verticalmente all'interno del letto fluido, fornendo superficie sufficiente per trasferire il flusso di ossigeno richiesto  $Q_{O_2} = J_{O_2} * A_m$ , dove  $A_m$  è l'area superficiale esterna dei tubi membrana.

Il modello short-cut considerato presuppone che l'ossigeno trasferito al gassificatore è utilizzato per bruciare il char che residua dal processo di gassificazione. La temperatura del gassificatore è imposta, e sono assunte condizioni isoterme attraverso il letto fluidizzato, in particolare in prossimità della superficie della membrana, che è la regione dove il carbone viene bruciato con ossigeno mediante una reazione chimica relativamente *veloce*. Sono utilizzate relazioni matematiche che trascurano, in prima approssimazione, la curvatura della superficie della membrana. La concentrazione di carbone è considerata ovunque uniforme e costante, in modo che la velocità di reazione dipenda solo dalla temperatura locale e dalla concentrazione di ossigeno. Viene considerato un modello di reazione *pseudo-omogeneo* e utilizzata la teoria degli *interpenetrating continua* per schematizzare le proprietà del sistema gas-solido del letto fluidizzato.

1. Trasferimento di massa dell'ossigeno dall'alimentazione (aria) alla superficie della membrana:

$$J_{O_2} = k_g * (p_{O_2}^a - p_{O_2}^l) \tag{1}$$

Il coefficiente di trasferimento dell'ossigeno è stimato mediante la seguente correlazione per il gas che fluisce in un tubo cilindrico [2]:

$$Sh_{av} = 0.43 + 0.532 * Re^{0.5} * Sc^{0.31} \tag{2}$$

dove

$$k_g = \frac{Sh_{av} * D_{O_2}}{R * T * ID_a} \tag{3}$$

2. Adsorbimento sulla superficie della membrana, dissociazione e ionizzazione di molecole di ossigeno e successiva incorporazione degli ioni nelle vacanze reticolari (superficie di scambio lato alimentazione); trasporto nel reticolo degli ioni ossigeno attraverso la membrana (diffusione nel bulk); associazione di ioni ossigeno a formare di nuovo molecole di ossigeno e desorbimento dalla superficie della membrana nella fase gassosa (superficie di scambio lato permeato). Il flusso totale di ossigeno è dato dall'equazione (4) ripresa dal Riferimento [3], con i valori dei parametri suggeriti dagli autori di un successivo studio [4] nel quale sono considerate le pressioni di ossigeno adiacenti alla superficie delle membrane (lato alimentazione  $p_{O_2}^I$ , lato permeato  $p_{O_2}^{II}$ ) invece dei valori di bulk misurati sperimentalmente.

$$J_{O_2} = \frac{D_v k_r (p_{O_2}^I^{0.5} - p_{O_2}^{II^{0.5}})}{2Lk_f (p_{O_2}^I * p_{O_2}^{II})^{0.5} + D_v (p_{O_2}^I^{0.5} + p_{O_2}^{II^{0.5}})} \tag{4}$$

**Tabella 1: Valori dei parametri dell'espressione del flusso di permeazione dell'ossigeno lato membrana [4]**

Parametri	Unità di misura	Valori fattore pre-esponenziale	Energia di attivazione $E_A$ [J/mol]
$D_v$	[cm <sup>2</sup> /s]	(1.01±0.05)*10 <sup>-2</sup>	(7.56±0.05)*10 <sup>4</sup>
$k_f$	[cm/atm <sup>0.5</sup> /s]	(9.21±0.44)*10 <sup>8</sup>	(2.68±0.005)*10 <sup>5</sup>
$k_r$	[mol/cm <sup>2</sup> /s]	(1.75±0.087)*10 <sup>11</sup>	(3.77±0.004)*10 <sup>5</sup>

Per comprendere meglio il comportamento della membrana al variare della temperatura, si riportano in Tabella 2 i due contributi della relazione di permeazione (4) che determinano la resistenza globale al trasferimento di ossigeno:

$$A = \frac{2Lk_f(p_I p_{II})^{0.5}}{D_v k_r} \quad (5)$$

$$B = \frac{p_I^{0.5} + p_{II}^{0.5}}{k_r} \quad (6)$$

dove i valori delle pressioni parziali dell'ossigeno ai due lati della membrana sono quelli riportati nella successiva Tabella 5 e lo spessore L della membrana è pari a 0.03 cm.

Noti A e B (Tabella 2), i valori del flusso di permeazione dell'ossigeno (Tabella 5) sono dati dalla seguente relazione:

$$J_{O_2} = \frac{1}{A + B} * (p_{O_2}^I{}^{0.5} - p_{O_2}^H{}^{0.5}) \quad (7)$$

**Tabella 2: Valori resistenza controllante della membrana**

T(°C)	A(atm <sup>0.5</sup> cm <sup>2</sup> s/moli)	B(atm <sup>0.5</sup> cm <sup>2</sup> s/moli)
740	847*10 <sup>3</sup>	744*10 <sup>5</sup>
800	253*10 <sup>3</sup>	609*10 <sup>4</sup>
850	221*10 <sup>3</sup>	97*10 <sup>4</sup>
900	169*10 <sup>3</sup>	18*10 <sup>4</sup>
930	133*10 <sup>3</sup>	73*10 <sup>3</sup>
1000	71*10 <sup>3</sup>	9.9*10 <sup>3</sup>

Fino a temperature di 900°C risulta controllante il termine B (resistenza prevalente), mentre a temperature maggiori prevale il termine A nel quale appare lo spessore della membrana (funzione quindi del trasporto degli ioni attraverso di questa).

- Trasferimento di materia dell'ossigeno nel letto fluidizzato con combustione simultanea del char. Secondo dati di letteratura, le cinetiche di combustione intrinseche del char sono molto veloci, così la velocità globale di combustione è controllata dalla resistenza al trasferimento di materia nel film stagnante che circonda ciascuna particella di char.

L'ipotesi fatta è che il processo globale di combustione del carbonio sia relativamente veloce rispetto alla diffusione dell'ossigeno nel letto fluido, in modo che l'ossigeno venga consumato completamente nello strato di letto fluidizzato vicino la membrana e la sua concentrazione nel bulk del gassificatore sia zero.

In queste condizioni, la velocità del trasferimento simultaneo di materia e del processo di reazione dipende interamente dalla diffusività equivalente dell'ossigeno nel letto fluidizzato e dalla costante cinetica globale della combustione di carbone, e non dalle condizioni fluidodinamiche (spessore dello strato di film stagnante) vicino alla superficie della membrana. Come conseguenza, le informazioni fornite dal modello short-cut dovrebbero essere abbastanza affidabili, anche se le dinamiche del letto fluidizzato non sono considerate in dettaglio.

Sotto le ipotesi sopra descritte, imponendo condizioni stazionarie locali per il trasferimento di materia dell'ossigeno, il processo prevede un sistema matematico di 3 equazioni algebriche nelle incognite  $J_{O_2}, p_{O_2}^I, p_{O_2}^H$ .

Si fissa un valore di tentativo per il flusso di permeazione dell'ossigeno (dell'ordine  $J_{O_2} = 1 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$ ) per scegliere la disposizione geometrica del sistema di membrane all'interno del reattore, in particolare la superficie esterna globale,  $A_m$ .

La portata di aria  $Q_{\text{air}}$  è fissata limitando l'impoverimento di ossigeno nel flusso di ossigeno a  $y_{O_2} = 0.15$ ;  $Q_{\text{air}}$  è ottenuta dal seguente bilancio molare dell'ossigeno:

$$\frac{Q_{air}P}{RT} (0.21 - 0.15) = J_{O_2}A_m \quad (8)$$

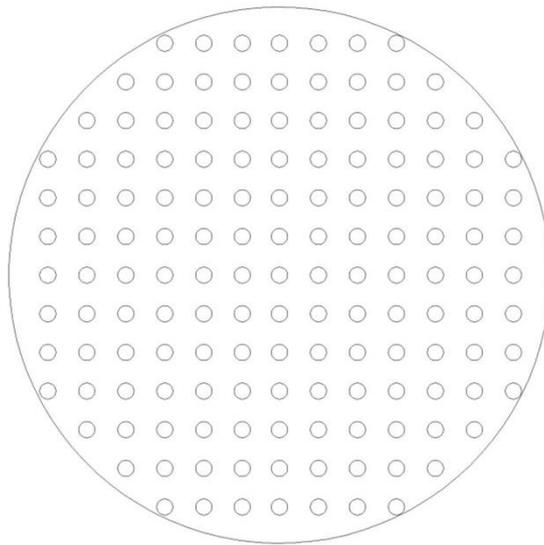
dove P e T sono la pressione e la temperatura della corrente d'aria, rispettivamente (R è costante della legge dei gas).

È necessaria anche la velocità superficiale dell'aria nei tubi membrana per fissare completamente la geometria del sistema (dell'ordine  $u_{air}=1$  m/s).

I calcoli vengono poi effettuati per verificare il valore assunto  $J_{O_2}$  e per mezzo di una procedura iterativa viene ottenuta la configurazione finale per il sistema di membrane capace di garantire la permeazione dell'ossigeno desiderato al gassificatore.

## 2.2 Procedure di calcolo per il modello short-cut

Uno schema del sistema di trasferimento dell'ossigeno è mostrato in Figura 1 di seguito:



**Figura 1: Schematizzazione delle membrane all'interno del reattore di gassificazione**

I tubi di membrana dovrebbero essere immersi verticalmente nel letto fluidizzato, e la percolazione dell'ossigeno si svolge lungo l'intera altezza del letto. Sebbene in prima approssimazione il letto può essere considerato perfettamente miscelato, la permeabilità dell'ossigeno  $J_{O_2}$  è funzione della variabile spaziale verticale  $z$ , a causa della progressiva riduzione di  $y_{O_2}$  nel flusso d'aria; un bilancio differenziale molare dell'ossigeno è quindi necessario lungo l'altezza di letto per essere opportunamente integrato con le condizioni al contorno sopra stabilite. In questo report, tuttavia, si è considerato solo il problema delle equazioni costitutive per il flusso di ossigeno.

Si riportano in seguito i calcoli effettuati sul letto fluidizzato, ottenendo i seguenti risultati:

- Volume letto fluidizzato:  $(3 \text{ kg}) / (1250 \text{ kg/m}^3) = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
- Volume di carbone:  $(6 \cdot 10^{-3} \text{ kg}) / (300 \text{ kg/m}^3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$
- Volume totale letto fluidizzato :  $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
- Altezza globale letto fluidizzato : 33.1 cm ( $ID_{bed} = 10$  cm).

### Fabbisogno di ossigeno:

Con una portata di carbone in ingresso al gassificatore di 3.4 g/min avente composizione in peso:

C=71%, H=6%, O=6%, N=2%, ceneri=8%, H<sub>2</sub>O=7%, [6] e ER=0.35, la portata molare di trasferimento dell'ossigeno necessaria per la gassificazione è 1430  $\mu\text{mol/s}$ . Come risultato, la superficie della membrana richiesta è  $A_m=0.143 \text{ m}^2$  con il flusso di permeazione assunto  $J_{O_2} = 1 \mu\text{mol/cm}^2 \text{ s}$ .

Portata d'aria:

Dal bilancio molare dell'ossigeno, si trova che:  $Q_{air} = 2.2 \cdot 10^{-3} m^3/s$ , a  $T = 850^\circ C$ .

Sistema assunto di trasferimento di ossigeno

Si propone di dividere il flusso di aria totale in 150 membrane tubolari verticali, ciascuna alta 10 cm, 0.3 cm il diametro esterno,  $D_m$ , e 0.24 cm il diametro interno.

### 2.3 Valutazione della permeabilità dell'ossigeno lato gassificatore: processi simultanei di combustione del char e diffusione dell'ossigeno

I risultati sperimentali di uno studio termo-gravimetrico eseguito a pressione ambiente e a 4 differenti concentrazioni di ossigeno (nel range di frazione molare dell'ossigeno 0.21 - 0.0028) indicano che l'ossidazione del carbone può essere espressa da una reazione globale del primo ordine [7].

$$(dX/dt)/(1-X) = k y_{O_2} = k P_{O_2}/P = k C_{O_2} / \rho_{M,gas} \quad (9)$$

$$k = 5.67 \cdot 10^9 e^{(-160000/8.3144 T)} \text{sec}^{-1} \quad (10)$$

Nel letto fluidizzato la cinetica di reazione è data dalla relazione (11):

$$rc[\text{moli}_{char} \text{ combuste} / (V_{bed} * \text{tempo})] = - \left( \frac{1}{V_{bed}} \right) \frac{d(W_{char}/PM_C)}{dt} = \frac{\rho_{M,char}}{\rho_{M,gas}} k C_{O_2} \quad (11)$$

In prima approssimazione  $\rho_{M,char}$  è assunto costante nel letto.

Il letto fluidizzato opera ad alta temperatura ( $>800^\circ C$ ), cosicché la resistenza esterna al trasferimento di ossigeno sulle particelle di char può essere quella controllante il processo globale di reazione anche con particelle relativamente piccole (nelle nostre prove sperimentali è risultato  $d_{0,char}=800 \mu m$ ). È necessario quindi considerare la velocità globale della reazione [8]:

$$r_c = k_0 C_{O_2} \quad (12)$$

$$1/k_0 = 1/(a_{char} k_m) + 1 / \left( k \rho_{M,char} / \rho_{M,gas} \right) \quad (13)$$

$$a_{char} = 6\phi_{char} / d_{0,char} = (6 * 0.083) / (8 * 10^{-4}) = 622.5 m^2 / m^3 \quad (14)$$

$$\phi_{char} = (60/300) / (3000/1250) = 0.083 \quad (15)$$

$$Sh = 2 = k_m d_{0,char} / D_{O_2} \quad (16)$$

La relazione (16) assume che le particelle di carbone sono piccole e leggere, in modo che la velocità relativa fluido particella può essere trascurata (in tal modo, la previsione di  $k_m$  e i relativi calcoli sono conservativi). L'utilizzo della suddetta espressione, rigorosamente valida per una particella circondata da un fluido, in un letto fluidizzato è stata suggerita da O. Levenspiel [9].

$$D_{O_2} = 0.3 * 10^{-4} m^2 / s \quad (T=273K) \quad (17)$$

$$D_{O_2} = \frac{1.00 * 10^{-3} T^{1.5} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \left[ (\sum_A v_i)^{1/3} + (\sum_B v_i)^{1/3} \right]^2} \quad [10] \quad (18)$$

Nell'equazione di continuità dell'ossigeno, il letto fluidizzato è considerato come una fase omogenea e il termine cinetico è quello del processo di reazione eterogeneo (modello pseudo-omogeneo).

Il regime di reazione veloce avviene quando la costante di tempo di reazione è molto più piccola di quella di diffusione:

$$t_R \ll t_D \Rightarrow 1/k \ll \delta^2/D_A \quad (19)$$

dove A indica l'ossigeno e  $\delta$  è lo spessore del film fluidodinamico adiacente la superficie esterna della membrana, in contatto con il letto fluido. k coincide con  $k_0$  in questo caso.

Sotto queste condizioni, la reazione chimica è confinata nel film stagnante e nel bulk del letto fluidizzato viene raggiunta la concentrazione di equilibrio ( $C_{Ab} = C_{Ae} = 0$ ; come è ben noto, la concentrazione dell'O<sub>2</sub> è praticamente 0 all'uscita del gassificatore).

Il profilo di concentrazione dell'ossigeno in funzione della distanza x dalla superficie della membrana è ottenuto dall'integrazione del bilancio molare dell'ossigeno sullo spessore  $\delta$  del film all'interfaccia:

$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} = \frac{r_A(c_A)}{D_A}; \quad x = 0 \rightarrow c_A = c_{Ai}; \quad x = \delta \rightarrow \frac{dc_A}{dx} = 0 \quad (20)$$

introducendo la variabile ausiliare y (corrispondente alla derivata prima di  $c_A$ ) e considerando che  $dc_A/y = dx$  è possibile integrare l'equazione (19) (per separazione delle variabili y e  $c_A$ ), per ottenere:

$$\frac{1}{2} y^2 = \frac{1}{2} k (c_A)^2 / D_A \quad (21)$$

Il flusso molare dell'ossigeno sulla superficie della membrana è quindi dato da [11]:

$$N_A = -D_A y = \sqrt{k D_A} (c_{Ai}) \quad (22)$$

L'equazione (22) mostra che, sotto la condizione di regime di reazione veloce, la velocità di ossidazione del carbone (e la velocità di consumo dell'ossigeno), non dipendono dalle condizioni fluidodinamiche (cioè da  $\delta$ ).

Il trattamento generalizzato di assorbimento con una reazione chimica del primo ordine permette di definire le condizioni in cui il processo di reazione può essere considerato veloce, cioè interamente localizzato nella film adiacente la membrana a trasporto ionico. Nella condizione in cui la superficie di curvatura è trascurabile, y è il parametro adimensionale che governa il processo, e le condizioni di cui sopra sono verificate quando:

$$\gamma = \frac{(\delta^2 k_0)}{D_{O_2}^e} > 4 \quad (23)$$

dove:

$$k_{O_2,fb} = \frac{D_{O_2}^e}{\delta} \quad (24)$$

$$D_{O_2}^e = D_{O_2} * \varepsilon^2 \quad (25)$$

Segue:

$$(D_{O_2}^e k_0)^{1/2} > 2 k_{O_2,fb} \quad (26)$$

Per verificare la condizione di regime di reazione veloce, deve essere stimata  $k_{O_2,fb}$ . Le correlazioni di letteratura sviluppate per scambiatori di calore a fascio tubiero (lato mantello), insieme all'analogia di Colburn, permettono di eseguire tali calcoli:

$$j_H = j_D = Sh * Sc^{-\frac{1}{3}} * \left(\frac{\mu}{\mu_W}\right)^{-0.14} \quad (27)$$

Il valore di  $j_D$  è ottenuto da correlazioni grafiche in funzione del diametro equivalente del sistema di trasferimento dell'ossigeno (lato mantello) immerso nel letto fluidizzato [12], e il numero di Sh è poi calcolato mediante l'equazione precedente.

$$D_e = \frac{4 * \left(\frac{\pi I D^2}{4} - 150 * \pi \frac{D_m^2}{4}\right)}{150 * \pi * D_m} = 0.0192 \text{ m} \quad (28)$$

$$Sh = \frac{k_{O_2,fb} * D_e}{D_{O_2}^e} \Rightarrow k_{O_2,fb} \quad (29)$$

**Tabella 3: Valori del coefficiente di trasferimento di materia nel letto fluidizzato e verifica del regime di reazione veloce**

$k_{O_2,fb}$ (m/s)	$\sqrt{D_{O_2}^e k_0 / k_{O_2,fb}}$
0.020	7.46
0.023	7.22
0.025	7.08
0.028	6.95
0.032	6.87
0.042	6.89
0.047	6.85

La condizione di regime di reazione veloce è soddisfatta.

Risultati:

**Tabella 4: Valori della costante cinetica derivati dal modello matematico**

T(°C)	T(K)	E(kJ/mol)	A(1/s)	k(1/s)	$\rho_{M,gas}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$\rho_{M,char}/\rho_{M,gas} k$	D <sub>O<sub>2</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s)	a <sub>char</sub> k <sub>m</sub> (1/s)
740	1013.15	160	5.67*10 <sup>9</sup>	31.93	12.03	5530.5	2.45*10 <sup>-4</sup>	382.65
800	1073.15	160	5.67*10 <sup>9</sup>	92.35	11.35	16942.42	2.68*10 <sup>-4</sup>	417.38
850	1123.15	160	5.67*10 <sup>9</sup>	205.18	10.85	39396.95	2.90*10 <sup>-4</sup>	451.90
900	1173.15	160	5.67*10 <sup>9</sup>	425.89	10.38	85415.05	3.13*10 <sup>-4</sup>	487.59
930	1203.15	160	5.67*10 <sup>9</sup>	641.13	10.13	131868.6	3.28*10 <sup>-4</sup>	509.45
1000	1273.15	160	5.67*10 <sup>9</sup>	1544.85	9.57	336232.1	3.61*10 <sup>-4</sup>	562.41

$$\rho_{M,gas} = \frac{P}{RT} \quad ; \quad \rho_{M,char} = (60/12)/0.0024 = 2083.33 \text{ mol/m}^3 \quad (30)$$

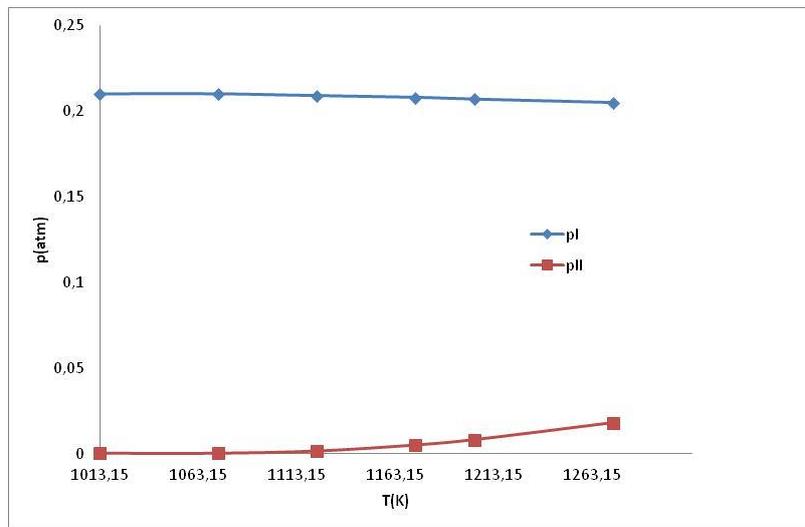
Dai dati in Tabella 4, risulta facile riconoscere che nelle condizioni di funzionamento del reattore

$$k_0 \approx a_{char}k_m \quad (31)$$

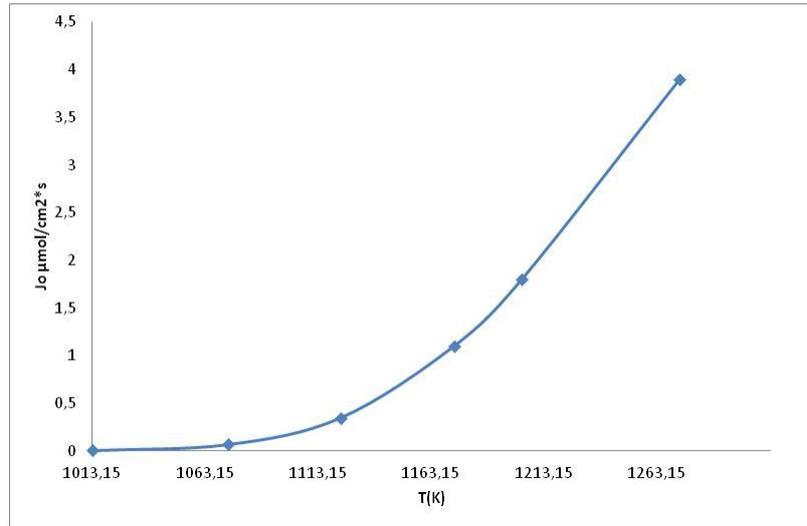
**Tabella 5: Valori del flusso di permeazione dell'ossigeno e dei valori delle pressioni ai due lati della membrana**

T (°C)	J <sub>O<sub>2</sub></sub> (μmoli/cm <sup>2</sup> *s)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>I</sup> (atm)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>II</sup> (atm)
740	0.0062	0.21	0.00032
800	0.069	0.21	0.00034
850	0.35	0.209	0.0016
900	1.1	0.208	0.0051
930	1.8	0.207	0.0082
1000	3.9	0.205	0.018

Si riporta l'andamento delle pressioni (Figura 2) e dei corrispondenti flussi dell'ossigeno (Figura 3) in funzione della temperatura:



**Figura 2: PI e PII in funzione della temperatura per il sistema geometrico considerato (membrane=150, Dm=0,3 cm)**



**Figura 3: Permeazione dell'ossigeno JO2 per il sistema geometrico considerato**

### 3 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata focalizzata l'attenzione sull'utilizzo di membrane semi-permeabili per l'apporto di ossigeno nei sistemi di gassificazione e steam-reforming. Applicando i principi dell'assorbimento fisico e assumendo la teoria degli *interpenetrating continua* per solido e gas vicino la membrana, ne risulta un modello cinetico short-cut, integrabile analiticamente, per la combinazione di diffusione e reazione nel film adiacente la membrana stessa. Nel gassificatore *bench scale* da 100 mm di diametro interno si considera che l'ossigeno sia consumato solo dalla reazione con il char di carbone mediante una reazione di combustione relativamente veloce.

Con lo sviluppo di 3 equazioni per il flusso di permeazione dell'ossigeno relative a:

- i. lato aria nel tubo membrana
- ii. lato membrana
- iii. lato gassificazione

si calcolano i valori di permeazione e di pressione ai due lati della membrana, considerando un sistema geometrico caratterizzato da 150 membrane di altezza pari a 10 cm inserite verticalmente nel reattore.

Un modello fisico-matematico permette di caratterizzare il sistema gassificazione fornendo i valori della costante cinetica globale per la combustione di carbone e verificando l'ipotesi di reazione veloce mediante dati di trasferimento dell'ossigeno nel gassificatore.

La cinetica globale di diffusione-reazione dell'ossigeno risulta dipendere esclusivamente dalla diffusività e dalla costante cinetica della reazione e non dallo spessore del film stagnante.

Il prossimo passo è considerare i valori puntali di temperatura e della concentrazione di char, attraverso un bilancio di energia. Tuttavia dalla trattazione svolta si conclude che è possibile addurre al gassificatore la portata di ossigeno necessaria a rendere il processo autotermico, nel range di temperature operative, senza dover depauperare eccessivamente l'aria alimentata ai tubi membrana.

I reattori a membrana semipermeabile a trasporto ionico, integrata in sistemi di gassificazione e/o steam reforming del metano rappresentano un potenziale enorme dal punto di vista di una modalità molto efficiente per addurre ossigeno puro nell'ambiente di reazione, pertanto il loro studio è di notevole interesse per il nostro gruppo di ricerca.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. S. Rapagnà, K. Gallucci, M. Di Marcello, P.U. Foscolo, M. Nacken, S. Heidenreich, "In situ catalytic ceramic candle filtration for tar reforming and particulate abatement in a fluidized-bed biomass gasifier", *Energy & Fuel*, 23,(2009), 3804–3809
2. R.E. Treybal "Mass Transfer Operations" McGraw Hill , Nirali
3. S.J. Xu, W.J. Thomson, " Oxygen permeation through ion-conducting perovskite membranes", *Chemical Engineering Science* 54, (1999), 3839-3850.
4. J. Hong, P. Kirchen, A.F. Ghoniem, "Numerical simulation of ion transport membrane reactors: Oxygen permeation and transport and fuel conversion", *Journal of Membrane Science* 407-408 (2012) 71-85
5. N. Jand, P.U. Foscolo, "Decomposition of Wood Particles in Fluidized Beds" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, (2005), 5079-5089.
6. ECN Phyllis classification
7. T. Kashiwagi, H. Nambu, "Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper", *Combustion and Flame*, 88 (1992) 345-368
8. C.D. Blasi, "Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers" *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 2931-2944
9. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons (WIE), New York
10. E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients", *Industrial and Engineering Chemistry*, 58, (1966), 20-21
11. P.U. Foscolo, Appunti del corso Reattori Chimici, "Reazioni Gas-Liquido"
12. D.Q. Kern, "Process Heat Transfer", " McGraw Hill, New Delhi

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

- $J_{O_2}$  = flusso di permeazione dell'ossigeno ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ )  
 $Q_{O_2}$  = portata molare dell'ossigeno ( $\mu\text{mol}/\text{s}$ )  
 $C_{O_2}$  = concentrazione dell'ossigeno ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )  
 $D_{O_2}$  = diffusività dell'ossigeno ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $D_{O_2}^e$  = diffusività dell'ossigeno equivalente ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $D_e$  = diametro equivalente (m)  
 $D_v$  = coefficiente di diffusione di bulk di vacanze ossigeno ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $P_{O_2}$  = pressione parziale dell'ossigeno (atm)  
 $Q_{air}$  = portata volumetrica dell'aria ( $\text{m}^3/\text{s}$ )  
 $a_{char}$  = superficie attiva del char ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )  
 $d_{0,char}$  = diametro iniziale delle particelle di char ( $\mu\text{m}$ )  
 $k_{O_2,fb}$  = coefficiente di trasferimento di materia dell'ossigeno nel letto fluidizzato (m/s)  
 $k_0$  = costante di velocità della reazione globale (1/s)  
 $k_f$  = costante di velocità diretta della superficie di scambio ( $\text{cm}^2/\text{atm}^{0.5}\cdot\text{s}$ )  
 $k_g$  = coefficiente di trasferimento dell'ossigeno ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}$ )  
 $k_m$  = coefficiente di trasferimento di materia nel letto fluidizzato (m/s)  
 $k_r$  = costante di velocità inversa della superficie di scambio ( $\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ )  
 $p_{O_2}^I$  = pressione parziale dell'ossigeno interfaccia I, lato membrana (atm)  
 $p_{O_2}^{II}$  = pressione parziale dell'ossigeno interfaccia II, lato membrana (atm)  
 $p_{O_2}^a$  = pressione parziale dell'ossigeno lato aria (atm)  
 $y_{O_2}$  = frazione molare dell'ossigeno  
 $\rho_{M,char}$  = densità molare del char ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )  
 $\rho_{M,gas}$  = densità molare del gas ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )  
 $\phi_{char}$  = volume occupato dal char/volume di letto  
 $A=B$  = resistenze associate alla membrana ( $\text{atm}^{0.5}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}/\text{moli}$ )  
 $A_m$  = area superficiale esterna dei tubi membrana ( $\text{cm}^2$ )  
 $D_m$  = diametro esterno (cm)  
 $E$  = energia di attivazione (kJ/mol)  
 $ER$  = rapporto di equivalenza  
 $ID$  = diametro interno (mm)  
 $ID_a$  = diametro interno tubi aria (cm)  
 $J_D$  = numero di Colburn per il trasporto di materia  
 $J_H$  = numero di Colburn per il trasporto di calore  
 $k$  = costante cinetica (1/s)  
 $M$  = pesi molecolari (g/mol)  
 $N_A$  = flusso molare dell'ossigeno sulla superficie della membrana ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ )  
 $P$  = pressione totale (atm)  
 $PM_c$  = peso molecolare del carbonio (g/mol)  
 $R$  = costante universale dei gas  
 $r_c$  = cinetica di reazione di combustione del carbone ( $\text{moli}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ )  
 $Re$  = numero adimensionale di Reynolds  
 $Sc$  = numero adimensionale di Schmidt  
 $Sh$  = numero adimensionale di Sherwood  
 $Sh_{av}$  = numero adimensionale di Sherwood mediato sulla superficie  
 $T$  = temperatura, K  
 $u_{air}$  = velocità superficiale dell'aria (m/s)  
 $U_{mf}$  = velocità di minima fluidizzazione (m/s)

$v_i$  = volumi atomici ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$V_{\text{bed}}$  = volume letto fluidizzato ( $\text{m}^3$ )

$W_{\text{char}}$  = portata di char ( $\text{g}/\text{min}$ )

$\delta$  = spessore del film fluidodinamico adiacente la superficie esterna della membrana ( $\text{mm}$ )

$\varepsilon$  = grado di vuoto del letto

$\mu/\mu_w$  = Rapporto di viscosità (analogia di Colburn)

$\chi$  = conversione

$L$  = spessore della membrana ( $\text{cm}$ )

$P$  = pressione totale ( $\text{atm}$ )

## 6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

### **Antonini Tania**

Nata il 15-08-1987 a Sora

ISTRUZIONE E FORMAZIONE

A.A. 2006-2009 Laurea triennale in Ingegneria Chimica, Voto: 105/110, Titolo tesi: Processi di valorizzazione energetica del fluff

Da A.A. 2009-2012 Laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Voto:110/110, Titolo tesi: Ossidazione catalitica finalizzata alla distruzione di diossine e furani nell'impianto TAF della raffineria di Gela

A.A. 2012-2013 Vincitrice della borsa di dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico-Matematica

Abilitata all'esercizio della professione di ingegnere – settore industriale

### **Pier Ugo Foscolo**

#### **Dati Personali**

Nato a Roma il 24 novembre 1948

Sposato, due figli

Laurea con lode (1972) in Ingegneria Chimica all'Università "La Sapienza", Roma

Professore ordinario di Reattori Chimici

Preside della Facoltà di Ingegneria dell'Università dell'Aquila

#### **Esperienze Professionali**

Professore Ordinario (1989 - ad oggi)

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università dell'Aquila

Professore Associato (1983 - 1989)

Università dell'Aquila

Research Associate (1980 - 1982)

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Biochimica, University College London, UK

Ricercatore (1974 - 1979)

Università dell'Aquila

#### **Membro delle Società Professionali**

- AIChE, American Institute of Chemical Engineers
- AIDIC, Associazione Italiana di Ingegneria Chimica

#### **Principali attività**

- Coordinatore del Progetto Europeo UNIfHY (2012-2015) dal titolo "UNIQUE gasifier for hydrogen production" (Proposal N. 299732), presentato nell'ambito del CIRPS (centro interuniversitario di ricerca per lo sviluppo sostenibile).
- Coordinatore del Progetto Europeo UNIQUE 211517 (2007 - 2010) dal titolo "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants".
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE ENK3-CT2000-0314 (2001 - 2004) "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency".
- Leader del gruppo di ricerca dell'Università degli Studi dell'Aquila nel progetto finanziato dalla UE JOR3-CT98-0196 (1998 - 2000) "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification".
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE JOR3-CT95-0037 (1995 - 1997) "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas".
- Coordinatore della Unità dell'Università dell'Aquila nel progetto Europeo TEMPUS IV "Chemical Engineering: Curriculum development and international recognition" (2009 -).

- Coordinatore del Progetto Tempus Tacis JEP-10096 in Ingegneria Chimica, che ha coinvolto Italia, Regno Unito e il Kazakistan (1995 - 1998); professore onorario presso la Kazakh National Technical University, Almaty.
- Coordinatore di progetti di ricerca finanziati da istituzioni pubbliche italiane e da industrie del settore, tra questi:
  1. MIUR (Ministero Istruzione Università e Ricerca). "Similitudine fluidodinamica in reattori a letto fluidizzato";
  2. LONZA S.p.A. "Fluidodinamica dei reattori a letto fluidizzato";
  3. EUROPEAN VINYL CORPORATION S.p.A. "Studi di modelli freddi di reattori a letto fluidizzato";
  4. ENTE NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE L'ENERGIA E L'AMBIENTE (ENEA) "Tecnologie di gassificazione a letto fluidizzato di rifiuti agro-industriali per la produzione di energia elettrica"; "Processi ad emissioni zero per la produzione di un gas ricco di idrogeno da gassificazione del carbone";
  5. PALL SCHUMACHER GmbH "Filtrazione di gas e filtrazione catalitica ad alta temperatura".
  6. ENI - centro ricerche energie non convenzionali "combinazione di gassificazione di biomasse con la produzione di idrocarburi con processo FT".
- Presidente del corso di laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università dell'Aquila (2000 - 2003).
- Membro del consiglio di amministrazione dell'Università dell'Aquila (2004 - 2007).
- Preside della Facoltà di Ingegneria presso l'Università dell'Aquila (2007 - oggi).
- Membro del comitato scientifico di numerose conferenze internazionali, tra le quali la World Chemical Engineering Conference (Glasgow - UK - August 2007), e la Int. Conf. on Polygeneration Strategies (Vienna - Austria - September 2009).
- Chairman del comitato scientifico della Fluid-Particle Interaction Conference, Davos, Svizzera, Maggio 1993, organizzata da Engineering Foundation, New York.
- Visiting professor all'Università Louis Pasteur di Strasburgo (Giugno-Luglio 2008).
- Reviewer di: Chemical Engineering Science, AIChE Journal, International Journal of Multiphase Flow, Industrial and Engineering Chemistry Research, Powder Technology, International Journal of Hydrogen Energy, ecc.
- Autore di oltre un centinaio di articoli su riviste scientifiche internazionali e convegni.
- Nominato esperto dalla Commissione europea per la valutazione delle proposte di ricerca nel campo delle fonti energetiche rinnovabili.
- Relatore di numerosi progetti di dottorato di ricerca, tra questi, uno in cotutela con l'Università di Strasburgo sulla cattura di CO<sub>2</sub> per mezzo di un sorbente solido.

### **Katia Gallucci**

Laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di L'Aquila nel 2000, votazione 110/110 e lode.

Dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico Matematica nel 2004

#### **ATTIVITÀ DI RICERCA**

Gennaio-Luglio 2002: Collaborazione presso la University College London in merito alla simulazione del "Particle Bed Model" utilizzando il software commerciale CFX-4 (Borsa di studio Erasmus)

2003-2005 Partecipazione al progetto PRIN2003 "Caratterizzazione sperimentale e modelli di simulazione per sistemi fluido-solido granulari nell'industria di processo"

Maggio-Ottobre 2004: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio sperimentale dei criteri per la valutazione della qualità della fluidizzazione"

Ottobre 2004-Ottobre 2005: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 -Impianti Chimici dal titolo: "Caratterizzazione Sperimentale e Modellistica di apparecchiature a letto fluidizzato"

Ottobre-Novembre 2005: Contratto di collaborazione occasionale presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio della fluidizzazione omogenea: collaborazione per la documentazione finale e presentazione dei risultati sperimentali"

2005-2007 Partecipazione al progetto PRIN2005 "Studi su meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati e loro implementazione in strumenti di simulazione numerica per applicazioni nell'industria di processo".

Marzo-Giugno 2006: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Misura dell'onda dinamica in letti omogenei"

Febbraio-Maggio 2007: Contratto di collaborazione occasionale presso il Distretto Tecnologico IMAST Scarl (Portici, NA) sul progetto PIROS "Progettazione Integrata di componenti multifunzionali per applicazioni in sistemi del settore ferrotranviario e dei vettori di medie dimensioni, associata alla RealizzaziOne di Speciali "facilities" per prove e qualificazioni di materiali in condizioni di fiamma"

Giugno 2006-Giugno 2007: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 -Impianti Chimici dal titolo: "Idro-gassificazione del carbone e sequestrazione della anidride carbonica con ossido di calcio"

Agosto-Novembre 2007: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Ricerca sperimentale su vari aspetti della qualità della fluidizzazione".

Dicembre 2007-Novembre 2008: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici dal titolo: "Studi su meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati per applicazioni nell'industria di processo"

Dicembre 2008-Marzo 2012: Contratto di Ricercatore a tempo determinato (art.1 comma 14 L. 230/05), finanziato nell'ambito del Progetto di Ricerca Europeo UNIQUE: "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants

Aprile 2012: Ricercatrice non confermata, Settore: ING-IND/27 Chimica Industriale e Tecnologica, Settore concorsuale: 09/D3.

Autrice di 53 pubblicazioni di cui 17 articoli su riviste internazionali, 4 contributi in volumi.