

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Modellazione della pirolisi
di una particella di biomassa

Relatore: Prof. Matteo Carmelo Romano

Co-relatore: Prof. Tiziano Faravelli

Co-relatore: Ing. Giancarlo Gentile

Tesi di Laurea di:

Simone COLZI Matr. 765248

Anno Accademico 2012 - 2013

Ringraziamenti

Desidero qui ringraziare in modo sentito tutti coloro che mi hanno sostenuto durante questi mesi di lavoro, sia da un punto di vista pratico che emotivo.

Ringrazio in primis tutta la mia famiglia, che mi ha consentito di affrontare con serenità questi anni da studente del Politecnico, vissuti non senza difficoltà ma sempre con la consapevolezza di aver fatto la scelta giusta per il presente e soprattutto per il futuro. Ringrazio poi la mia ragazza, Claudia, che mi ha sostenuto molto durante tutto il percorso di questi mesi e soprattutto per essersi interessata a più riprese nel cercare di capire per davvero i motivi per i quali ho passato le ultime settimane e gli ultimi mesi davanti al computer, questione peraltro rimasta tuttora irrisolta per la maggior parte delle persone che conosco.

Un ringraziamento va di dovere a tutto il CRECK Modeling Group del Dipartimento di Chimica “Giulio Natta” del Politecnico di Milano, e nello specifico mi sento di ringraziare davvero in modo particolare il Professor Faravelli e l’Ing. Gentile. Al primo devo dire grazie per avermi fatto avvicinare ed appassionare fin da subito ad un mondo che fino a qualche mese fa non conoscevo praticamente per nulla, e lo ringrazio soprattutto per la pazienza e la grande disponibilità che ha dimostrato nei miei confronti fin dai primi colloqui che abbiamo avuto. All’Ing. Gentile vanno invece i miei ringraziamenti più sentiti per aver reso questi mesi in Dipartimento un’occasione per imparare ogni giorno qualcosa di nuovo, oltre che per avermi dato una grande mano nello sviluppo del lavoro nella sua completezza. Senza il suo aiuto sarebbe stato davvero tutto molto più difficile, soprattutto dal punto di vista dell’inquadramento continuo dei problemi da risolvere all’interno di un contesto a me per lo più sconosciuto come quello della chimica applicata a processi industriali. Un ringraziamento va anche al Professor Ranzi, al Professor Frassoldati, al Dott. Cuoci, ad Alessandro, a Matteo ed a Mattia per aver reso questi mesi in Dipartimento un’esperienza davvero molto positiva ed estremamente stimolante da un punto di vista intellettuale.

Un ringraziamento va a infine a tutti i miei amici, vecchi e nuovi, che hanno contribuito a rendere questi mesi meno faticosi e mi hanno aiutato nelle frequenti situazioni di difficoltà. Grazie davvero a tutti.

Sommario

Il bisogno di abbandonare lo sfruttamento intensivo delle fonti fossili per passare ad un modello energetico maggiormente diversificato è considerato al giorno d'oggi come uno dei passi fondamentali da compiere nei prossimi decenni. È questione comunemente nota, infatti, che il fabbisogno energetico del genere umano sia soddisfatto per la maggior parte dallo sfruttamento di petrolio, gas e carbone, risorse non inesauribili ed il cui approvvigionamento coinvolge quasi unicamente determinate aree del pianeta.

All'interno di un simile scenario, aumentare la penetrazione sui consumi finali delle energie rinnovabili è sicuramente una delle vie più concrete per poter affrontare il problema energetico mondiale. Tra le altre, la risorsa *biomassa* sta conoscendo negli ultimi anni una notevole ascesa all'interno del panorama industriale: la grande disponibilità in termini massivi e la distribuzione estremamente omogenea di tale risorsa sul territorio ne fanno infatti un ottimo elemento base dal quale partire per mettere in piedi i processi più vari.

Tra tutti, notevole interesse suscita la possibilità di utilizzare la biomassa grezza per alimentare reattori di *conversione chimica*, attraverso l'uso dei quali è possibile derivare da essa una vasta quantità di prodotti utili all'interno dei settori chimico ed energetico, come intermedi di processo (syngas) o direttamente biocombustibili per utilizzo finale (biodiesel).

Nell'ambito dello sfruttamento della biomassa a scopi industriali, pertanto, negli ultimi anni si sono moltiplicati notevolmente gli sforzi teorico-sperimentali volti ad una migliore comprensione dei fenomeni che governano queste trasformazioni, in particolare per quanto riguarda le fasi di *pirolisi* e *gassificazione*.

Tali processi coinvolgono infatti una grande quantità di aspetti, suddivisi a loro volta su *scale dimensionali* molto diverse tra loro, all'interno di ciascuna delle quali è necessario muoversi in modo diverso e considerare fenomeni di tipo differente. Se a livello del reattore i bilanci di primo principio risultano di fondamentale importanza, ad esempio, a livello della singola particella di materiale è invece questione di primario interesse indagare su quali siano i fattori che ne influenzano la conversione e su come interagiscano tra loro. A livello microscopico, poi, lo studio della struttura interna del materiale grezzo potrebbe portare ad una migliore comprensione dei delicati fenomeni di trasporto, i cui effetti si ripercuotono indirettamente fino ai livelli più alti del processo globale.

A tale proposito, allineandosi al quadro generale qui presentato l'intento di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare un modello predittivo per simulare l'evoluzione di una particella sferica di biomassa inserita all'interno di un

ambiente reagente. Particolare attenzione è stata posta nell'analisi della fase di pirolisi del materiale, fase che come noto è accompagnata da variazioni importanti sia nelle caratteristiche chimiche che in quelle fisiche del solido reagente.

Per fare questo si è scelto l'ambiente di sviluppo C++, che grazie alla sua flessibilità e notevole potenza si adatta perfettamente allo scopo. Il programma sviluppato, a cui ci si riferirà come *BioSMOKE*, è in grado di trattare correttamente i fenomeni convettivi, conduttivi e di trasporto del sistema reagente, fornendo in tempo reale le caratteristiche del processo ed indicando la produzione di residuo solido, gas permanenti e *tar*.

Il modello si basa sull'utilizzo dello schema cinetico sviluppato da Ranzi et al. [1] e sull'inclusione all'interno del codice delle librerie OpenSMOKE, tool di estrema efficacia e potenza necessario per gestire interamente la fase gas sia per quanto riguarda gli aspetti termodinamici sia per quanto concerne invece i fenomeni di trasporto.

A seguito di una fase di validazione iniziale eseguita tramite la simulazione di analisi termogravimetriche, il lavoro si è concentrato sul confronto degli output ottenuti con dati ricavati da analisi di letteratura e sulla valutazione della sensitività del modello numerico nei confronti di alcuni parametri chiave nello studio di simili fenomeni, come ad esempio i valori di conducibilità termica e dei coefficienti di diffusività per le singole specie in fase gas.

Sviluppi futuri del codice potranno coinvolgere l'inclusione all'interno del modello delle reazioni omogenee in fase gas, al momento non presenti, e la possibilità di prevedere per la particella in ingresso geometrie differenti da quella sferica. L'obiettivo finale è quello di mettere a punto uno strumento sicuro quanto affidabile per la valutazione predittiva e da qui l'ottimizzazione dei processi di pirolisi di biomassa.

Obiettivo ancor più ambizioso nel lungo periodo sarà quello di arrivare alla simulazione CFD di un letto fisso composto da un numero ridotto di particelle, con l'intento di mettere in luce il comportamento non più di una singola entità ma di un insieme finito di sistemi reagenti ed interagenti tra loro.

Abstract

The need for energy sources differentiation is one of the most important challenges that the scientific community will have to solve in the next years. Oil, gas and coal cover about 70% of the primary energy consumption, and such a condition cannot be accepted in a long-term scenario.

In order to cope with this situation one of the most concrete possibilities is represented by the exploitation of *renewable energy sources*. One of the most promising of them is *biomass*, widely available and capable to be used in many industrial processes.

The growing interest in biomass is a consequence of the variety of potential applications derived from its exploitation, from the production of chemicals via aerobic or anaerobic digestion to direct synthesis of biofuels.

One of the most important processes involved during biomass conversion is *pyrolysis*. Through this step the virgin biomass gradually undergoes thermal degradation, releasing char, gases and tar. CO, H₂ and char are the most attractive products derived from this kinetic- and transport-based process. In order to provide better insight into this type of thermophysical transformation a large quantity of studies have been performed in the last years, many of them involving theoretical approaches combined with experimental data.

In that kind of context, the aim of this work is to develop a reliable and predictive tool for the characterization of the pyrolysis process for a biomass spherical particle. To perform such a goal the C++ developing environment represents the perfect match between flexibility and calculating capacity.

The code is based on the kinetic scheme developed by Ranzi et al. [1] and is strongly integrated with OpenSMOKE, a powerful C++ tool implemented by “CRECK Modeling Group” of the Chemical Department “Giulio Natta” in “Politecnico di Milano”.

At the end of the developing stage the model has been tested with experimental data available in literature, for both thermally “thin” and “thick” particles. The code is able to provide correct information about temperature distribution within the particle, gas, tar and char formation rates and geometrical and physical variations of the solid phase. At the end of the validation with experimental data a sensitivity analysis has been carried out, in order to identify the most influential parameters for the final results.

Indice

Ringraziamenti	3
Sommario	4
Abstract	6
Indice delle figure	11
1 Il panorama energetico globale.....	14
1.1 Situazione attuale: un modello non più sostenibile	14
1.2 Lo scenario europeo: l'obiettivo del 20-20-20	16
1.3 La situazione italiana	18
1.4 Gli obiettivi della nuova Strategia Energetica Nazionale.....	22
1.5 Il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012.....	23
1.5.1 Incentivazione diretta	24
1.5.2 Registro piccoli impianti	24
1.5.3 Aste al ribasso.....	25
1.6 Tariffe base e premi aggiuntivi.....	25
2 La biomassa	27
2.1 Processo di formazione.....	28
2.2 Biomasse ligneo-cellulosiche	29
2.3 Biomassa: composizione.....	32
2.3.1 Cellulosa.....	32
2.3.2 Emicellulosa	33
2.3.3 Lignina.....	34
2.4 Composizione	35
2.5 Analisi elementare	35
2.6 Analisi approssimata.....	36
2.6.1 Materia volatile.....	36

2.6.2	Ceneri	37
2.6.3	Umidità	37
2.6.4	Carbonio fisso	38
2.7	Analisi termogravimetrica	39
3	Utilizzi della biomassa	40
3.1	Combustione diretta	41
3.2	Pirolisi	43
3.3	Tipi di pirolisi	44
3.4	Prodotti della pirolisi	46
3.4.1	Prodotto solido	47
3.4.2	Prodotti liquidi	47
3.4.3	Gas	48
3.5	Gassificazione	49
3.6	Reazioni di gassificazione	50
3.6.1	Pre-riscaldamento ed asciugatura	51
3.6.2	Pirolisi	51
3.6.3	Gassificazione	51
3.7	Verso il modello numerico	56
4	BioSMOKE: concetti introduttivi	57
4.1	Cinetica apparente e cinetica reale	57
4.1.1	Zona III	58
4.1.2	Zona di sfera irregolare	60
4.1.3	Zona II	60
4.1.4	Zona I	61
4.1.5	Porosità e superficie interna	63
4.2	Numero di Biot e numero di pirolisi	71
4.3	Lo schema cinetico	75
4.3.1	Degradazione della cellulosa	76
4.3.2	Degradazione dell'emicellulosa	77
4.3.3	Degradazione della lignina	78

4.3.4	Rilascio delle specie nel metaplasto	80
4.3.5	Schema riassuntivo specie	81
4.4	Caratterizzazione della biomassa.....	83
5	BioSMOKE: modello numerico	85
5.1	Scelta della geometria	87
5.2	Scelta sistema coordinate	89
5.3	Schema di equazioni utilizzato	90
5.4	Geometria variabile.....	94
5.5	Modello “Variable” ed “Uniform”	96
5.6	Input da file	98
5.6.1	Parte I: informazioni generali	98
5.6.2	Parte II: setting fase gas in ingresso	100
5.6.3	Parte III: setting fase solida in ingresso.....	100
5.6.4	Parte IV: setting analisi TGA	102
5.6.5	Parte V: setting analisi completa	102
5.7	Gestione fase gas: le librerie OpenSMOKE	104
5.8	I coefficienti NASA: preparazione file thermo.tdc.....	105
5.9	Gestione output su file	109
6	BioSMOKE: risultati ottenuti.....	113
6.1	Test pirolisi cellulosa	113
6.1.1	Caso 1: 1 K/min.....	114
6.1.2	Caso 2: 10 K/min.....	115
6.1.3	Caso 3: 100 K/min.....	116
6.1.4	Caso 4: 1000 K/min.....	117
6.2	Test pirolisi emicellulosa	117
6.2.1	Caso 1: 5 K/min.....	118
6.2.2	Caso 2: 20 K/min.....	119
6.3	Analisi complessa: guscio mandorla.....	120
6.4	Particella non isoterma: profilo termico interno	122
6.4.1	Caso 1: temperatura esterna di 450 °C	123

6.4.2	Caso 2: temperatura esterna di 550 °C.....	124
6.4.3	Caso 3: temperatura esterna di 660 °C.....	125
6.5	Perdita di volume: modalità uniform e variable.....	126
6.6	Analisi di sensitività: porosità iniziale	131
6.7	Analisi di sensitività: conducibilità termica	133
6.8	Analisi di sensitività: Cp del solido.....	135
6.9	Analisi di sensitività: delta H di reazione.....	137
6.10	Analisi di sensitività: composizione biomassa	138
6.11	Analisi di sensitività: dimensioni della particella.....	141
6.12	Analisi di sensitività: griglia di calcolo	143
Conclusioni		145
Bibliografia		147

Indice delle figure

Figura 1: consumo globale fonti primarie alla fine del 2012 (fonte BP)	14
Figura 2: andamento prezzo del greggio dal 1861 al 2012 (fonte BP).....	15
Figura 3: dati sul fotovoltaico in Italia negli ultimi 5 anni (fonte GSE)	17
Figura 4: schema di un impianto idroelettrico.....	18
Figura 5: distribuzione regionale impianti fotovoltaici a fine 2012.....	19
Figura 6: esempio di biomassa legnosa	20
Figura 7: evoluzione degli impianti a bioenergie in Italia.....	21
Figura 8: numerosità e potenza degli impianti a bioenergie in Italia (fonte GSE).....	21
Figura 9: schema processo fotosintesi.....	28
Figura 10: schema globale fotosintesi	29
Figura 11: componenti biomassa legnosa	30
Figura 12: struttura interna legno [2].....	31
Figura 13: struttura di una cella legnosa	31
Figura 14: struttura fibrosa del legno	32
Figura 15: struttura chimica della cellulosa.....	33
Figura 16: struttura chimica dell'emicellulosa.....	33
Figura 17: struttura chimica dei 3 tipi di lignina	34
Figura 18: struttura interna del legno	34
Figura 19: schema composizione elementare.....	36
Figura 20: ceneri residue a seguito di un processo di combustione	37
Figura 21: il giacinto d'acqua raggiunge valori di umidità anche del 90% ...	38
Figura 22: esempio di TG di un campione di antracite in diverse condizioni operative.....	39
Figura 23: metodi sfruttamento biomassa	41
Figura 24: schema reazioni di pirolisi	44
Figura 25: antico metodo di produzione del char.....	45

Figura 26: prodotti di pirolisi	46
Figura 27: fouling causato dall'accumulo di TAR	48
Figura 28: schema standard di un gassificatore	50
Figura 29: andamento costanti di equilibrio vs $1/T$	53
Figura 30: gassificatore di biomassa.....	55
Figura 31: la centrale IGCC della Duke Energy di Edwardsport, Indiana	56
Figura 32: zone di conversione [10]	58
Figura 33: andamento della velocità di reazione secondo una legge del tipo Arrhenius	59
Figura 34: immagini SEM di char per diversi livelli di conversione [11]	62
Figura 35: dettaglio diverse scale porosità.....	63
Figura 36: distribuzione diametro medio dei pori per carbone attivo.....	64
Figura 37: evoluzione superficie per unità di volume al variare della conversione	66
Figura 38: evoluzione area specifica al variare della conversione.....	67
Figura 39: struttura interna di un campione di char all'inizio del processo di conversione [19]	68
Figura 40: struttura interna di un campione di char in uno stato di conversione avanzata [19]	68
Figura 41: andamento della conducibilità termica al variare della conversione [20].....	69
Figura 42: coalescenza struttura microcristallina	70
Figura 43: significato fisico del numero di Biot [21]	71
Figura 44: numero di pirolisi vs numero di Biot.....	72
Figura 45: diverse zone per il processo di pirolisi [22]	73
Figura 46: percorsi di decomposizione della cellulosa	77
Figura 47: percorso di decomposizione dell'emicellulosa	78
Figura 48: composizione dei 3 tipi di lignina [23].....	78
Figura 49: percorso di decomposizione della lignina	79
Figura 50: collocazione specie fittizie su diagramma C/H	84
Figura 51: rappresentazione CFD di una sfera	85

Figura 52: discretizzazione a gusci concentrici.....	87
Figura 53: struttura del legno con direzione preferenziale.....	88
Figura 54: schema coordinate utilizzato.....	89
Figura 55: fasi segregate all'interno della particella	89
Figura 56: scala reattore vs scala particella.....	93
Figura 57: trasformazione a volume costante.....	94
Figura 58: processo a densità costante	95
Figura 59: file di input per BioSMOKE.....	98
Figura 60: prima parte file di input	99
Figura 61: input per la fase gas	100
Figura 62: parte I impostazione solido	100
Figura 63: parte II impostazione solido.....	101
Figura 64: parte III impostazione solido	101
Figura 65: settaggio per analisi TGA	102
Figura 66: settaggio analisi completa.....	102
Figura 67: schema concettuale OpenSMOKE.....	105
Figura 68: file input per OpenSMOKE	105
Figura 69: coefficienti NASA per H ₂ O.....	106
Figura 70: output da BioSMOKE.....	109
Figura 71: esempio di finestra del programma GNUPLOT	109
Figura 72: plot 2-D	110
Figura 73: plot 3-D	110
Figura 74: esempio confronto dati su stesso grafico	111
Figura 75: tabella dati importata in ambiente Excel.....	111
Figura 76: esempio di formattazione condizionale	112
Figura 77: andamento T superficiale.....	131

1 Il panorama energetico globale

1.1 Situazione attuale: un modello non più sostenibile

Il macro-sistema “pianeta Terra” sta vivendo in questi anni un periodo particolarmente denso di sfide, attraverso le quali saranno delineati molti dei suoi scenari futuri. Una delle questioni che assillano con maggiore insistenza il mondo scientifico è quella relativa alla situazione energetica. Tale problema è alimentato principalmente da due cause, che possono essere considerate a ragione del tutto indipendenti tra loro.

La prima riguarda le cosiddette economie in via di forte sviluppo, ossia quei paesi che negli ultimi decenni stanno sperimentando una crescita esponenziale del proprio fabbisogno di risorse primarie, che si prevede continuerà ancora per anni. Tali paesi, indicati spesso con l’acronimo “BRIC” dalle iniziali dei loro nomi (Brasile, Russia, India, Cina), contano infatti circa 2.5 miliardi di abitanti, che come detto si trovano in una situazione di crescita economico-sociale costante e molto intensa. Tale crescita è strettamente collegata alla necessità di avere a disposizione e poter sfruttare quantitativi immensi di fonti energetiche primarie, principalmente petrolio e carbone: ogni anno in Cina vengono installati impianti di potenza per un totale di circa 60 GW. Come termine di paragone, la potenza totale installata in Italia a fine 2012 si assestava intorno ai 47 GW (fonte GSE). In uno scenario del genere, è evidente quanto sia di vitale importanza per la sostenibilità del sistema economico-sociale moderno cercare una via di uscita dalla dipendenza da fonti fossili.

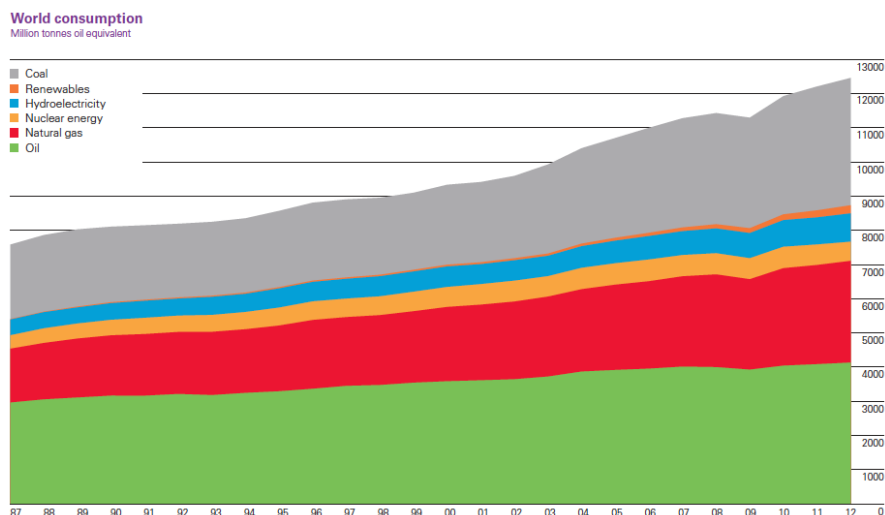


Figura 1: consumo globale fonti primarie alla fine del 2012 (fonte BP)

La seconda causa trova invece consistenza senza bisogno di considerare fattori esterni, quali ad esempio le prospettive di crescita appena citate. Oggigiorno il fabbisogno energetico mondiale è soddisfatto principalmente dallo sfruttamento di fonti fossili come gas, petrolio e carbone (Figura 1). Tale situazione non può essere considerata accettabile in un'ottica di lungo periodo: entro qualche decennio, infatti, i giacimenti dai quali l'umanità sta attingendo andranno ed esaurirsi, o comunque il loro sfruttamento diventerà insostenibile da un punto di vista economico. Questa considerazione, ancor più vera se si considera il contributo dei paesi BRIC, ha comunque validità a prescindere: l'uomo sta consumando a una velocità altissima risorse che hanno impiegato milioni di anni per formarsi, e questo condurrà nel lungo periodo ad una situazione non più accettabile.

Nello scenario odierno, oltretutto, si vanno a inserire anche tematiche che esulano dall'ambito prettamente scientifico, come ad esempio quelle relativa alla distribuzione delle risorse sul territorio. Come noto, i giacimenti di petrolio e gas sono localizzati per la maggior parte all'interno di aree geografiche ben precise, la più conosciuta delle quali è sicuramente quella del Golfo Persico.

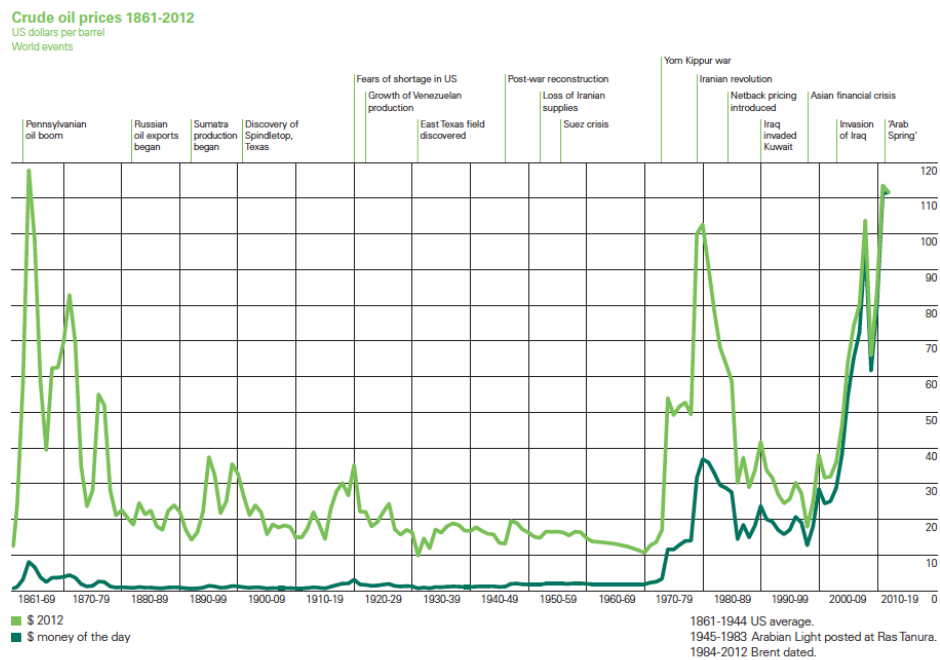


Figura 2: andamento prezzo del greggio dal 1861 al 2012 (fonte BP)

Questo fatto può innescare meccanismi politici e strategici piuttosto pericolosi, in quanto avere il controllo su una zona di tale importanza strategica può significare indirettamente poter decidere le sorti di un mercato di dimensioni globali, con influenza praticamente in ogni settore industriale e non. Instabilità politiche ed attriti con altri Stati, poi, sono fattori che in qualunque

momento possono determinare andamenti imprevedibili del prezzo del greggio, come è testimoniato da fatti storici più o meno recenti (Figura 2).

L'importanza strategica di eliminare la dipendenza da fonti fossili appare dunque un argomento sul quale è bene concentrare una certa attenzione.

Per concludere, un altro aspetto della questione sposta invece l'attenzione sul piano etico. Il genere umano sta infatti sfruttando in modo decisamente intensivo tutte le fonti primarie non rinnovabili che ha a disposizione, rendendole di fatto inutilizzabili per le generazioni future. Nella storia dell'uomo, quindi, in futuro risulterà che solo i "fortunati" che hanno avuto il privilegio di vivere a cavallo di appena 100-150 anni hanno avuto la possibilità di sfruttare fonti primarie a basso costo e piuttosto facili da reperire.

Tutti questi elementi contribuiscono a dirigere l'attenzione verso un obiettivo comune, ossia quello di identificare una via da seguire per lasciarsi alle spalle lo scenario non sostenibile che si prospetta continuando ad andare avanti secondo questa logica.

1.2 Lo scenario europeo: l'obiettivo del 20-20-20

Negli ultimi anni, l'Europa ha concentrato la sua attenzione su una serie di obiettivi da raggiungere con il fine ultimo di avvicinarsi ad un modello energetico più sostenibile, ponendosi ad esempio trainante per tutto il mondo occidentale. Tali obiettivi sono raccolti nel pacchetto Clima-Energia, il cosiddetto "pacchetto 20-20-20", che fissa al 2020 il termine ultimo per:

- ridurre del 20% rispetto al 1990 l'emissione totale di gas serra;
- portare il consumo finale di energia prodotta da fonti rinnovabili al 20%;
- ridurre del 20% il consumo di fonti primarie rispetto alle previsioni mediante un incremento dell'efficienza energetica.

Tali valori obiettivo sono ripartiti in modo diverso tra tutti gli Stati che partecipano al progetto e rappresentano il limite inferiore da raggiungere per considerare raggiunto lo scopo finale. L'Unione Europea ha inoltre iniziato a discutere a proposito di uno scenario di lungo termine che prende forma nello studio "Energy Roadmap 2050". Tale studio si pone obiettivi ancora più ambiziosi, ossia riuscire a raggiungere una riduzione delle emissioni di gas serra dell'80-95% rispetto al 1990 entro il 2050.

Quanto detto finora porta dunque all'attenzione uno degli aspetti cruciali della questione energetica mondiale, ossia la necessità di dover aumentare nei prossimi decenni lo sfruttamento delle fonti rinnovabili fino ad un livello considerevole rispetto ai consumi finali. Sotto questo punto di vista, negli ultimi anni il panorama internazionale ha subito cambiamenti radicali: solo una quindicina di anni fa, ad esempio, parlare di pannelli fotovoltaici voleva dire

quasi immaginare il futuro. Il settore del fotovoltaico, peraltro, rappresenta uno spunto interessante per inserire l'argomento "energia" all'interno di un contesto più ampio.

Il principio di funzionamento delle celle fotovoltaiche, infatti, è noto dagli inizi del '900 (Einstein, per la pubblicazione della relativa teoria fisica, ricevette il Nobel nel 1921), ma la tecnologia dei pannelli solari si è affermata solo negli ultimi 10-15 anni. Prima di questo periodo, infatti, la tecnologia delle celle solari aveva costi produttivi elevatissimi, che di fatto la rendeva appetibile solo in casi particolari, principalmente per sistemi stand-alone. Nel momento in cui la domanda di impianti fotovoltaici ha cominciato a crescere, tuttavia, i volumi di produzione cumulati sono aumentati in modo esponenziale, e da qui i prezzi di produzione hanno subito un calo notevole. In questa maniera si è in breve tempo innescato un ciclo virtuoso, ancora in corso nel momento della scrittura di questo elaborato, secondo il quale ad un aumento della domanda seguiva una continua riduzione dei costi produttivi. Collegati a questo, oltretutto, sono da considerare anche altri aspetti. L'aumento nella produzione di un determinato bene fa sì che l'industria ad esso collegata vada incontro ad un'evoluzione sia qualitativa che quantitativa, creando quindi nuovi posti di lavoro in tutti i relativi sotto-settori: se da una parte diviene infatti necessaria più manodopera, dall'altra è richiesto invece un numero maggiore di personale qualificato per la ricerca e lo sviluppo di nuove tecniche di produzione e tecnologie di sfruttamento della risorsa. Obiettivo finale, o quantomeno auspicabile, per un processo di questo tipo è la cosiddetta *grid parity*, ossia la condizione nella quale il costo dell'energia prodotta da una determinata fonte, in questo caso quella fotovoltaica, raggiunge il costo di produzione da fonte convenzionale.

Tutto questo fa capire quanto, in realtà, l'industria legata all'energia non sia così tanto diversa dalle altre. L'esempio della tecnologia del fotovoltaico, dunque, può essere da traino per tante altre realtà simili, ma perché si inneschino fenomeni come quello citato sopra è necessario l'intervento degli organismi governativi.

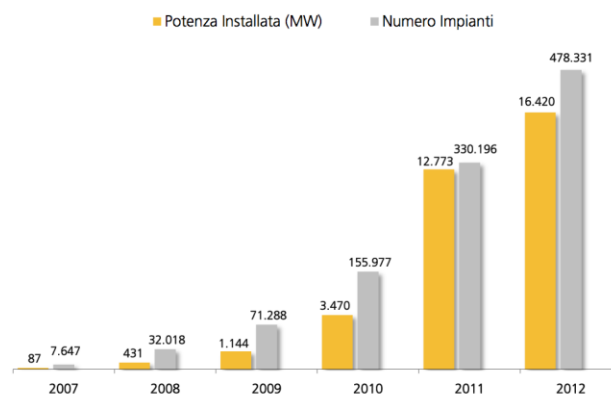


Figura 3: dati sul fotovoltaico in Italia negli ultimi 5 anni (fonte GSE)

L'incremento della domanda, infatti, deve essere promosso da politiche che incentivino in qualche modo l'utilizzo di un determinato tipo di tecnologia piuttosto che di un'altra, altrimenti ci si viene a trovare in una situazione di stallo che difficilmente può sbloccarsi senza aiuti esterni. Un esempio pratico: negli ultimi anni, il numero di installazioni fotovoltaiche in Italia ha avuto un andamento difficilmente prevedibile a priori (Figura 3), che ha pochi eguali nel settore. Dal rapporto statistico GSE del 2012 si legge infatti che grazie all'intervento statale legato al meccanismo degli incentivi "... dal 2008 al 2011 il numero degli impianti fotovoltaici (in Italia) è andato più che raddoppiando di anno in anno".

La direzione da seguire in generale è questa: da una parte, fare in modo che il mercato offra opportunità vantaggiose per stimolare lo sviluppo di nuove tecnologie nell'ambito delle fonti rinnovabili, dall'altro riuscire a mettere in moto la relativa industria per cercare di rendere tale tecnologia il più possibile indipendente dal meccanismo incentivante nel minor lasso di tempo possibile.

1.3 La situazione italiana

Per quanto riguarda la situazione italiana, una lettura del Rapporto Statistico 2012 per il Settore Elettrico redatto dal GSE fa risaltare all'attenzione fin dalle prime righe come la situazione nel nostro paese sia assolutamente incoraggiante. Alla fine del 2012, infatti, in Italia gli impianti alimentati a fonti rinnovabili rappresentavano circa il 37% della potenza complessiva installata ed il 31% della produzione lorda totale. A questo si aggiunge che il numero di installazioni di impianti FER (sigla che sta per "Fonti di Energia Rinnovabili") è in costante crescita rispetto all'anno precedente, principalmente grazie al contributo di nuovi parchi eolici, di impianti alimentati a bioenergie e, come detto, di numerosissime installazioni di pannelli fotovoltaici. La produzione da fonte rinnovabile in Italia ha raggiunto, a fine 2012, il valore record di oltre 92000 GWh, circa il 10% in più rispetto all'anno precedente: nello stesso periodo, all'interno dei Paesi dell'Europa dei 15, soltanto Svezia e Germania hanno fatto meglio.

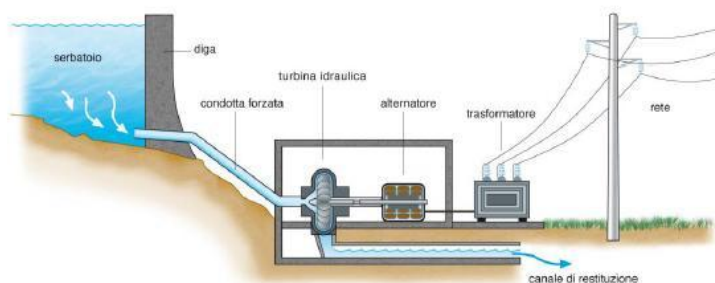


Figura 4: schema di un impianto idroelettrico

Da un punto di vista geografico il nostro paese presenta alcune caratteristiche che lo rendono particolarmente adatto all'installazione sul territorio di svariate tipologie di impianti rinnovabili. Storicamente, la fonte alternativa maggiormente sfruttata in Italia è quella idroelettrica (Figura 4).

La morfologia del nostro territorio comprende infatti aree montuose molto estese e ben distribuite lungo tutta la penisola, a partire dalla catena delle Alpi fino ad arrivare alla dorsale appenninica, che da nord a sud si estende per oltre 1500 km. La presenza di rilievi montuosi di tale importanza, situazione favorevole sia per la creazione di bacini artificiali (invasi con relative dighe) che per lo sfruttamento di dislivelli naturali (impianti ad acqua fluente), ha contribuito a far sviluppare questo tipo di tecnologia fin dall'inizio del Novecento, epoca in cui proprio la fonte idroelettrica contribuì in modo decisivo all'industrializzazione in Italia. Ad oggi, quasi la metà della produzione italiana da FER proviene dall'idroelettrico (45,5%, fonte GSE), a conferma dell'importanza strategica di tale fonte per il nostro paese.

Per quanto riguarda invece la tecnologia fotovoltaica, il suo sfruttamento è reso abbastanza vantaggioso dalla posizione geografica della nostra penisola.

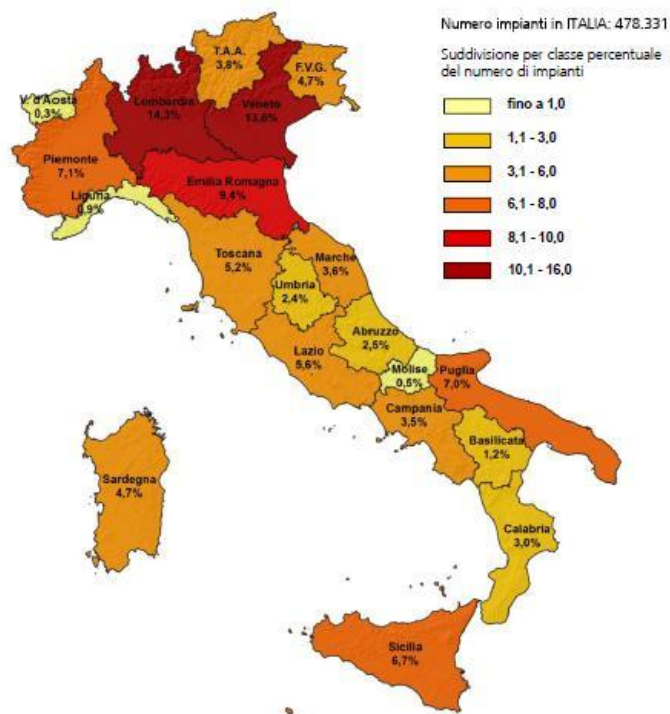


Figura 5: distribuzione regionale impianti fotovoltaici a fine 2012

Tra i paesi europei è infatti uno di quelli che può vantare le latitudini più basse, dunque una maggiore esposizione alla radiazione solare. Questo è vero soprattutto nel sud Italia, ma le installazioni sono comunque numerose anche al

nord (Figura 5). Il grande problema di questo tipo di fonte risiede tuttavia nella sua natura fortemente non programmabile. Per motivi di stabilità della rete elettrica nazionale, la quota di potenza massima da fonte non programmabile che può essere immessa in rete non supera il 45-50%, pena gravi disfunzioni di tutto il sistema elettrico. Per questo motivo non è dunque pensabile basare l'approvvigionamento energetico di un paese unicamente sulla fonte solare. Tale tecnologia, giunta ad un livello di maturità piuttosto elevato, rimane comunque assolutamente valida ed affidabile, ma deve necessariamente essere inserita all'interno di un contesto che non la veda partecipare come forza dominante.

Nell'ambito dello sfruttamento di risorse rinnovabili, appare quanto mai attuale il discorso relativo alle bioenergie. A patto che sia sfruttata in modo oculato, infatti, questa fonte può diventare estremamente interessante soprattutto da un punto di vista delle economie locali.



Figura 6: esempio di biomassa legnosa

La risorsa biomassa può a tutti gli effetti essere considerata come rinnovabile, in quanto il suo tempo di formazione si esaurisce nel giro di qualche anno al massimo. Un suo sfruttamento eccessivo o errato, tuttavia, può portare a gravi conseguenze sull'ecosistema dal quale essa è ricavata, come ad esempio fenomeni di deforestazione incontrollata o di indebolimento della struttura idrogeologica del terreno. La forza di questo tipo di fonte risiede nella possibilità di adattare il suo sfruttamento a più necessità, dal riscaldamento domestico alla combustione diretta in cicli a vapore, dal teleriscaldamento su media taglia alla valorizzazione tramite processi chimico-fisici (produzione di biogas, syngas, biocombustibili). Un concetto strettamente collegato allo sfruttamento della biomassa a fini energetici è quello della cosiddetta *filiere corta*: con questo termine si indica un processo produttivo che utilizza materie prime provenienti dalla stessa zona in cui è situato l'impianto di trasformazione, o quantomeno da aree geografiche adiacenti. Questo fa in modo che le spese di trasporto siano ridotte in modo sostanziale, così come le emissioni derivanti proprio dalla necessità di movimentare la materia prima.

La conformazione geografica del nostro paese presenta caratteristiche che si conciliano molto bene con questo aspetto, dal momento che la presenza sul territorio di boschi, foreste, allevamenti, terreni incolti, ecc... è estremamente eterogenea e consente uno sviluppo potenzialmente uniforme di questo tipo di attività industriale.

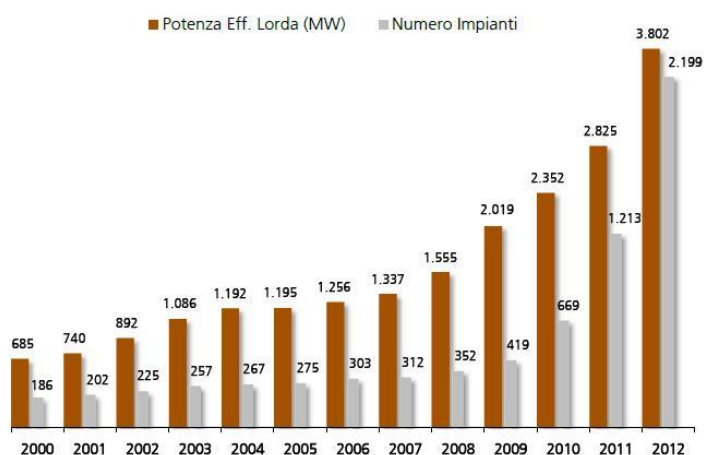


Figura 7: evoluzione degli impianti a bioenergie in Italia

Nonostante questo, tuttavia, la distribuzione effettiva degli impianti alimentati a bioenergie vede un netto predominio del nord, con il 70% circa degli impianti totali. In generale, nel 2012 la potenza totale degli impianti alimentati a bioenergie rappresentava circa l'8% della produzione complessiva da FER in Italia (fonte GSE), ed anche in questo caso il trend è in netto aumento rispetto all'anno precedente (Figura 8).

	2011		2012		2012 / 2011 Variazione %	
	n*	MW	n*	MW	n*	MW
Biomasse	170	1.288,5	250	1.432,1	47,1	11,1
- da rifiuti urbani	71	827,5	71	841,0	...	1,6
- altre biomasse	99	461,0	179	591,2	80,8	28,2
Biogas	819	773,4	1.548	1.342,7	89,0	73,6
- da rifiuti	260	356,4	325	410,4	25,0	15,2
- da fanghi	60	29,7	55	30,7	-0,3	30,2
- da deiezioni animali	165	89,5	313	172,6	89,7	92,9
- da attività agricole e forestali	334	297,9	855	720,9	156,0	142,0
Bioliquidi	275	763,4	511	1.026,8	85,8	34,5
- oli vegetali grezzi	234	653,9	425	885,2	81,6	35,4
- altri bioliquidi	41	109,5	86	141,6	109,5	29,2
Bioenergie	1.213	2.825,3	2.199	3.801,6	81,3	34,6

Figura 8: numerosità e potenza degli impianti a bioenergie in Italia (fonte GSE)

1.4 Gli obiettivi della nuova Strategia Energetica Nazionale

Come detto all'inizio del capitolo, in questi ultimi anni il panorama nazionale ed internazionale è stato influenzato da più fattori: se da una parte la profonda crisi economica ha messo a dura prova tutto il mondo industriale e non, dall'altra l'influenza sempre più forte dei paesi in via di sviluppo sugli equilibri ambientali e sui prezzi delle materie prime preme in direzione di un cambiamento radicale nelle prospettive mondiali. In un contesto del genere appare del tutto prioritaria quindi la necessità di investire in modo deciso sulla crescita economica, tecnologica ed ambientale del paese. In questo contesto, il Governo ha evidenziato il ruolo fondamentale ricoperto dall'industria energetica italiana. A tale settore è infatti demandato il compito operativo sia di riuscire ad abbassare il costo dell'energia nei prossimi anni che di rilanciare in modo sostanziale lo sviluppo tecnologico dell'industria nazionale nel suo complesso.

Il Ministero per lo Sviluppo Economico ha quindi lavorato ad una Strategia Energetica Nazionale che stabilisce le linee guida da perseguire nei prossimi anni. I quattro obiettivi principali sono:

- ridurre il gap del costo dell'energia per consumatori ed imprese e allineare prezzi e costi dell'energia ai livelli europei;
- miglioramento della sicurezza e riduzione della dipendenza dall'estero per quanto riguarda l'approvvigionamento di fonti primarie, in particolar modo del gas naturale;
- favorire la crescita economica sostenibile attraverso lo sviluppo del settore energetico;
- raggiungere e superare gli obiettivi ambientali definiti dal pacchetto Europeo Clima-Energia al 2020.

La Strategia Nazionale risulta particolarmente ambiziosa per quanto riguarda le fonti rinnovabili, ponendosi come obiettivi al 2020:

- la realizzazione di importanti investimenti per le fonti rinnovabili;
- il raggiungimento di una quota di produzione da fonti rinnovabili complessivamente pari al 19-20% dei consumi totali lordi, con un contributo pari al 38% da quelli elettrici e 20% da quelli termici.

Come accennato in precedenza, si prevede dunque che nei prossimi anni le fonti rinnovabili nel nostro paese andranno incontro ad una notevole crescita. Tale sviluppo rappresenta quindi un'importante opportunità di crescita e pone in primo piano la necessità di investire sulla ricerca nel settore, valorizzando in particolar modo l'utilizzo di risorse interne al paese. In questa direzione spinge in modo deciso il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012, noto come Decreto

Rinnovabili, che introduce diverse e importanti novità a proposito delle fonti Rinnovabili Elettriche non Fotovoltaiche.

1.5 Il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012

Preannunciato dal Decreto Legislativo n. 28 del 2011, il DM del 6 luglio 2012 si pone principalmente tre obiettivi:

- introdurre *nuove procedure* per l'incentivazione delle fonti rinnovabili elettriche non fotovoltaiche;
- *rimodulare* il valore unitario dei singoli incentivi, in linea con i miglioramenti tecnologici degli ultimi anni e con l'aumento della vita utile delle varie tecnologie;
- definire la *quantità complessiva di potenza incentivabile* per ogni singola fonte, con il fine di poter controllare più agevolmente lo sviluppo del mercato negli anni futuri.

Nel complesso, il raggiungimento di questi tre obiettivi consentirà un controllo maggiore dei costi totali del sistema di incentivazione, aspetto che negli ultimi anni si era rivelato piuttosto critico.

I nuovi meccanismi incentivanti vanno a prendere il posto della Tariffa Onnicomprensiva, la cui scadenza era prevista a fine 2012, e dei Certificati Verdi, il cui utilizzo aveva cominciato a mostrare negli ultimi anni una serie di limiti strutturali piuttosto gravi, tanto da costringere il GSE ad intervenire direttamente per porre rimedio e garantire il regolare funzionamento del meccanismo di mercato.

Per quanto riguarda l'introduzione di nuove procedure incentivanti, la nuova normativa introduce una nuova segmentazione degli impianti per *fonti e classi di potenza* specifiche: micro impianti, piccoli-medi impianti e grandi impianti. Di seguito sono riportati i diversi tipi di meccanismi corrispondenti a ciascuna classe:

- micro impianti: incentivazione diretta;
- piccoli-medi impianti: registri piccoli impianti;
- grandi impianti: aste al ribasso.

Per chiarezza, nei prossimi paragrafi saranno brevemente passate in rassegna tutte e tre le metodologie previste dal Decreto.

1.5.1 INCENTIVAZIONE DIRETTA

Gli impianti che hanno accesso a questo tipo di incentivazione potranno usufruire della Tariffa Onnicomprensiva T_O per la valorizzazione dell'energia netta immessa in rete, definita come:

$$T_O = T_B + P_R$$

dove:

- T_B è la tariffa incentivante prevista dal Decreto, specifica per ogni diversa taglia e tipologia di fonte;
- P_B corrisponde all'ammontare complessivo dei premi a cui l'impianto ha eventualmente diritto, secondo lo schema dei bonus riconosciuti previsto dallo stesso Decreto.

La taglia massima consentita per rientrare in questa categoria varia da fonte a fonte:

- ≤ 50 kW per l'idroelettrico (250 kW per particolari casistiche);
- ≤ 60 kW per eolico e fonte oceanica;
- ≤ 100 kW per biogas;
- ≤ 200 kW per biomasse.

1.5.2 REGISTRO PICCOLI IMPIANTI

Gli impianti la cui taglia ricada all'interno della classificazione "piccoli-medi impianti" possono accedere alle relative tariffe incentivanti previste soltanto previa iscrizione al *Registro Impianti*. In linea di massima, viene definito un contingente di potenza annuale incentivabile per il periodo 2013-2015, oltre il quale non è più possibile ammettere al meccanismo di incentivi ulteriore potenza. Affinché un soggetto possa effettivamente ricevere l'incentivo, quindi, il suo impianto deve prima risultare iscritto al Registro. A tale proposito, il GSE stila le graduatorie per l'accesso all'incentivazione in base a criteri di priorità gerarchica, tra cui si citano:

- minor potenza degli impianti;
- anteriorità del titolo autorizzativo;
- precedenza della data della richiesta di iscrizione al Registro;
- impianti esclusi da Registri precedenti;
- ...

1.5.3 ASTE AL RIBASSO

Per quanto riguarda la fascia dei grandi impianti, il meccanismo previsto dal Decreto è quello delle aste al ribasso. Tale sistema prevede che i soggetti interessati all'incentivo partecipino ad una sessione di asta nella quale l'oggetto del contendere è proprio il valore dell'incentivo erogato. Il funzionamento si ispira ad un'asta del tipo “*descending-bid auction*”:

- il prezzo dell'incentivo considerato come base d'asta è fissato ad un livello molto elevato, superiore a quello che un qualsiasi offerente sarebbe disposto a pagare;
- i vari offerenti propongono una riduzione percentuale di tale prezzo, che a termini di legge deve essere compresa tra 2 e 30 %;
- ad asta chiusa viene stilata la graduatoria degli impianti ammessi ad incentivazione.

Tale graduatoria si basa sul criterio generale della *maggiore riduzione* percentuale offerta, al suo interno quindi si posizionano per primi gli impianti che hanno accettato una riduzione maggiore del valore dell'incentivo. A parità di offerta, la selezione prevede che si tenga conto di diversi fattori discriminanti, come ad esempio se l'impianto in questione sia o meno già in esercizio o se esso partecipi alla corretta gestione del ciclo di smaltimento rifiuti. Un simile procedimento è caratterizzato da una buona velocità nel processo di aggiudicazione e stimola inoltre un'elevata competitività tra i soggetti concorrenti.

1.6 Tariffe base e premi aggiuntivi

In tabella 1 è riportato come esempio il riepilogo dei valori delle tariffe base per quanto riguarda la biomassa: rispetto al sistema di incentivazione precedente si registra in generale un sensibile calo delle retribuzioni, con punte anche del 50%, soprattutto per quanto riguarda gli impianti di grande taglia.

Da un semplice confronto dei valori di incentivo previsti appare oltretutto evidente come l'indirizzo del Decreto sia quello di premiare maggiormente l'utilizzo di *sotto-prodotti*, come ad esempio gli scarti di produzione, rispetto all'uso di prodotti primari, ossia di biomassa vergine. Gli incrementi registrati vanno da un minimo del 10% ad un massimo di circa il 18%, e si differenziano al variare della fonte considerata. In questo senso, la via tracciata dal Decreto è molto ben definita e conduce con forza in direzione di una sempre maggiore integrazione tra attività industriale primaria e “filiera dei sotto-prodotti”, con conseguente sfruttamento intensivo delle risorse disponibili al massimo delle possibilità da esse offerte.

Oltre alle tariffe incentivanti base, il Decreto prevede l'introduzione di premi aggiuntivi da sommare all'incentivo base per arrivare alla determinazione del valore incentivante complessivo. In particolare, il valore dei premi varia da 10 a 40 €/MWh a seconda della modalità di funzionamento dell'impianto e delle diverse tipologie considerate, nel dettaglio:

- impianti a biomassa, biogas e bioliquidi sostenibili;
- impianti a biogas;
- impianti geotermoelettrici con particolari configurazioni o tecnologicamente avanzati.

Fonte rinnovabile	Tipologia	Potenza [kW]	Tariffa incentivante base per il 2013 [€/MWh]
Biomasse	Prodotti di origine Biologica [Biomasse tipo a]	$1 < P \leq 300$	229
		$300 < P \leq 1000$	180
		$1000 < P \leq 5000$	133
		$P > 5000$	122
	Sottoprodotti di origine biologica; rifiuti non differenziati [Biomasse tipo b-c]	$1 < P \leq 300$	257
		$300 < P \leq 1000$	209
		$1000 < P \leq 5000$	161
		$P > 5000$	145
	Rifiuti [Biomasse tipo c]	$1 < P \leq 5000$	174
		$P > 5000$	125
Bioliquidi sostenibili	$1 < P \leq 5000$	121	
	$P > 5000$	110	

Tabella 1: valori di incentivi per biomassa

2 La biomassa

Al giorno d'oggi è possibile affermare con sicurezza che la biomassa sta diventando sempre più una fonte energetica di primario interesse. I cosiddetti *biocombustibili*, siano essi liquidi o gassosi, sono prodotti che derivano dalla conversione di materiale biologico la cui produzione ha sperimentato negli ultimi anni una crescita notevole. Se confrontati con altri combustibili, la caratteristica principale che li contraddistingue è che l'energia da essa derivata può essere considerata *rinnovabile*. Lo sfruttamento della biomassa a scopi energetici è oltretutto una possibilità concreta che si presenta per agire anche all'interno di altri campi, come ad esempio nell'industria dello smaltimento dei rifiuti organici o quella della manutenzione di terreni agro-forestali, ed è per questo che recentemente si è rinnovata la spinta a ricerca e sviluppo all'interno di questo settore. Negli ultimi anni si è passati ad esempio dai cosiddetti biocombustibili di prima generazione, come *bioetanolo* e *biodiesel*, a quelli di seconda generazione, come etanolo da cellulosa, bio-idrogeno e metanolo. La differenza tra i due è che nel primo caso i prodotti sono derivati da sostanze primarie utilizzabili come fonte di cibo, è il caso ad esempio dell'olio vegetale o della canna da zucchero, mentre nel secondo viene sfruttata la potenzialità di biomasse che non sono coinvolte in questa disputa, pertanto con un notevole vantaggio nella sostenibilità del processo. Come si avrà modo di osservare nel seguito, gli sfruttamenti possibili per valorizzare la risorsa biomassa sono molteplici e si inseriscono all'interno di una molteplicità di scenari.

Con il termine biomassa si indica qualsiasi materiale organico di derivazione vegetale o animale, dalle più piccole graminacee agli alberi più imponenti, dagli insetti alle deiezioni animali fino ai rifiuti organici. Risulta tuttavia complicato trovare una definizione di biomassa che possa essere accettata come generale. A tale proposito, è possibile citare e considerare coerente con i nostri fini la definizione fornita dalle Nazioni Unite alla Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici nel 2005:

Materiale organico non fossilizzato e biodegradabile derivato da organismi vegetali, animali e microorganismi. Può includere anche prodotti, sottoprodotti, residui e scarti agricoli, forestali e delle industrie attinenti, così come le frazioni organiche biodegradabili e non fossilizzate presenti nei rifiuti industriali e urbani.

È inoltre possibile includere nella definizione di biomassa gas e liquidi recuperati dalla decomposizione di materiali organici biodegradabili e non fossilizzati.

Il pianeta genera continuamente biomassa attraverso l'interazione tra CO₂, acqua, terra, luce solare, piante ed animali. A differenza di quanto accade per i combustibili fossili, dove i tempi di generazione sono dello stesso ordine di grandezza delle ere geologiche, la velocità alla quale avvengono i processi di formazione della biomassa è invece paragonabile a quella alla quale tale fonte viene consumata. Per tale ragione, la biomassa può essere considerata a tutti gli effetti una fonte rinnovabile. Oltretutto, il diossido di carbonio liberato dalla sua combustione non va ad incidere sul livello totale di CO₂ del pianeta, dal momento che la CO₂ emessa durante tale processo corrisponde esattamente a quella accumulata dall'organismo nel passato recente attraverso la reazione di fotosintesi, come si osserva nella rappresentazione schematica di Figura 9. E' lecito quindi considerare la biomassa un combustibile a zero emissioni di GHG (GreenHouse Gas).

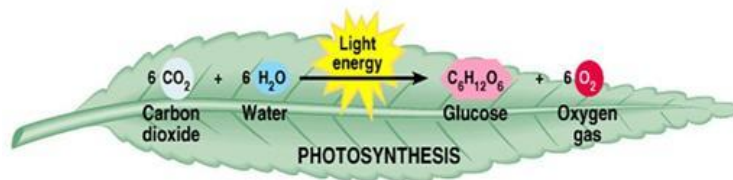


Figura 9: schema processo fotosintesi

È possibile distinguere la biomassa in due categorie principali: *biomasse primarie* e *biomasse di scarto*. Le biomasse primarie, o vergini, derivano direttamente da animali o piante ed includono legno, piante, foglie, colture ed altri vegetali. Le biomasse di scarto discendono da altri prodotti a loro volta derivati da biomasse ed includono rifiuti solidi e liquidi (RSU), acque reflue, deiezioni umane e animali, gas prodotti dalle discariche e rifiuti agricoli.

2.1 Processo di formazione

Le biomasse vegetali si formano in seguito alla conversione in carboidrati dell'anidride carbonica presente nell'atmosfera terrestre realizzata dalle piante grazie all'utilizzo della luce solare in presenza di acqua e clorofilla. Il processo tramite il quale le piante assorbono energia solare è detto di *fotosintesi*.

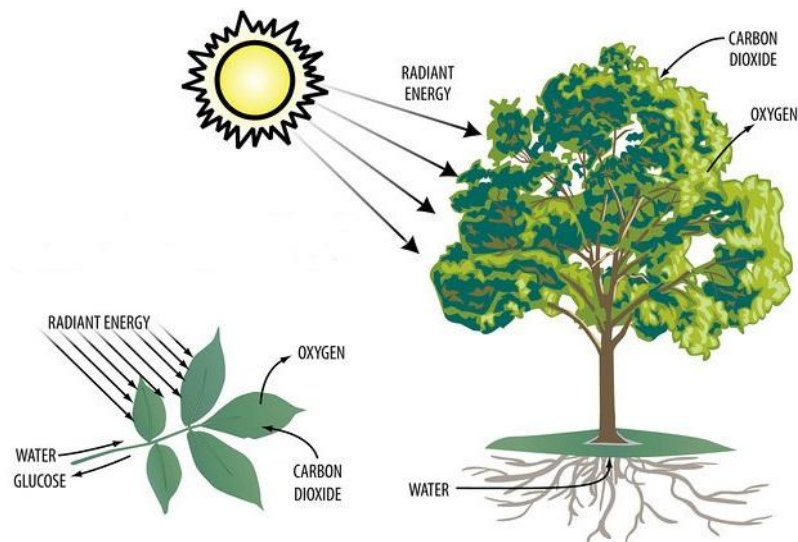
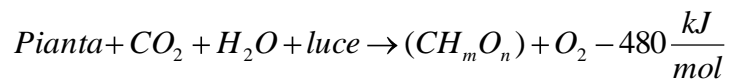


Figura 10: schema globale fotosintesi

Le piante verdi sono in grado di sfruttare alcune lunghezze d'onda della luce per scindere le molecole d'acqua così da ottenere gli elettroni ed i protoni necessari a trasformare la CO_2 in glucosio (CH_mO_n) e rilasciando nel contempo O_2 come scarto di reazione.

Si può schematizzare la fotosintesi utilizzando la seguente reazione:



Come accennato in precedenza, si osservi qui che per ogni mole di CO_2 assorbita viene rilasciata in atmosfera una mole di ossigeno, che a sua volta proviene dall'acqua che la pianta verde ha assorbito dall'atmosfera (vapore acqueo) o dal terreno.

2.2 Biomasse ligneo-cellulosiche

Tra tutte, la categoria delle biomasse ligneo-cellulosiche è largamente la più rappresentata. Si definisce *ligneo-cellulosica* la parte fibrosa non amidacea di una pianta, costituita principalmente da *cellulosa*, *emicellulosa* e *lignina*. Queste sostanze non sono facilmente digeribili dall'uomo e per questo motivo le biomasse ligneo-cellulosiche non compaiono all'interno della catena alimentare umana. Per tale ragione, dunque, è possibile utilizzarle per produrre biogas o bio-olio senza intaccare in alcun modo le scorte alimentari del pianeta. Un buon esempio di biomasse ligneo-cellulosiche sono i vegetali legnosi, ovvero le piante vascolari perenni il cui tronco si sviluppa fuori dal terreno ed è ricoperto

da uno spesso strato di corteccia. Queste piante possono a loro volta essere suddivise in erbacee e non erbacee.

Le *piante erbacee* sono piante con foglie e fusto aventi cicli di vita annuali e che non hanno una spessa corteccia, come ad esempio riso e grano. Le *piante non erbacee* non sono stagionali e vivono tutto l'anno, fanno parte di questa categoria alberi, cespugli e rampicanti.

La biomassa è una mistura complessa di materiali organici come carboidrati, proteine e grassi, e di minerali, come sodio, calcio, ferro e fosforo. I componenti principali delle biomasse sono gli estrattivi, i componenti delle fibre e delle pareti cellulari e le ceneri.

- *Estrattivi*: sostanze presenti nei tessuti vegetali che possono essere isolate attraverso una serie di trattamenti con solventi e poi recuperati facendo evaporare la soluzione. Sono inclusi in questa categoria proteine, oli, amido, zuccheri.
- *Pareti cellulari*: danno sostegno alla pianta permettendole di elevarsi anche molto fuori dal terreno senza bisogno di alcun sostegno esterno. Tipicamente sono composte da carboidrati e lignina. I primi sono presenti sostanzialmente nelle fibre di cellulosa e di emicellulosa che conferiscono solidità alla struttura della pianta, mentre la lignina tiene unite le fibre. La distribuzione di questi costituenti varia da pianta a pianta.
- *Ceneri*: composte dalla parte inorganica della biomassa.

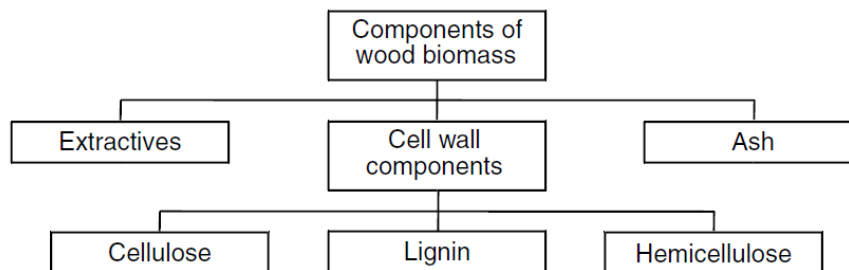


Figura 11: componenti biomassa legnosa

La struttura tipica del legno è composta di cellule cave allungate disposte parallelamente l'una all'altra. La *corteccia* è lo strato più esterno e comprende una parte più esterna, la *corteccia morta*, ed una più interna, la *corteccia viva*, all'interno della quale avviene il trasporto del nutrimento dalle foglie alle pareti in crescita dell'albero. All'interno della corteccia viva c'è un ulteriore strato detto *alburno*, che porta la linfa dalle radici alle foglie.



Figura 12: struttura interna legno [2]

Le cellule del legno che trasportano i fluidi sono note come *fibre* o *tracheidi*, sono cave e contengono estrattivi e aria. Esse sono i principali condotti per la circolazione della linfa su tutta la lunghezza del tronco di un albero. I canali laterali, detti *midollo*, trasportano l'acqua tra cellule attraverso gli strati di cellule. Le cellule adiacenti sono unite tra di loro da una parete chiamata *lamella mediana*, composta principalmente da lignina. Le tracheidi sono tipicamente formate da una parete primaria, più esterna, e una secondaria, più interna, a sua volta divisa in tre strati, S1, S2, S3. Il più spesso di questi è l'S2, composto da *macrofibrille*, lunghe molecole di cellulosa in cui è incorporata l'emicellulosa.

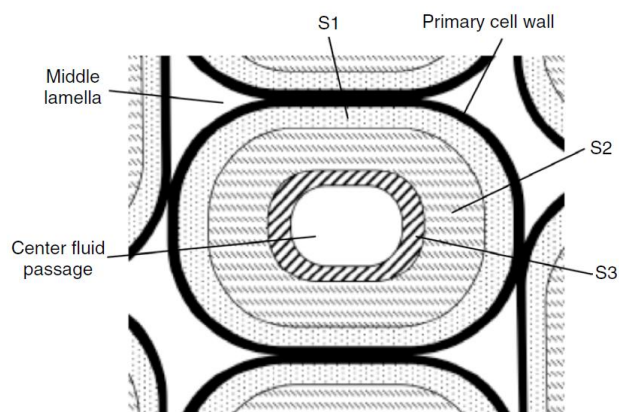


Figura 13: struttura di una cella legnosa

All'interno di una simile struttura, la cellulosa ha lo stesso ruolo che hanno i tondini di acciaio in una colonna di cemento armato, ossia quello di rinforzare dall'interno tutto il sistema. In parallelo, l'emicellulosa rappresenta invece il cemento che si dispone tutto intorno ad essi per dare concretezza alla struttura nel suo complesso. Lo strato S2 (vedi Figura 13) è quello che presenta la maggiore concentrazione di cellulosa, mentre all'interno dello strato S3 il ruolo dominante appartiene all'emicellulosa.

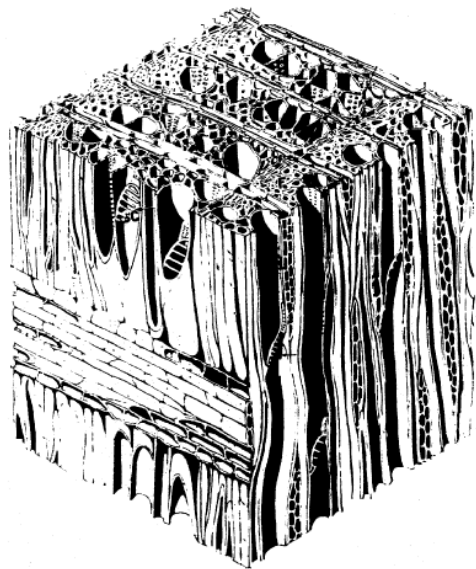


Figura 14: struttura fibrosa del legno

2.3 Biomassa: composizione

In questo paragrafo si andrà ad approfondire il quadro generale relativo alla struttura interna della biomassa legnosa, soltanto brevemente accennato in precedenza. Nonostante la composizione polimerica dei costituenti della biomassa e delle cellule possa variare notevolmente da pianta a pianta, in ogni caso i composti principali della biomassa di origine legnosa sono tre: cellulosa, emicellulosa e lignina.

2.3.1 CELLULOSA

La cellulosa è un composto organico ed è il primo componente strutturale delle pareti cellulari delle biomasse. Viene rappresentata con la formula generica $(C_6H_{10}O_5)_n$ ed è un polimero a catena lunga con un alto grado di polimerizzazione (circa 10.000) e un elevato peso cellulare (circa 500.000). La struttura della cellulosa è di tipo cristallino ed è composta da migliaia di unità,

tra cui numerose molecole di glucosio. Questa struttura conferisce grande solidità alla cellulosa, permettendole come accennato in precedenza di fornire alla maggior parte delle biomasse la struttura scheletrica di sostegno [3]. La cellulosa è formata per la maggior parte da D-Glucosio, caratterizzato dalla presenza di sei atomi di carbonio.

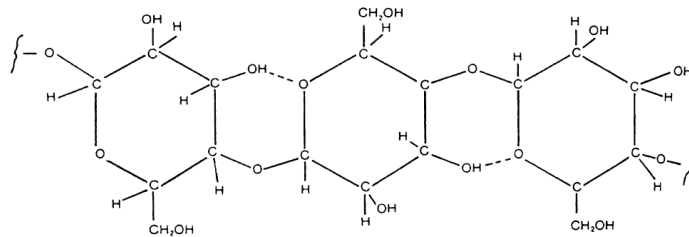


Figura 15: struttura chimica della cellulosa

La cellulosa non è digeribile dall'uomo, nonostante sia un carboidrato, ed è altamente insolubile. Costituisce all'incirca tra il 40 e il 44% del peso a secco del legno di cui è quindi il componente principale.

2.3.2 EMICELLULOSA

L'emicellulosa è un polisaccaride altamente solubile, ed insieme alla cellulosa è un costituente delle pareti cellulari delle piante. Ha una struttura molecolare piuttosto debole, dalla configurazione amorfa e casuale. Nello specifico si tratta di carboidrati con struttura a catena ramificata e un basso grado di polimerizzazione (circa 100-200) e viene rappresentata con la formula $(C_5H_8O_4)_n$. La composizione e la struttura dell'emicellulosa variano molto a seconda del tipo di biomassa analizzata, la maggior parte delle emicellulose contiene residui di zuccheri semplici come il D-Xilosio o il D-Glucosio.

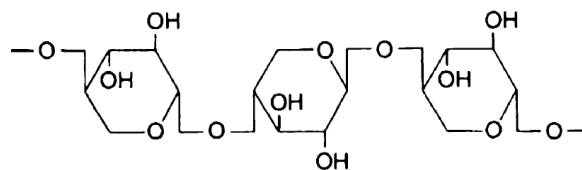


Figura 16: struttura chimica dell'emicellulosa

L'emicellulosa tende a produrre meno TAR rispetto alla cellulosa ed è solubile in soluzioni debolmente alcaline. Costituisce tra il 20 e il 30% del peso a secco del legno.

2.3.3 LIGNINA

La lignina è uno dei polimeri organici più abbondanti sulla terra, superata solo dalla cellulosa, ed è il terzo più importante costituente delle pareti cellulari delle biomasse legnose. È un polimero complesso altamente ramificato di fenilpropano, ed è parte integrante della parete secondaria delle cellule vegetali. Si tratta principalmente di un polimero tridimensionale composto da 4-propenilfenolo, 4propenil-2metossifenolo e 4propenil-2,5dimetossifenolo. La lignina agisce da legante per le fibre di cellulosa che tengono insieme cellule adiacenti. È altamente insolubile e costituisce tra il 18 ed il 25% del peso a secco di un legno duro, e tra il 25 ed il 30% del peso a secco di un legno tenero.

La lignina può essere suddivisa in tre diversi gruppi, denominati *Lig-C*, *Lig-O* e *Lig-H* (vedi Figura 17).

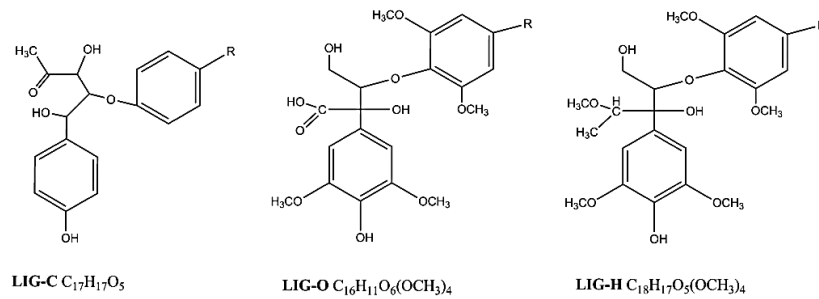


Figura 17: struttura chimica dei 3 tipi di lignina

In Figura 18 è riassunto graficamente quanto descritto finora: i fasci di cellulosa, in verde chiaro, sono immersi all'interno della matrice di emicellulosa, in verde più scuro, che danno consistenza alla struttura. La lignina, rappresentata in rosso, ha invece il compito di legare e cementare tra loro le diverse fibre del reticolo per conferire alla pianta caratteristiche di compattezza e resistenza.

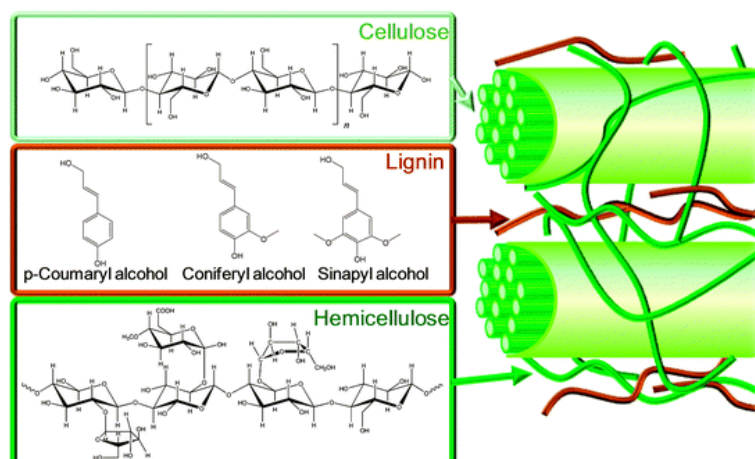


Figura 18: struttura interna del legno

2.4 Composizione

La biomassa contiene un gran numero di composti organici complessi, umidità (moisture) ed una piccola quantità di impurità organiche dette ceneri (ash). Nel complesso, tuttavia, gli elementi chimici necessari ad una corretta rappresentazione di un campione di biomassa sono soltanto 4, ossia carbonio (C), idrogeno (H), ossigeno (O) ed azoto (N). A meno della presenza di impurità (cloro e zolfo le più comuni), infatti, questi 4 elementi compongono quasi per intero la struttura molecolare della biomassa legnosa. Durante la fase di progetto di un reattore per la gassificazione è necessario tenere conto della composizione del combustibile che si intende utilizzare. A tale proposito, è prassi comune eseguire sui campioni a disposizione valutazioni del tipo di quelle elencate si seguito:

- analisi elementare (*ultimate analysis*);
- analisi approssimata (*proximate analysis*);
- analisi *termogravimetrica* (TGA).

2.5 Analisi elementare

L'analisi elementare descrive la composizione di un idrocarburo nei termini degli elementi che lo compongono, ad eccezione dell'umidità. Tipicamente essa si configura come:

$$C + H + O + N + S + Cl + Ash + Moisture = 100\%$$

dove C, H, O, N, S e Cl sono espresse come percentuali in peso del combustibile. La maggior parte delle biomasse non contiene zolfo, ed il cloro è presente negli RSU e negli scarti di origine animale. L'umidità è espressa separatamente come moisture, l'idrogeno e l'ossigeno dell'analisi elementare quindi non tengono conto dell'idrogeno e dell'ossigeno presenti sotto forma di umidità ma solo delle quantità presenti come componenti organici.

Per valutare la concentrazione dei singoli componenti all'interno di un'analisi elementare è possibile fare riferimento ai seguenti standard ASTM:

- Carbonio: ASTM E-777 per CDR;
- Idrogeno: ASTM E-777 per CDR;
- Azoto: ASTM E-778 per CDR;
- Ossigeno: per differenza;
- Ceneri: ASTM D-1102 per il legno; E-1755 per la biomassa;

- Umidità: ASTM E-871 per il legno;
- Cellulosa: TAPPI T-203 per la polpa di legno;
- Emicellulosa: TAPPI T-223 per la polpa di legno;
- Lignina: TAPPI T-222 per la polpa di legno.

Lo standard per CDR (Combustibili Derivati da Rifiuti) può essere impiegato con un ragionevole grado di sicurezza anche per altri tipi di biomassa per cui non esiste uno standard specifico [2].

2.6 Analisi approssimata

L'analisi approssimata fornisce indicazioni riguardanti la tipologia dei componenti, quali umidità (M), materia volatile (VM), ceneri (Ash) e carbonio fisso (FC). Per i combustibili legnosi si può fare riferimento allo standard E-870-06. Esistono altri standard applicabili per la determinazione dei singoli componenti della biomassa:

- Materia Volatile: E-872 per i combustibili legnosi;
- Ceneri: D-1102 per i combustibili legnosi;
- Umidità: E-871 per i combustibili legnosi;
- Carbonio fisso: per differenza.

L'umidità e le ceneri ricavate con un'analisi approssimata sono le stesse ricavate da un'analisi elementare, mentre le valutazioni relative al carbonio fisso risultano invece differenti.

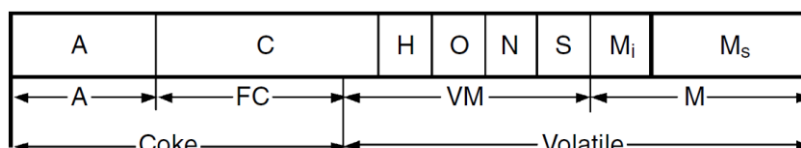


Figura 19: schema composizione elementare

2.6.1 MATERIA VOLATILE

La materia volatile di un combustibile è data dai vapori condensabili e non che vengono liberati quando il combustibile è riscaldato. La sua quantità dipende dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura raggiunta. Lo standard E-872 prevede il riscaldamento di almeno 10 kg di biomassa in un crogiolo in ambiente controllato. La biomassa viene macinata con una grana inferiore a 1 mm e portata a 950 °C per sette minuti, dopodiché si estrae il

crogiolo e si esegue una pesatura per determinare la perdita di peso dovuta alla devolatilizzazione. Come si osserva dalla raffigurazione schematica di Figura 19, in una biomassa legnosa la materia volatile rappresenta la quota parte maggiore su base massiva.

2.6.2 CENERI

Per ceneri si intendono i residui solidi inorganici che rimangono dopo la completa ossidazione di un combustibile. I componenti principali delle ceneri sono silice, alluminio, ferro e calcio, ma all'interno di esse è possibile anche rintracciare piccole quantità di magnesio, potassio, titanio e sodio.



Figura 20: ceneri residue a seguito di un processo di combustione

Lo standard D-1102 prevede che un campione di legno del peso di 2 grammi e grana inferiore a 475 micron venga fatto essiccare e poi portato alla temperatura di 580-600 °C in un forno. Una volta bruciato tutto il carbone, il campione viene fatto raffreddare e pesato.

Nonostante il contenuto delle ceneri nella biomassa sia quasi sempre molto basso, talvolta possono essere presenti impurità di metalli alcalini, come il potassio, o di alogenuri metallici, come il cloro, potenzialmente dannosi anche se presenti in piccola quantità. Tali componenti possono infatti dare luogo ad agglomerazioni ed a fenomeni di corrosione all'interno di caldaie e durante la fase di gassificazione [4]. Le ceneri ottenute nella conversione della biomassa non derivano necessariamente dalla biomassa stessa, ma possono avere origine ad esempio da impurità accumulate nei vari passaggi di raccolta e trasporto del materiale grezzo.

2.6.3 UMIDITÀ

La biomassa è caratterizzata da una percentuale di umidità piuttosto elevata, in particolar modo se si prende in esame la parte della pianta relativa al fogliame. Proprio all'interno delle foglie, infatti, ha luogo il processo di fotosintesi attraverso il quale la pianta produce glucosio a partire da anidride carbonica ed, appunto, acqua, che dunque per questo motivo si concentra nelle parti verdi della pianta. L'umidità può essere distinta in due tipi: si parla di *umidità libera* o

esterna, e *umidità intrinseca* o di equilibrio. L'umidità libera è quella che eccede il tenore di umidità di equilibrio e generalmente si trova al di fuori delle pareti cellulari, mentre l'umidità intrinseca è quella assorbita all'interno delle pareti cellulari.



Figura 21: il giacinto d'acqua raggiunge valori di umidità anche del 90%

Gli standard per il calcolo dell'umidità prevedono che un campione di biomassa sia riscaldato in forno fino alla temperatura di 103 °C, raffreddato e pesato. Il procedimento viene ripetuto fino a che il peso del campione non subisce più variazioni, così da essere certi di aver completamente essiccato il legno. Il tenore di umidità è dato dalla differenza di peso tra il campione essiccato ed il campione fresco.

La presenza di umidità all'interno di una biomassa può essere estremamente variabile e può raggiungere tenori anche del 90%, come ad esempio nel caso del *giacinto d'acqua* (vedi Figura 21). Valori troppo elevati di umidità non sono troppo graditi nell'ambito dello sfruttamento della biomassa a scopi energetici, in quanto da una parte l'umidità diminuisce la densità energetica della fonte (definita come energia disponibile/massa totale), dall'altra aumenta il carico termico necessario ad essiccare la materia grezza per portarla in condizioni di poter essere maneggiata, trasportata e processata.

2.6.4 CARBONIO FISSO

Con il termine “carbonio fisso” si indica la quota parte di carbonio presente all'interno della biomassa che rimane in fase solida in seguito alla devolatilizzazione conseguente al processo di pirolisi. Il carbonio presente nelle biomasse deriva dalla fissazione della CO₂ dovuta alla fotosintesi, per cui è totalmente di origine organica. Nella determinazione della materia volatile parte di questo carbonio organico è trasformata in un materiale carbonioso noto come *carbonio pirolitico*, ed è per tale motivo che non è possibile determinare direttamente la quantità di carbonio fisso presente all'interno della biomassa.

Il carbonio fisso di un combustibile si determina quindi attraverso la seguente equazione, dove FC, M, VM e ASH sono rispettivamente carbonio fisso, umidità, materia volatile e ceneri.

Il carbonio fisso rappresenta un parametro molto importante nella gassificazione, in quanto nella maggior parte dei gassificatori è proprio la conversione del carbonio fisso in gas che determina la resa dell'intero processo. Inoltre, essendo tale trasformazione la più lenta, è di importanza fondamentale nel dimensionamento di un reattore.

2.7 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica è stata proposta da Klass nel 1998 come alternativa ai metodi più complessi ed estremamente più costosi previsti dagli standard relativi dall'analisi approssimata. Tale metodo di analisi si serve della *termogravimetria* (TG) o della *termogravimetria differenziale* (DTG) e prevede il riscaldamento di un campione di combustibile in presenza di un'atmosfera specifica, di solito inerte, alla velocità desiderata. Durante tutto il processo di misurazione il campione è posto su di una micro-bilancia elettronica che rileva le variazioni di peso conseguenti alla devolatilizzazione del solido (vedi Figura 22). In questo modo è possibile monitorare con continuità le modifiche del campione in funzione della sua storia termica. A partire dai grafici così ottenuti è quindi possibile determinare il contenuto di umidità, di materia volatile, di ceneri e di carbonio del materiale grezzo. Tale approccio non rappresenta uno standard riconosciuto, tuttavia può fornire rapidamente informazioni circa la conversione termochimica di un combustibile ed informazioni aggiuntive circa i meccanismi di reazione, i parametri cinetici, la stabilità termica ed il calore di reazione.

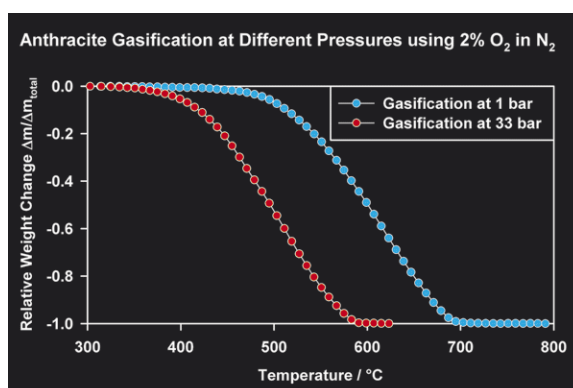


Figura 22: esempio di TG di un campione di antracite in diverse condizioni operative

3 Utilizzi della biomassa

La sua natura eccessivamente voluminosa ed il suo relativamente basso rapporto LHV/peso fanno sì che la biomassa tal quale sia poco attraente per poter essere sfruttata in modo intensivo come fonte di energia sostitutiva ai combustibili tradizionali. Ad oggi i processi industriali utilizzati per sfruttare al meglio questa fonte si suddividono in due classi principali:

- conversione biochimica;
- conversione termochimica.

Entrambi i metodi sono mirati alla produzione di combustibili in fase liquida (biodiesel, etanolo, ecc...) o in fase gas (syngas), caratterizzati da una densità energetica estremamente superiore al materiale grezzo e facilmente stoccabili e trasportabili. La conversione per via biochimica prevede tempi molto più lunghi rispetto alla via termica, e può procedere secondo tre modalità:

- digestione (aerobica o anaerobica);
- fermentazione;
- idrolisi acida/enzimatica.

Nella tabella sottostante sono riportati i principali prodotti dei 3 processi:

PROCESSO	PRODOTTI
Digestione anaerobica	CH ₄ CO ₂ residuo solido
Digestione aerobica	CO ₂ calore digestato solido
Fermentazione	Etanolo
Idrolisi	Etanolo

Tabella 2: conversione chimica biomassa

La conversione per via termochimica è invece estremamente più rapida rispetto alla precedente ed è volta per intero alla produzione di miscele gassose, che possono poi essere sintetizzate per dare vita ad altri prodotti oppure essere utilizzate direttamente. I tipi di conversione di questo genere sono:

- combustione diretta;
- pirolisi;
- gassificazione;
- liquefazione.

Nel seguito del capitolo vengono brevemente trattati questi 4 processi, mentre in Figura 23 è presentato uno schema riassuntivo:

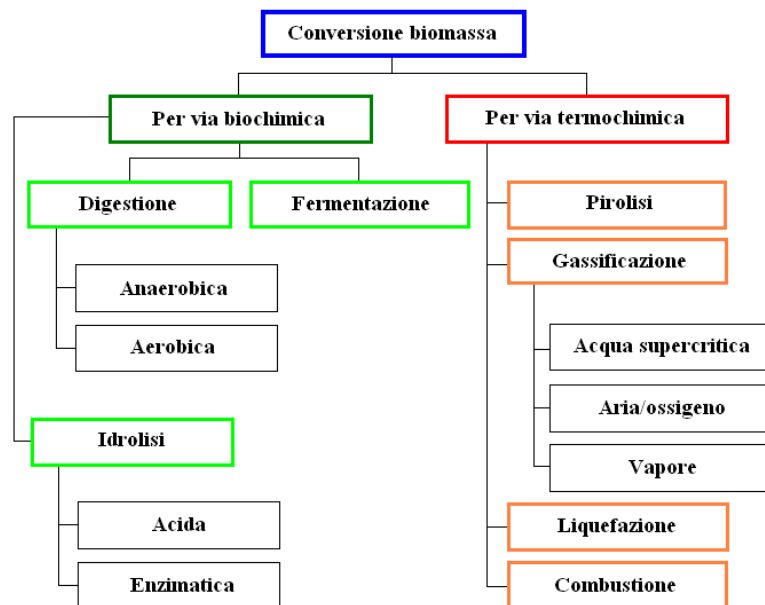


Figura 23: metodi sfruttamento biomassa

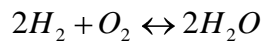
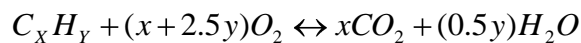
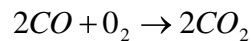
3.1 Combustione diretta

A differenza degli altri, il processo di *combustione* permette la trasformazione dell'energia chimica racchiusa all'interno della biomassa in energia termica. Tale conversione avviene attraverso una serie di reazioni di riduzione di un comburente, in genere l'ossigeno, e di ossidazione di un combustibile, la biomassa appunto, con rilascio di energia e formazione di nuovi composti, acqua ed anidride carbonica su tutti. Tipologia e quantità di prodotti di combustione rilasciati dipendono sia dalla natura del combustibile che dalle condizioni nelle quali ha luogo il processo. Nel momento in cui la biomassa

viene immessa all'interno una camera di combustione va incontro ad una serie di trasformazioni successive, ossia:

- essiccazione;
- pirolisi;
- gassificazione;
- combustione.

In seguito alle prime fasi del riscaldamento, il materiale grezzo va inizialmente incontro ad una fase di essiccazione. Successivamente, man mano che la temperatura aumenta, si verificano all'interno del reattore fenomeni di pirolisi, gassificazione ed infine di combustione vera e propria. In presenza di un appropriato rapporto massivo tra combustibile ed aria, nel tempo la biomassa si decompone e volatilizza lasciando un residuo carbonioso formato principalmente da inerti. I volatili rilasciati sono costituiti da una frazione *gassosa*, una *condensabile*, un *carboniosa* e *fumo*. La frazione gassosa, che contiene monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno e alcuni idrocarburi, viene poi ulteriormente ossidata secondo le reazioni



La frazione condensabile contiene acqua e composti carboniosi che all'aumentare della temperatura tendono a decomporsi e ad ossidarsi secondo le reazioni sopra indicate. La frazione carboniosa può reagire con l'ossigeno e formare anidride carbonica e monossido di carbonio. Il cosiddetto "fumo" è invece composto da particelle di carbone di dimensioni molto piccole, catrame e ceneri volatili.

La combustione diretta della biomassa viene sfruttata in modo piuttosto intensivo soprattutto nelle aree rurali, dove può contribuire in modo primario al fabbisogno termico anche di intere comunità, e nella produzione di energia elettrica. In quest'ultimo caso il processo di conversione viene effettuato all'interno di apposite caldaie, che generano il vapore necessario al funzionamento della turbina e possono talvolta essere alimentate anche con un mix di combustibili classici (carbone) e biomassa di vario tipo.

3.2 Pirolisi

La pirolisi è un processo termochimico attraverso il quale la biomassa si decompone in prodotti solidi, liquidi e gassosi [5]. Per ottenere una simile trasformazione è necessario riscaldare fino ad alta temperatura la biomassa grezza in assenza di ossigeno. Sia la velocità di riscaldamento che la scelta della T finale variano a seconda dei prodotti che si mira ad ottenere (vedi Tabella 3), ma in generale non si scende mai al di sotto dei 400 °C.

Processo pirolitico	Tempo di residenza	Velocità di riscaldamento	Temperatura finale [°C]	Prodotti
Carbonizzazione	giorni	molto lenta	400	Carbone di legna
Convenzionale	5-30 minuti	lenta	600	Char, bio-olio, gas
Veloce	< 2 s	molto alta	~ 500	Bio-olio
Flash	< 1 s	alta	< 650	Bio-olio, gas, prodotti chimici
Ultrarapido	< 0,5 s	molto alta	~ 1000	Prodotti chimici, gas
Vacuum	2-30 s	media	400	Bio-olio
Idropirolisi	< 10 s	alta	< 500	Bio-olio
Metanopirolisi	< 10 s	Alta	> 700	Prodotti chimici

Tabella 3: tipi di pirolisi [5]

A seguito del raggiungimento della T finale, detta *temperatura di pirolisi*, tale valore viene mantenuto all'interno del reattore per un tempo ben definito, anch'esso variabile a seconda dei casi. In queste condizioni si verifica innanzitutto l'evaporazione dell'umidità contenuta all'interno del solido, e soltanto successivamente si osserva il progressivo rilascio di volatili. I cosiddetti *volatili primari* derivano dalla scissione termica dei legami chimici degli elementi che costituiscono la biomassa, ovvero cellulosa, emicellulosa e lignina. Durante questa fase si ha poi la formazione di vari prodotti, ossia gas permanenti (CO, CO₂ e CH₄), char e tar. Questa fase della pirolisi è detta *pirolisi primaria*, e può essere seguita da una fase successiva nella quale i prodotti della pirolisi primaria reagiscono ulteriormente tra loro per formare ulteriori composti. Un esempio di interazioni tra prodotti che hanno luogo in questa fase è rappresentato dalle reazioni di *cracking*, *reforming* e *polimerizzazione*, che a partire dai sopra citati prodotti primari danno vita ai prodotti finali del processo, detti *prodotti secondari*.

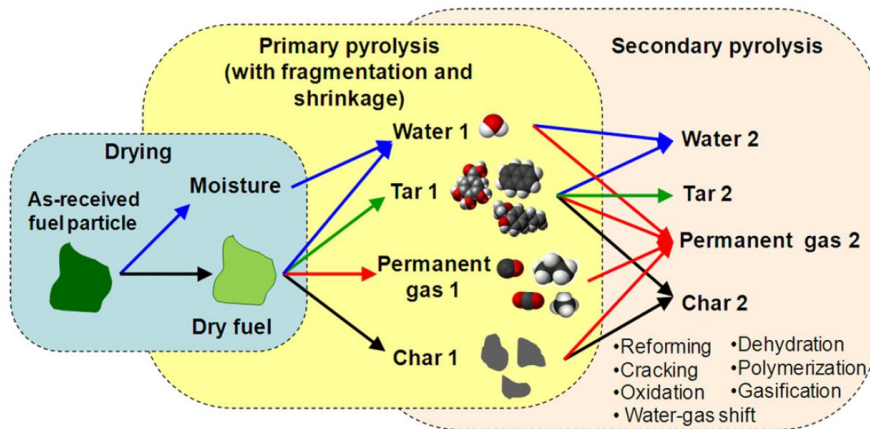


Figura 24: schema reazioni di pirolisi

La distinzione tra pirolisi primaria e pirolisi secondaria non è esatta, le due fasi possono anzi anche avvenire contemporaneamente all'interno di zone differenti delle particelle di combustibile [6].

Più in generale, il processo di pirolisi può essere rappresentato dalla generica reazione:



3.3 Tipi di pirolisi

Secondo le velocità di riscaldamento della biomassa il processo di pirolisi si può definire *lento* o *veloce*. Si parla di *pirolisi lenta* quando il tempo di riscaldamento necessario per portare la biomassa alla temperatura di pirolisi è sensibilmente più lungo del tempo di reazione caratteristico del processo, viceversa per quanto riguarda la pirolisi veloce. La pirolisi lenta è caratterizzata da velocità di riscaldamento molto basse e spesso avviene con temperature di reazione anch'esse piuttosto basse (200°C-350°C) e con tempi di residenza molto lunghi. Questo particolare tipo di pirolisi viene utilizzato per massimizzare la produzione di char, ed è sicuramente il metodo più antico di cui si hanno testimonianze. In antichità, cataste di legna con alla base un piccolo fuoco venivano ricoperte da uno spesso strato di argilla e lasciate riscaldare anche per giorni (vedi Figura 25) al fine di produrre quanto più carbone possibile.

La *pirolisi convenzionale* si realizza grazie all'applicazione di moderate velocità di riscaldamento (circa 20°C/s) e altrettanto moderate temperature di reazione (< 600°C), con tempi di residenza variabili tra i 10 secondi e i 10

minuti. Questo tipo di pirolisi, a differenza del precedente, dà luogo a quantità comparabili di gas, tar e char.

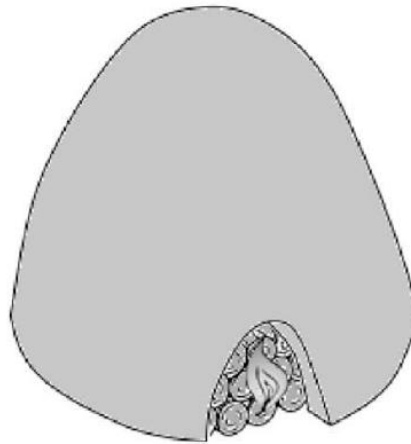


Figura 25: antico metodo di produzione del char

La *pirolisi veloce* ha invece come obiettivo quello di massimizzare la produzione di bio-olio e gas. Tale scopo viene raggiunto sottoponendo la biomassa grezza ad un riscaldamento estremamente rapido, con velocità che raggiungono anche i 10000 °C/s, seguito da un altrettanto rapido raffreddamento dei prodotti. La temperatura di picco da raggiungere varia a seconda di come si desidera indirizzare il processo:

- $T < 650$ °C: processo mirato alla produzione di bio-olio;
- T fino a 1000 °C: si massimizza la produzione di gas.

Le velocità di riscaldamento estremamente elevate richieste da simili processi vengono spesso raggiunte grazie ad un'alimentazione del solido a granulometria molto fine, ed i reattori utilizzati sono del tipo a *letto fluido*. I tempi di residenza per la pirolisi veloce sono molto brevi, in nessun caso superiori a qualche secondo [7].

3.4 Prodotti della pirolisi

La pirolisi, provocando la rottura di molecole complesse a formare molecole più piccole, porta alla formazione di un gran numero di sostanze che possono essere suddivise in tre principali categorie:

- prodotto solido (char);
- prodotti liquidi (tar, idrocarburi più pesanti ed acqua);
- gas (CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , ecc.).

Come detto, le quantità relative di tali prodotti dipendono da diversi fattori, principalmente dalla *temperatura di pirolisi* e dalla *velocità di riscaldamento*.

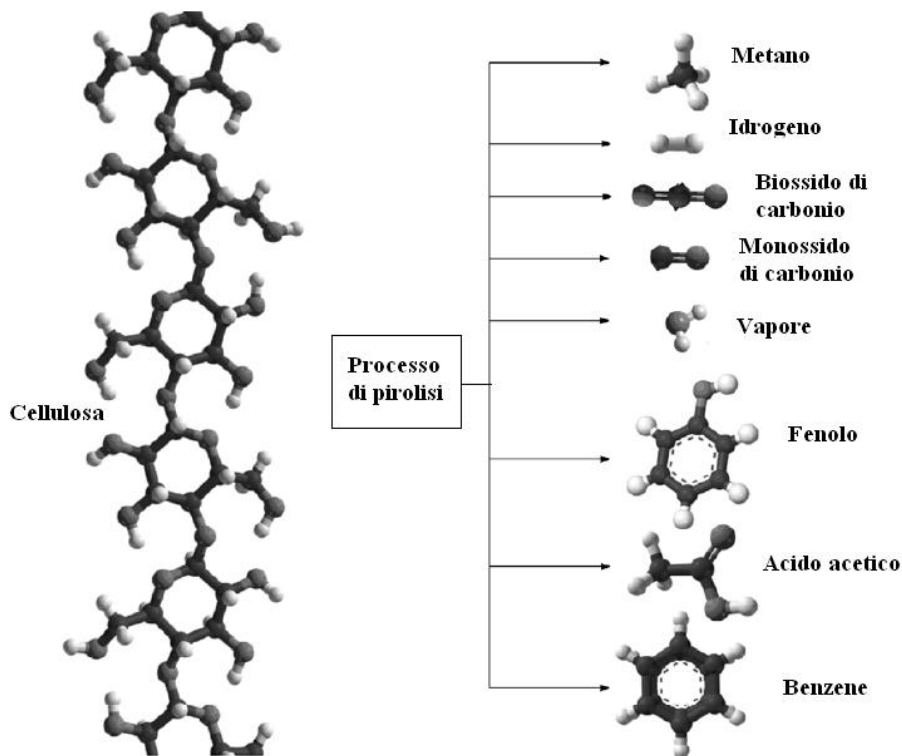


Figura 26: prodotti di pirolisi

Durante l'esercizio di un reattore di pirolisi è dunque necessario prestare molta attenzione alla *storia termica* alla quale si sottopone la materia grezza in ingresso: con riferimento alla Tabella 3 ed al paragrafo precedente, ad esempio, per valorizzare la biomassa attraverso la produzione di char è necessario operare in condizioni di riscaldamento lento e con tempi di residenza dell'ordine delle decine di minuti (*pirolisi lenta*), mentre per massimizzare la produzione di bio-

olio tendenzialmente è necessario scaldare il materiale legnoso molto rapidamente e per breve tempo (*pirolisi veloce*).

3.4.1 PRODOTTO SOLIDO

Il prodotto solido di un processo di pirolisi è comunemente detto char. Esso è composto principalmente di carbonio, ma può presentare anche tracce di ossigeno e, in misura minore, idrogeno. Dall'analisi approssimata, dunque, si evidenzia un alto contenuto di carbonio fisso e un basso contenuto di materia volatile. Le ceneri sono in misura molto bassa rispetto ai combustibili fossili. A causa del suo elevato tenore di carbonio, il potere calorifico del char è di circa 32 MJ/kg, estremamente superiore rispetto a quello della biomassa legnosa di partenza e dei prodotti liquidi ottenuti dal processo di pirolisi.

3.4.2 PRODOTTI LIQUIDI

Il prodotto liquido della pirolisi è noto come *bio-olio* e deriva dalla rapida e simultanea depolimerizzazione e frammentazione di cellulosa, emicellulosa e lignina. Tipicamente, a seguito di un riscaldamento piuttosto repentino si procede ad un rapido raffreddamento, questo per “congelare” i prodotti di pirolisi intermedi e prevenire ulteriori reazioni tra molecole di diverso tipo ed evitare processi di degradazione.

In letteratura sussiste tuttora un diffuso disaccordo riguardo quale sia considerata la definizione di bio-olio più corretta: la più utilizzata tende a riferirsi al bio-olio come alla somma dell'intera frazione liquida, dell'acqua di pirolisi e dell'umidità. È dunque possibile esprimere la frazione totale di bio-olio come:

$$Y_{Bio-oil} = Y_{tar} + Y_{H_2O} + Y_M$$

Durante i processi di pirolisi e gassificazione vengono rilasciati molti prodotti di scarto, tra cui NO_x , SO_2 , *Ash* e *tar*. Tra questi, il tar è sicuramente uno dei più indesiderati e difficili da trattare. Esso si presenta come un liquido denso e viscoso, di colore nero, ed a livello di composizione è formato da un complesso miscuglio di *idrocarburi condensabili*, definito come “l'insieme di tutti gli agenti contaminanti con peso molecolare superiore a 78, che è il peso molecolare del benzene”. Questa definizione è accettata anche dalla International Energy Agency (IEA), dal Dipartimento USA per l'Energia (DOE) e la DGXVII della Commissione Europea. I motivi per i quali il tar rappresenta un prodotto assai indesiderato sono principalmente due:

- la sua composizione;
- la sua temperatura di condensazione.

Dal momento che è composto per la maggior parte da catene molecolari medio-lunghe, il tar possiede un tenore di carbonio piuttosto elevato. Come visto per il char, tuttavia, un elevato tenore di C contribuisce in modo sostanziale ad aumentare il potere calorifico della sostanza. La presenza di tar all'uscita di un processo riduce quindi il PCI della parte di prodotti desiderata, intaccando in modo sensibile il rendimento complessivo del sistema.

Oltre a questo, la presenza di un gran numero di molecole pesanti al suo interno fa sì che le temperature alle quali esso condensa siano piuttosto elevate, anche al di sopra dei 120-130 °C. La presenza di una miscela del genere risulta estremamente indesiderata all'interno di un impianto industriale, in quanto un suo raffreddamento al di sotto di tali temperature causa la condensazione delle specie in esso contenute ed un conseguente sporcamento delle superfici interne delle apparecchiature, che può portare dalla semplice riduzione delle caratteristiche di scambio termico all'occlusione vera e propria dell'area di passaggio del componente (vedi Figura 27).



Figura 27: fouling causato dall'accumulo di TAR

La maggior presenza di componenti volatili all'interno della biomassa rispetto al carbone fa sì che l'utilizzo della prima come fonte per lo sfruttamento tramite gassificazione sia estremamente più soggetto alla formazione di tar rispetto all'utilizzo della seconda.

3.4.3 GAS

Dalla decomposizione della biomassa vengono prodotti gas sia *condensabili* che non. I primi, essendo costituiti da molecole più pesanti, a seguito di un raffreddamento condensano e vanno quindi ad aggiungersi alla frazione liquida. Viceversa, la frazione *non condensabile* contiene invece molecole più leggere, come monossido di carbonio, diossido di carbonio, metano, etano, etilene ed una

piccola frazione di idrogeno. Ai gas prodotti direttamente dalla pirolisi primaria si aggiungono poi quelli formati dal cracking secondario della miscela gassosa iniziale, detti *gas secondari*. Il valore del PCI del gas di pirolisi può variare dagli 11 MJ/Nm³ per i gas primari ai 20 MJ/Nm³ (post cracking) per i gas secondari.

3.5 Gassificazione

Si definisce *gassificazione* la conversione di un combustibile solido o liquido in carburanti gassosi o materie prime chimiche, che possono a loro volta essere bruciati per rilasciare energia oppure immagazzinati per ricavarne prodotti chimici a valore aggiunto. Obiettivo principale del processo di gassificazione è la produzione del cosiddetto *syngas*, miscela gassosa formata per la maggior parte da H₂ e CO ed estremamente utilizzata sia tal quale che come intermedio di processo.

A differenza della pirolisi, la gassificazione necessita dell'aggiunta di un agente esterno, detto *intermedio*, per poter procedere. I principali intermedi utilizzati in ambito industriale sono tre, ossia:

- ossigeno;
- vapore;
- aria.

Il potere calorifico e la composizione del gas prodotto dipendono fortemente dall'agente gassificante impiegato nel processo (tabella sottostante). In particolare, utilizzando l'ossigeno come intermedio si ottiene un syngas che include tra i suoi componenti CO e CO₂ a seconda che la quantità di ossigeno sia più bassa o più elevata.

Intermedio di gassificazione	Potere calorifico SYNGAS [MJ/Nm ³]
Aria	4-7
Vapore	10-18
Ossigeno puro	12-28

Tabella 4: influenza mezzo gassificante su LHV syngas

Se la quantità di ossigeno supera una certa soglia, tuttavia, il processo varia la sua natura, si passa cioè da *gassificazione* a *combustione*. In questo caso si ottengono in uscita unicamente gas di scarico e prodotti a potere calorifico residuo nullo (CO₂, H₂O). Viceversa, se l'intermedio utilizzato è il vapore allora si ottiene una maggiore quantità di idrogeno e di conseguenza un rapporto (H/C) più alto. Se infine si utilizza come agente gassificante l'aria, l'azoto contenuto in essa diluisce il syngas diminuendone molto il potere calorifico.

Al di là delle considerazioni squisitamente di composizione dei prodotti, esistono anche altri parametri in base ai quali scegliere il metodo di gassificazione più adeguato alle necessità.

Introdurre acqua liquida all'interno del reattore, ad esempio, consente di controllarne con più facilità la temperatura ma aumenta sensibilmente il carico termico richiesto dall'impianto, con conseguenze su tutto il processo.

Utilizzare aria anziché ossigeno riduce effettivamente il PCI della miscela uscente, ma consente di avere dell'azoto all'interno della corrente gassosa, elemento fondamentale nel caso in cui l'idrogeno contenuto nel syngas sia destinato per esempio alla produzione di ammoniaca.

La possibilità di gassificare in ossigeno puro, poi, se da una parte comporta vantaggi in termini di purezza del syngas in uscita dall'altra prevede la necessità di complicare notevolmente la struttura d'impianto e di aumentarne molto i costi operativi, a causa dell'installazione di costose unità per la separazione dell'ossigeno dall'aria atmosferica (ASU, Air Separation Unit).

3.6 Reazioni di gassificazione

In generale, un processo di gassificazione procede secondo una serie di step successivi:

- preriscaldamento ed asciugatura;
- pirolisi;
- gassificazione del char;
- combustione.

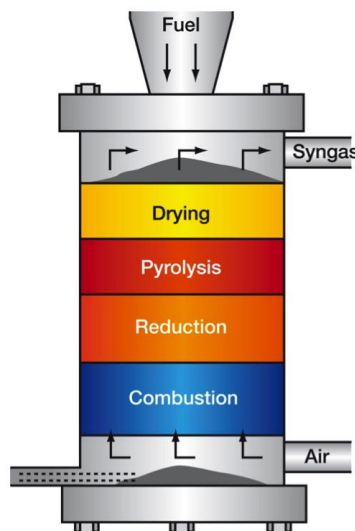


Figura 28: schema standard di un gassificatore

Sebbene questi passi siano trattati come distinti, non vi è tuttavia una separazione netta tra loro ed anzi la realtà dei fatti indica che tra essi vi è spesso una sovrapposizione.

In breve, durante la prima fase si assiste ad un riscaldamento della biomassa da parte dei gas caldi provenienti dal basso, seguita poi da una degradazione termica dell'intera sostanza (pirolisi). I prodotti di pirolisi reagiscono quindi sia tra loro che con l'intermedio di gassificazione per formare i prodotti finali del processo. Il carico termico necessario al sostentamento delle reazioni endotermiche (riscaldamento, pirolisi, ecc...) viene solitamente soddisfatto dalle reazioni di combustione che vengono parzialmente consentite all'interno del reattore.

3.6.1 PRE-RISCALDAMENTO ED ASCIUGATURA

Il range di umidità tipico per una biomassa, come visto nel relativo paragrafo, può variare dal 30-40% fino ad arrivare a valori dell'80-90%. Da un punto di vista energetico, tra tali valori intercorre un abisso: ogni kg di umidità contenuta all'interno della biomassa grezza, infatti, richiede circa 2300 kJ per vaporizzare, ed ogni J speso in questo processo non è recuperabile in alcun modo. Per questo motivo, durante la fase di riscaldamento la necessità è quella di ridurre al minimo possibile il tenore di umidità del solido.

Sebbene la possibilità di agire sul contenuto di umidità *interno* della struttura cellulare sia ridotto, è tuttavia possibile agire invece sul contenuto di umidità esterno, o *superficiale*, della biomassa attraverso un opportuno trattamento termico della sostanza grezza in ingresso. La fase finale dell'asciugatura termina al momento dell'immissione della biomassa all'interno del reattore, dove il calore proveniente dalle zone sottostanti contribuisce al rilascio definitivo di acqua da parte della sostanza solida. Per la produzione di un syngas avente un PCI di buon livello la maggior parte dei moderni sistemi di gassificazione utilizza biomassa con un contenuto di umidità residua del 10-20%.

3.6.2 PIROLISI

Processo di cui si è già parlato in precedenza (vedi relativo paragrafo), per mezzo della pirolisi le molecole di idrocarburi più pesanti vengono scisse per via termica in composti più leggeri, detti *prodotti di pirolisi*. Durante questo processo non si verificano reazioni con aria, ossigeno né con nessun altro agente esterno, come invece accade per la successiva fase di gassificazione.

3.6.3 GASSIFICAZIONE

Nella fase successiva alla pirolisi, all'interno della cosiddetta *zona di riduzione*, i prodotti derivati dal processo precedente vengono in contatto con il

mezzo gassificante e danno vita ad una serie di reazioni, elencate per comodità in tabella [8]:

TIPO DI REAZIONE	STECIOMETRIA
Reazioni del carbonio	
R1 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 172 \text{ kJ/mol}$
R2	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
R3 (idrogassificazione)	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \text{ kJ/mol}$
R4	$C + 0.5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
Reazioni di ossidazione	
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
R6	$CO + 0.5 O_2 \leftrightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
R7	$CH_4 + 2 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
R8	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
Reazione di SHIFT	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$
Reazioni di metanazione	
R10	$2 CO + 2 H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
R11	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
R14	$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
Reazioni di steam reforming	
R12	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2 + 206 \text{ kJ/mol}$
R13	$CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

Tabella 5: schema reazioni gassificazione (calori di reazione riferiti ad una temperatura di 25 °C)

Per quanto riguarda il primo gruppo, relativo alle *reazioni del carbonio*, si osservi come a seconda dell'intermedio utilizzato le reazioni possano essere sia esotermiche (R3, R4) che endotermiche (R1, R2). Al di là degli aspetti tipicamente termici, ciò che avviene all'interno del reattore è sensibilmente influenzato dalla *reattività relativa* dei vari agenti gassificanti nei confronti del char, a cui ci si riferisce attraverso le velocità di reazione. Tra le reazioni del carbonio, la più rapida risulta essere la R4, ossia la combustione del C in ossigeno. Tale processo risulta talmente rapido da non lasciare praticamente alcuna traccia di O₂ residuo per le altre reazioni. La reazione R2, che coinvolge carbonio ed H₂O, procede invece con una velocità 3-5 ordini di grandezza inferiore rispetto alla precedente, mentre la reazione di Boudouard è più lenta di circa 6-7 ordini di grandezza rispetto alla prima [9]. Il processo R3, che coinvolge carbonio ed H₂, risulta il più lento del primo gruppo. Riassumendo, dalle considerazioni appena fatte si ottiene il quadro generale

$$R_{C+O_2} \gg R_{C+H_2O} \gg R_{C+CO_2} \gg R_{C+H_2}$$

Le reazioni di *ossidazione* hanno un ruolo fondamentale nel computo generale del processo, dal momento che garantiscono l'apporto termico necessario alle fasi di riscaldamento, asciugatura e pirolisi.

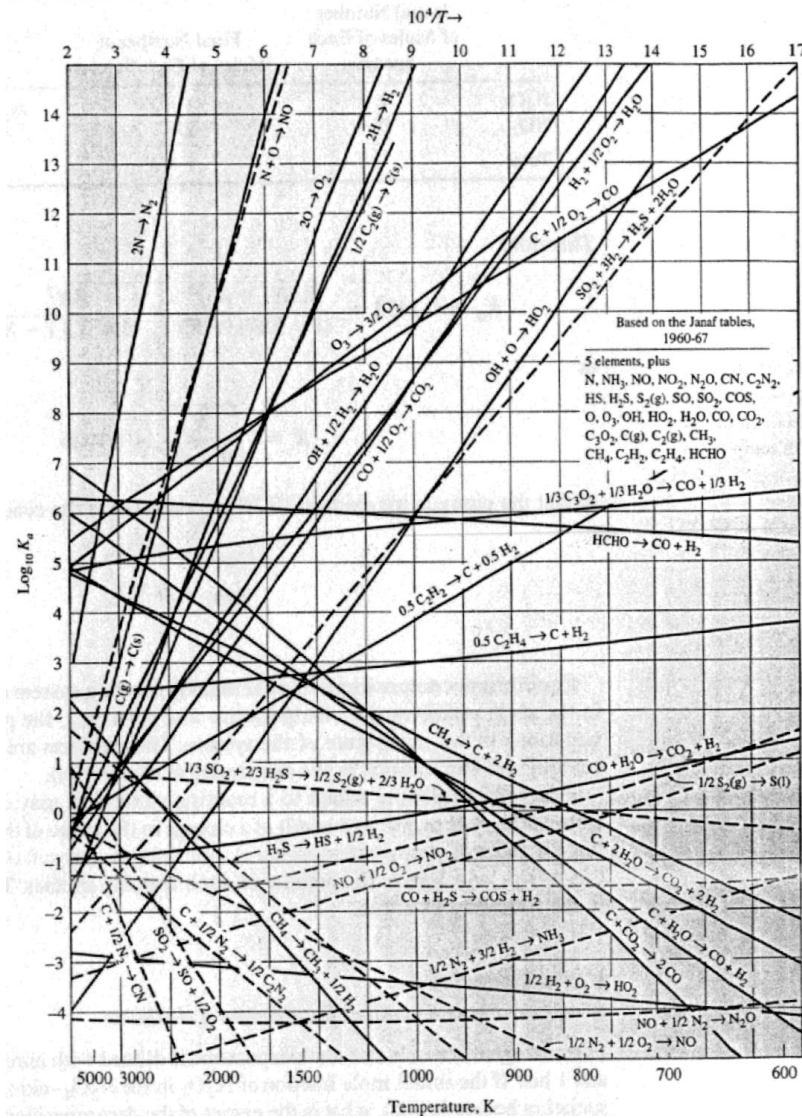
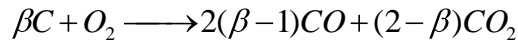


Figura 29: andamento costanti di equilibrio vs 1/T

Delle 4 reazioni considerate, la R5 risulta essere la migliore a questo scopo, liberando quasi 400 kJ per kmol di carbonio consumato. La R4, reazione di combustione parziale del carbonio, è la seconda in ordine di calore liberato (111 kJ/mol), ma la sua velocità è ridotta rispetto alla precedente. Al momento del contatto tra carbonio ed ossigeno sia la R4 che la R5 possono avvenire, e per sapere come l'ossigeno in ingresso si distribuisce tra le due è necessario ricavare

il valore del coefficiente β presente nell'equazione ottenuta dalla combinazione di R4 ed R5:



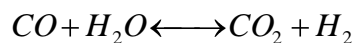
Tale parametro, detto "coefficiente di ripartizione", può essere ricavato grazie all'utilizzo di più relazioni, la più usata delle quali è

$$\beta = \frac{[CO]}{[CO_2]} = 2400 \cdot e^{-\left(\frac{6234}{T}\right)}$$

dove T è la temperatura del char. Durante un processo di gassificazione, le quantità relative di combustibile, ossidante e vapore (se previsto) presenti all'interno del reattore sono responsabili della composizione in ingresso alle reazioni R4 ed R5, ed è quindi di interesse primario non trascurarne la corretta valutazione. L'eventuale presenza di ossidante in eccesso rispetto alla quantità strettamente necessaria al sostentamento dei processi endotermici, infatti, causerebbe sia un aumento non necessario della temperatura all'interno del reattore sia una riduzione delle caratteristiche del prodotto finale, dal momento che esso risulterebbe diluito da una maggior quantità di CO₂.

Come considerazione di carattere generale è di interesse notare come, a parità di condizioni operative, le reazioni di combustione abbiano velocità estremamente più elevate rispetto a quelle di gassificazione, almeno di un ordine di grandezza. A causa delle limitazioni legate ai processi di trasporto (vedi relativo capitolo), inoltre, le particelle più fini hanno velocità di reazione molto superiori rispetto alle particelle più grandi.

La reazione R9 è di estremo interesse nello studio dei processi di gassificazione. Detta comunemente reazione di "water gas shift" (spesso abbreviata come WGS), essa coinvolge le 2 specie chiave H₂ e CO. Attraverso l'utilizzo di vapore, essa incrementa il contenuto di idrogeno nella corrente gassosa a spese del tenore di monossido di carbonio:



Esotermica per circa 41 kJ per ogni mole reagita, la reazione di water gas shift è uno step fondamentale nella produzione di syngas, dal momento che è agendo su di essa che viene controllato il rapporto finale H₂/CO nella corrente in uscita dal processo. Trattandosi di una reazione equimolare, la composizione all'equilibrio non può essere variata agendo sul livello di pressurizzazione del sistema. Come si osserva in Figura 29, la sua costante di equilibrio all'interno del range di temperatura di interesse pratico può essere maggiore, minore od

uguale a 0. Le considerazioni che derivano da questo fatto sono di estremo interesse pratico:

- alle basse temperature, dove la K_{eq} è maggiore di 0, la resa in termini di H_2 è superiore, ma la velocità alla quale la reazione procede è ridotta.
- aumentando la temperatura, invece, si verifica l'esatto opposto, con una resa di H_2 più bassa ed una velocità di reazione più alta.

L'ottimo di processo si ottiene di solito intorno ai 225°C [8], temperatura alla quale tuttavia è necessario fare uso di opportuni catalizzatori per aumentare la velocità del processo, altrimenti non accettabile. Catalizzatori comunemente utilizzati in questo range di T sono del tipo Fe-Cr, Cu-Zn e Co-Mo, mentre per utilizzi a temperature più elevate sono estremamente attivi i catalizzatori a base di ferro. Lo schema generalmente utilizzato all'interno di impianti per la produzione di syngas è il seguente:

- prima fase di shift ad *alta temperatura* (HTWGS, High Temperature Water Gas Shift), in uscita dal gassificatore. T di esercizio 350-400°C. Velocità di reazione elevata, scarsa necessità nell'utilizzo di catalizzatori, reattore compatto;
- seconda fase di shift a bassa temperatura (LTWGS, Low Temperature Water Gas Shift), preceduta da scambiatore per ridurre la T del flusso. T di esercizio 210-230 °C. Resa in termini di H_2 elevata, necessario tuttavia l'uso di catalizzatori attivi a bassa temperatura per favorire la velocità del processo.

Sebbene le basi teoriche di simili processi industriali siano le stesse sia che si parli di biomassa sia che si abbia a che fare con il carbone, la messa in atto o meno di determinate accortezze impiantistiche non può prescindere dalla realtà nella quale ci si trova a dover operare.



Figura 30: gassificatore di biomassa

Si prenda ad esempio quanto appena detto riguardo il trattamento del syngas a valle del processo di gassificazione. Le apparecchiature necessarie a shiftare il flusso di CO ed H₂ hanno ingombri, ma soprattutto costi, che un piccolo impianto per la valorizzazione di residui agro-forestali non può nemmeno lontanamente permettersi di avere (Figura 30). Discorso ben diverso, invece, se una simile installazione venisse prevista per un impianto IGCC da qualche centinaio di MW, in cui invece tali parametri sono perfettamente in accordo con la realtà del sistema (vedi Figura 31) ed anzi l'ipotesi di non equipaggiare simili apparati non viene nemmeno presa in considerazione.



Figura 31: la centrale IGCC della Duke Energy di Edwardsport, Indiana

3.7 Verso il modello numerico

Dopo aver passato brevemente in rassegna i fenomeni chimici e fisici rappresentativi dei processi di pirolisi e gassificazione, nel prossimo capitolo verranno introdotte le basi teoriche necessarie alla comprensione del modello matematico oggetto del presente lavoro di tesi.

4 BioSMOKE: concetti introduttivi

La modellazione di sistemi reagenti in presenza di solidi porosi richiede estrema attenzione in ogni singolo aspetto del processo. Per poter cogliere a fondo ed in modo corretto l'evoluzione del sistema, infatti, sono numerosi i fenomeni da tenere in considerazione.

Si consideri ad esempio il caso di solido poroso reagente le cui proprietà fisiche e geometriche rimangano *costanti* con l'avanzare del processo, come può avvenire nello studio di una particella di catalizzatore immersa all'interno di un bulk gassoso. Le fasi successive che portano al completamento del processo possono essere riassunte come segue:

- 1) diffusione della molecola dal bulk verso la superficie del solido;
- 2) trasporto diffusivo attraverso la struttura porosa;
- 3) adsorbimento sulla superficie del catalizzatore;
- 4) completamento della reazione catalizzata;
- 5) desorbimento dei prodotti di reazione;
- 6) trasporto attraverso la struttura porosa verso l'esterno;
- 7) rilascio nel bulk gassoso.

Come si ha modo di osservare, nonostante il processo in questo caso coinvolga un solido *non reagente* come il catalizzatore, durante questi 7 step i fattori che possono intervenire a modificare l'andamento complessivo del processo sono molteplici. Per un solido *reagente*, dunque, le condizioni operative possono arrivare a comprendere un numero anche maggiore di aspetti critici da affrontare. In particolar modo, per un solido reagente ad elevata porosità interna risulta di estremo interesse andare ad indagare l'influenza dei *fenomeni di trasporto* sullo svolgimento complessivo della reazione e la competizione esistente tra *controllo cinetico* e *controllo diffusivo*, a seconda delle condizioni operative all'interno delle quali il sistema si trova ad evolvere.

4.1 Cinetica apparente e cinetica reale

Come è intuibile, la velocità alla quale i reagenti vengono trasportati verso la superficie attiva di un solido poroso ha un valore finito. A causa di ciò, talvolta ci si trova in condizioni nelle quali la conversione di una simile particella è limitata dal trasporto dei reagenti: in questo caso si parla di *cinetica apparente*.

Per analizzare al meglio il concetto di cinetica apparente ed il legame esistente tra essa e *cinetica reale* si procede normalmente alla suddivisione dei processi di conversione in zone, o *regimi*, differenti [10]:

- zona III;
- “rough sphere zone”, letteralmente zona di “sfera ruvida, irregolare”;
- zona II;
- zona I.

Nei paragrafi che seguono, a meno che non sia chiaramente indicato in modo diverso, si farà riferimento al processo di conversione di una particella sferica di char in ambiente ossidante.

4.1.1 ZONA III

Nella zona III la velocità di reazione superficiale è così elevata da consumare completamente i reagenti nel momento stesso in cui vengono a contatto fra loro, tanto che il fattore limitante in questo caso è proprio il trasporto dei reagenti dal bulk gassoso fino alla superficie stessa: si parla in questo caso di reazione in *controllo diffusivo*.

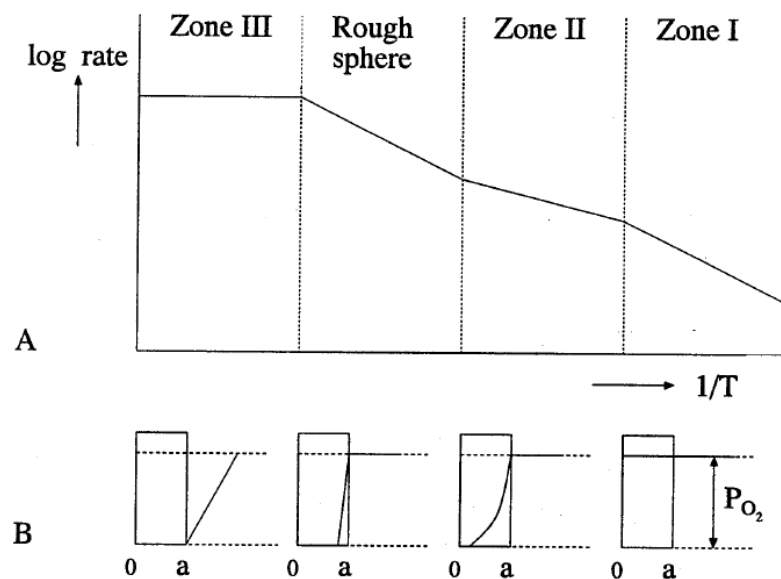


Figura 32: zone di conversione [10]

Durante questa fase le reazioni avvengono unicamente sulla superficie esterna del solido, o al massimo all'interno di un sottilissimo strato superficiale, e dal momento che l'interno del solido praticamente non prende parte al processo la conversione procede a *densità costante*. Il diametro della particella

diminuisce quindi in modo proporzionale alla radice cubica della variazione di volume. Dalla relazione

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{END}^3 - r_{START}^3)$$

si ottiene infatti, esplicitando il valore del raggio a seguito della perdita di massa:

$$r_{END} = r_{START} \cdot \sqrt[3]{1 + \frac{3 \cdot \Delta V}{4\pi \cdot r_{START}^3}}$$

Normalmente si parla di conversione in zona III quando le temperature in gioco sono molto elevate e le cinetiche di reazione risultano pertanto estremamente attive. La velocità di una reazione chimica si esprime infatti con la nota formulazione di Arrhenius

$$r = A \cdot e^{\frac{-E_{ATT}}{RT}}$$

che mette in relazione i valori di velocità r e di temperatura T attraverso la funzione esponenziale, con E_{ATT} energia di attivazione ed R costante universale dei gas. L'influenza della temperatura risulta pertanto estremamente marcata (vedi grafico qualitativo di Figura 33), come di fatto si rileva anche dall'evidenza sperimentale.

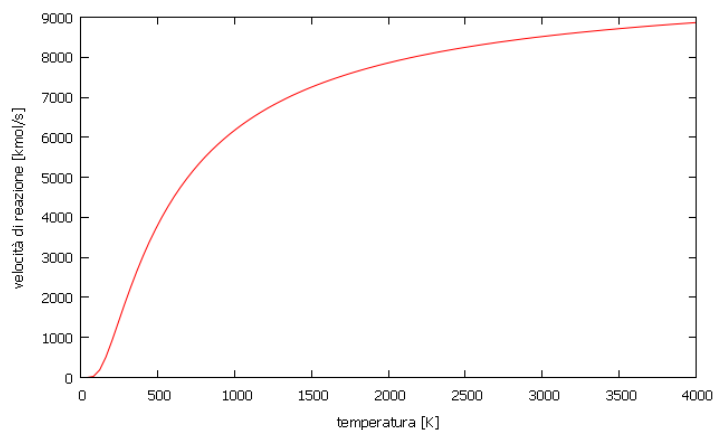


Figura 33: andamento della velocità di reazione secondo una legge del tipo Arrhenius

Quanto detto finora relativamente alla zona III è suffragato dall'analisi qualitativa della parte A di Figura 32, dove si osserva come, oltre un certo limite,

l'aumento di temperatura non influenzi più la velocità di reazione complessiva, che dunque dipende unicamente dalle caratteristiche della fase gas. Nella parte B è invece rappresentata la concentrazione dei reagenti al variare della coordinata spaziale, dove il raggio esterno è indicato con "a". Come anticipato, all'interno del regime "zona III" la reattività del sistema è così elevata che la concentrazione dei reagenti tende praticamente ad annullarsi in prossimità della superficie, ed a maggior ragione all'interno del solido.

Il tempo necessario alla conversione completa del solido all'interno di questa zona è il minimo possibile se comparato a quello necessario all'interno delle altre 3, dal momento che (sempre da Figura 32) le velocità di reazione raggiunte sono le più elevate.

4.1.2 ZONA DI SFERA IRREGOLARE

Quando la velocità di reazione si abbassa a sufficienza, sulla superficie esterna della sfera la concentrazione di ossigeno aumenta ed il trasporto di reagenti verso la particella non è più limitato: in queste condizioni è possibile dunque avere una leggera penetrazione di gas all'interno della struttura porosa. In questo modo si ha la compresenza di due fenomeni paralleli:

- reazioni sulla superficie esterna;
- reazioni *all'interno dei pori*.

In Figura 32-A si nota come, a differenza della precedente, in questa zona l'aumento di temperatura abbia invece una certa influenza sulla velocità di reazione. Oltre a questo, si noti come la concentrazione dei reagenti non scenda a 0 in corrispondenza del raggio esterno come nel caso di zona III. Le condizioni di sfera irregolare si verificano quando la penetrazione all'interno dei pori è abbastanza ridotta da fare in modo che il contributo della superficie interna sia ridotto rispetto a quello fornito dall'area superficiale [10].

4.1.3 ZONA II

Con "zona II" ci si riferisce a quel particolare regime in cui, pur esistendo una significativa penetrazione dei gas all'interno della particella, all'interno dei pori continua a sussistere un determinato gradiente di concentrazione dei reagenti. La profondità alla quale i gas riescono a penetrare è in questo caso maggiore del libero cammino medio delle molecole e minore del raggio della sfera, ed in queste condizioni la velocità di reazione apparente è controllata *sia* dalla cinetica *che* dal trasporto dei reagenti. Si tratta pertanto di un regime di *competizione* tra i due fenomeni, che di solito si instaura all'interno di un range di temperatura inferiore rispetto ai precedenti. Dal momento che una frazione importante del volume complessivo è sede di reazioni, all'interno della zona II

si osservano allo stesso momento una diminuzione sia della densità apparente che della dimensione radiale del solido.

4.1.4 ZONA I

Quando infine le temperature in gioco sono relativamente basse, la diffusione dei reagenti all'interno della struttura porosa procede senza impedimenti legati alla conversione ed il sistema si trova nella cosiddetta zona I. La reattività del solido in questo caso è estremamente ridotta, tanto da risultare lo stadio limitante, o "*stadio lento*", di tutto il processo. A causa di questo, la profondità di penetrazione dei gas all'interno dei pori non è influenzata dalla dimensione della particella ed il gradiente di concentrazione all'interno della sfera risulta nullo (Figura 32-B), si ha cioè una concentrazione *uniforme* ed uguale a quella del bulk gassoso all'interno di tutta la particella. Dal momento che i fenomeni di trasporto non hanno alcuna influenza sulla velocità globale del processo, per questa zona si parla di *regime in controllo cinetico*, termine che indica chiaramente quale tra tutti gli stadi coinvolti nell'evoluzione del sistema sia quello che ne determina la velocità finale. Le particelle che sperimentano una conversione in zona I vedono diminuire la propria densità apparente con l'avanzare del tempo, mantenendo invariato invece il raggio.

L'individuazione di queste 4 zone non corrisponde tuttavia all'affermare che esse non possano coesistere durante un processo di conversione, anzi, ciò che sovente accade è esattamente il contrario. Come si è avuto modo di osservare, vari parametri operativi concorrono a determinare il regime nel quale la particella si trova, ed in particolare:

- temperatura;
- dimensioni geometriche;
- porosità.

Un esempio concreto di quanto appena detto si ottiene dall'analisi completa del processo di combustione di una particella di carbone. Durante le prime fasi, a causa della forte esotermicità delle reazioni coinvolte, la temperatura del solido aumenta notevolmente, portando le condizioni operative all'interno della zona II. Come visto, all'interno di questo regime i fenomeni di trasporto attraverso la struttura porosa ed i fenomeni chimici hanno velocità comparabili, e dunque una corretta modellazione di questo step non può prescindere dal considerare entrambi. Con l'avanzare del processo, tuttavia, le dimensioni della particella diminuiscono e la sua struttura interna diventa sempre più porosa (vedi Figura 34), facendo così calare in modo drastico la resistenza al trasporto di materia.

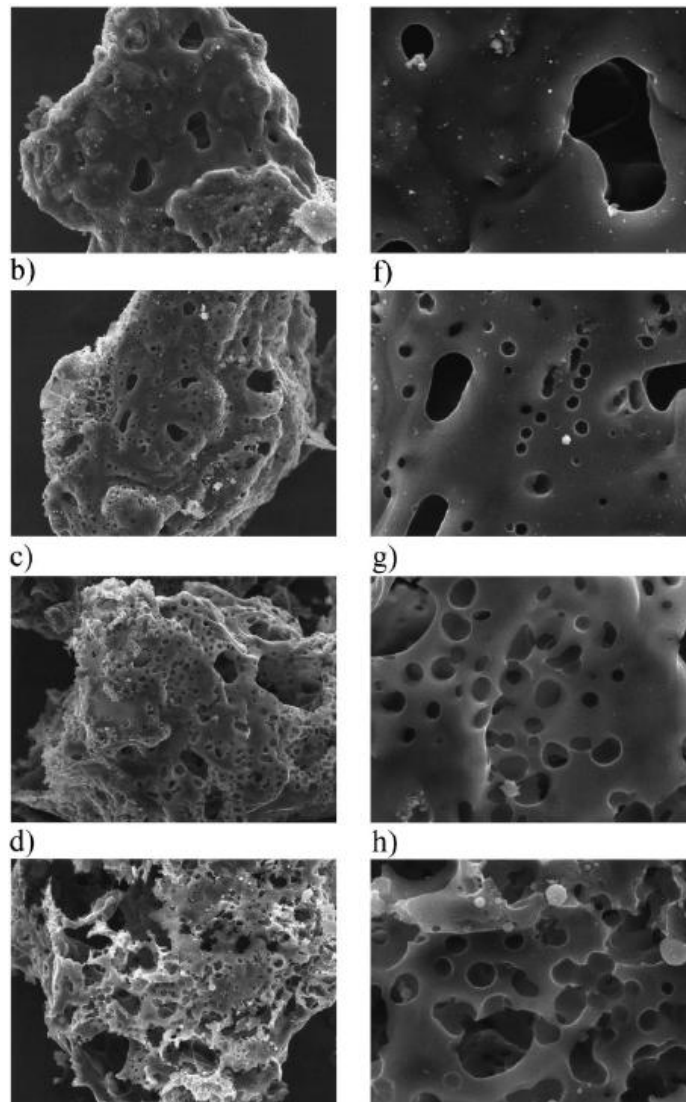


Figura 34: immagini SEM di char per diversi livelli di conversione [11]

A seguito di ciò il sistema sperimenterà una transizione di regime operativo, passando da zona II a zona III, che come visto non è interessata dai fenomeni di trasporto. Per potersi dire *predittivo*, dunque, un modello deve essere in grado di cogliere il comportamento del sistema a prescindere dalla zona nella quale esso si trova, deve essere cioè adattabile alle più varie condizioni operative senza necessità di interventi dall'esterno.

La visione d'insieme offerta dalla Figura 34, peraltro, è estremamente utile per introdurre un altro concetto, ossia quello relativo allo *sviluppo della porosità* del sistema all'avanzare della conversione.

4.1.5 POROSITÀ E SUPERFICIE INTERNA

Con il termine *porosità* (o *grado di vuoto*) di un solido si indica il rapporto tra il volume totale delle cavità interne ed il volume complessivo occupato dal solido stesso. In formule:

$$\varepsilon = \frac{V_{VUOTO}}{V_{TOT}} = \frac{V_{TOT} - V_{PIENO}}{V_{TOT}} = 1 - \frac{V_{PIENO}}{V_{TOT}}$$

Il concetto di porosità si accompagna in modo immediato a quello di *densità apparente*. Per il calcolo della densità apparente di un solido si prendono in considerazione la sua *massa complessiva* ed il volume totale da esso occupato:

$$\rho_{APP} = \frac{m}{V_{TOT}} = \frac{\rho \cdot V_{PIENO}}{V_{TOT}} = \rho \cdot (1 - \varepsilon)$$

dove con ρ si indica la densità effettiva del materiale ed il termine $(1 - \varepsilon)$ è detto anche *grado di pieno*. Parlare di conversione a porosità costante o di conversione a densità apparente costante significa dunque riferirsi allo stesso fenomeno (vedi ad esempio zona III).

La struttura porosa si articola su diverse scale geometriche, a seconda del diametro caratteristico dei pori che la costituiscono (vedi Figura 35):

- microporo: 0 – 20 Å;
- mesoporo: 20 – 500 Å;
- macroporo: > 500 Å.

Come è lecito aspettarsi, le caratteristiche globali della particella dipendono fortemente dalla sua composizione interna, come mostrato largamente da numerose campagne sperimentali ([12], [13], [14]), e pertanto la porosità appare un parametro centrale su cui focalizzare l'attenzione.

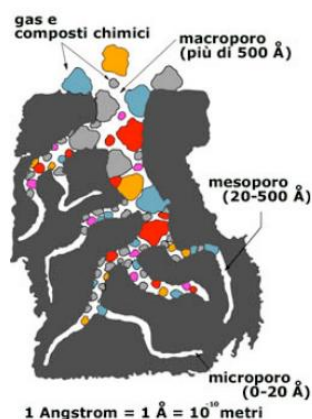


Figura 35: dettaglio diverse scale porosità

I diversi livelli sui quali si articola la struttura interna influenzano in modo diverso le proprietà del solido a livello macroscopico. Nella produzione di *carboni attivi* da biomassa legnosa, ad esempio, l'interesse principale è quello di aumentare il più possibile il livello di *microporosità* della struttura [15], a cui corrisponde il maggior valore possibile di superficie per unità di volume. Tale parametro è infatti una caratteristica di primaria importanza per un solido che, per minimizzarne l'utilizzo, deve offrire quanta più superficie di contatto possibile ad un flusso che lo attraversa.

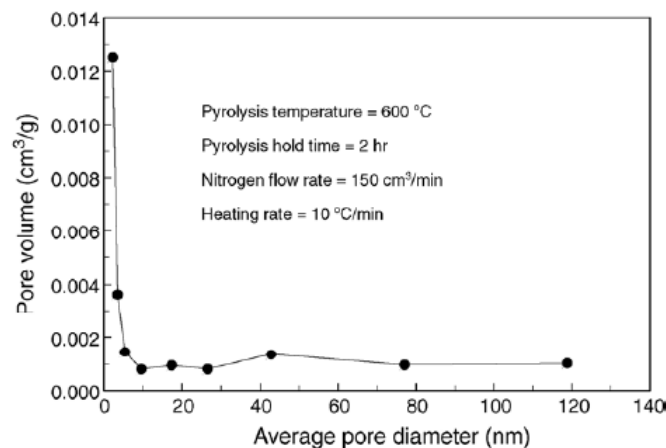


Figura 36: distribuzione diametro medio dei pori per carbone attivo

Durante un processo di conversione del char è proprio all'evoluzione di questo livello strutturale che si deve l'incremento del volume di vuoto interno al solido, le modifiche nella struttura macroscopica infatti tendono a ripercuotersi in modo minore sulla variazione globale di ϵ del sistema.

La macroporosità ha invece grande influenza su un altro tipo di fenomeno, ossia la *frammentazione*. Con riferimento a quanto evidenziato in [12], si osserva come dei 3 sotto-livelli strutturali sia proprio questo a determinare la solidità macroscopica del solido. A seguito di un'accurata analisi numerico-sperimentale, si è visto come la frammentazione dei campioni di char a seguito del processo di conversione sia da attribuire principalmente proprio allo sviluppo di questo livello di struttura piuttosto che agli altri due. Raggiunto un livello-limite di ϵ_{MACRO} , infatti, il solido perde la consistenza necessaria per rimanere integro e si suddivide in frammenti, evidenza facilmente rilevabile anche dalla semplice osservazione di un campione di legno ardente all'interno di un caminetto domestico.

In letteratura esistono numerosi tentativi di rappresentare in modo corretto lo sviluppo della struttura porosa del char durante i processi di conversione. Particolare interesse ha suscitato fin da subito il cosiddetto Random Pore Model, abbreviato come RPM, presentato da Bhatia e Perlmutter negli anni '80 [16]

[17]. Tale modello ha come grande punto di forza la capacità di prevedere correttamente l'andamento dello sviluppo della struttura interna del solido [18], questo grazie ad una particolare formulazione che tiene conto dei fenomeni di sovrapposizione dei pori man mano che la conversione procede.

Secondo tale modello, l'espressione che si ricava per l'evoluzione nel tempo dell'area per unità di volume è

$$\frac{S_V}{S_{V,0}} = \frac{1-x}{(1-\tau/\sigma)^3} \cdot \sqrt{1-\varphi \cdot \ln \left[\frac{1-x}{(1-\tau/\sigma)^3} \right]}$$

dove:

- S_V è il valore dell'area per unità di volume;
- $S_{V,0}$ è il valore iniziale di S_V ;
- $1-x$ è la frazione massiva di solido rimanente.

σ , φ e τ sono parametri adimensionali che si riferiscono alle dimensioni iniziali, alla struttura dei pori ed alla velocità di consumo della particella:

$$\sigma = \frac{d_0 \cdot S_{V,0}}{2 \cdot (1-\varepsilon_0)}$$

$$\varphi = \frac{4\pi \cdot L_{V,0} \cdot (1-\varepsilon_0)}{S_{V,0}^2}$$

$$\tau = \frac{k_V \cdot [O_2]^n \cdot S_{V,0} \cdot t}{1-\varepsilon_0}$$

con:

- d_0 diametro iniziale della particella;
- ε_0 valore iniziale di ε ;
- $L_{V,0}$ lunghezza totale iniziale dei pori;
- k_V costante cinetica per la reazione di ossidazione del char;
- $[O_2]$ concentrazione di ossigeno;
- n ordine di reazione.

Per particelle molto porose è possibile eseguire una stima iniziale dei 3 parametri adimensionali: considerando $d_0 = 10^{-2}$ cm, $S_{V,0}$ dell'ordine di grandezza di 10^6 cm²/cm³ ed $\varepsilon_0 = 0,5$ si ottiene un valore di σ dell'ordine di 10^4 .

Dal momento che τ per definizione varia tra 0 all'inizio del processo ed 1 alla fine, si può semplificare la relazione iniziale in:

$$S_V = S_{V,0} \cdot (1-x) \cdot \sqrt{1-\varphi \cdot \ln(1-x)}$$

L'influenza del parametro strutturale φ è centrale nella comprensione dello sviluppo del sistema. Detto che una struttura microporosa corrisponde ad una maggior lunghezza complessiva dei pori $L_{V,0}$, dalla formulazione di φ appare evidente che a char maggiormente microporosi e densi (ϵ_0 più bassi) corrisponde un valore del parametro strutturale maggiore. In Figura 37 è rappresentato il grafico dell'equazione per il calcolo della superficie per diversi valori di φ . Le curve presentano un massimo soltanto per valori di φ elevati, mentre per valori più bassi l'andamento è monotono decrescente. La presenza del massimo è da attribuire a due fattori in contrasto tra loro, ossia la crescita della superficie associata allo sviluppo dei pori e la sua scomparsa nel momento in cui i pori si sovrappongono e coalescono. Il secondo effetto risulta dominante rispetto al primo per bassi valori di φ , ossia quando la microporosità del solido è bassa ed i pori cominciano a sovrapporsi già dalle prime fasi della conversione. Una microporosità più marcata (φ maggiore), invece, consente in una prima fase sia l'aumento del volume dei pori che della loro superficie.

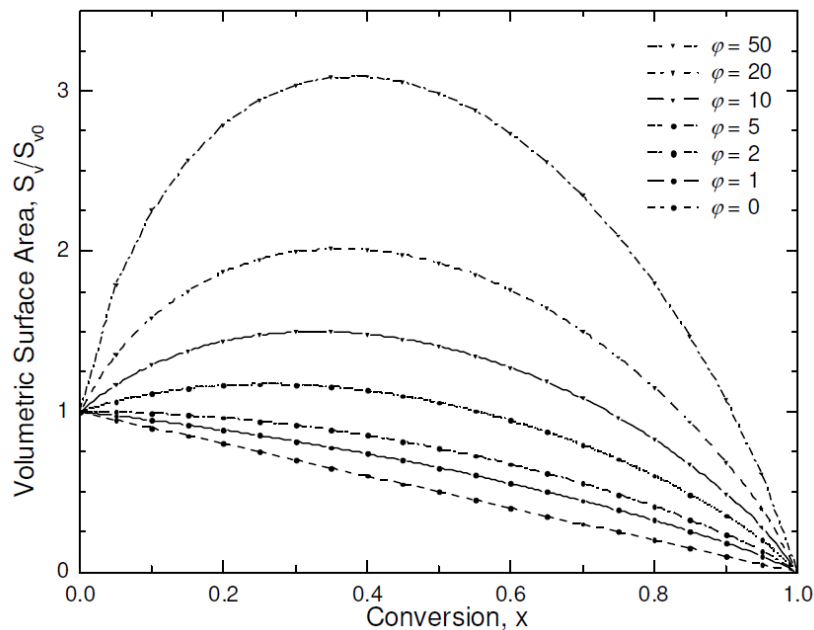


Figura 37: evoluzione superficie per unità di volume al variare della conversione

Per un processo di conversione in zona I la perdita di massa è per la maggior parte localizzata nella parte interna. Come detto, in tali condizioni questa perdita

si ripercuote in una variazione di densità apparente più che sulle dimensioni del solido. Si può pertanto esprimere la variazione di densità come

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 - x$$

Dal momento che la superficie per unità di volume S_V è legata alla superficie specifica S_G dalla relazione

$$\rho \cdot S_G = S_V$$

dalla relazione iniziale per il calcolo si S_V si ricava facilmente che

$$S_G = S_{G,0} \cdot \sqrt{1 - \phi \cdot \ln(1 - x)}$$

In Figura 38 è rappresentato il grafico relativo all'equazione appena ricavata, e come nel caso precedente le curve si riferiscono a valori di ϕ crescenti. A differenza del caso precedente, per l'area specifica si registra invece un andamento monotono crescente per tutti i valori del parametro strutturale ϕ , l'unica variazione in questo caso è relativa alla *velocità* di incremento.

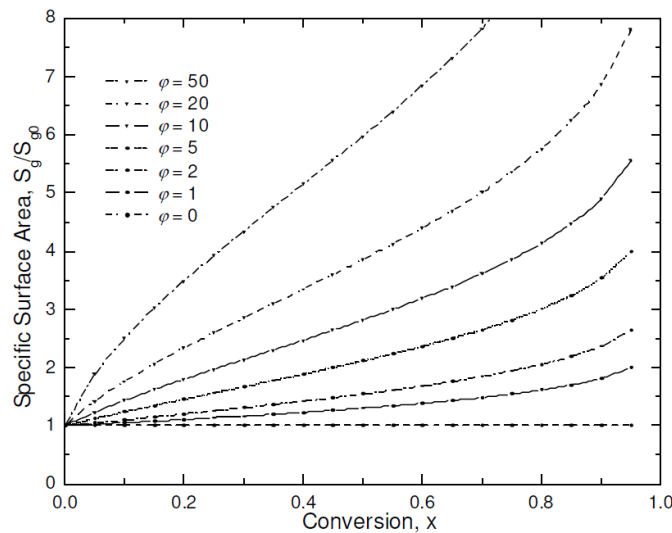


Figura 38: evoluzione area specifica al variare della conversione

In Figura 39 e Figura 40 è riportato un altro esempio visivo di quanto appena detto. Come si osserva chiaramente, con l'avanzare del processo di conversione la particella di char subisce delle modifiche importanti nella sua struttura interna. Si noti in particolare come in questo caso sia estremamente marcato l'aumento

di microporosità del solido, che nelle foto si associa ad un notevole aumento nella *rugosità* della superficie e che incrementa pertanto in modo sostanziale il valore di questo parametro.

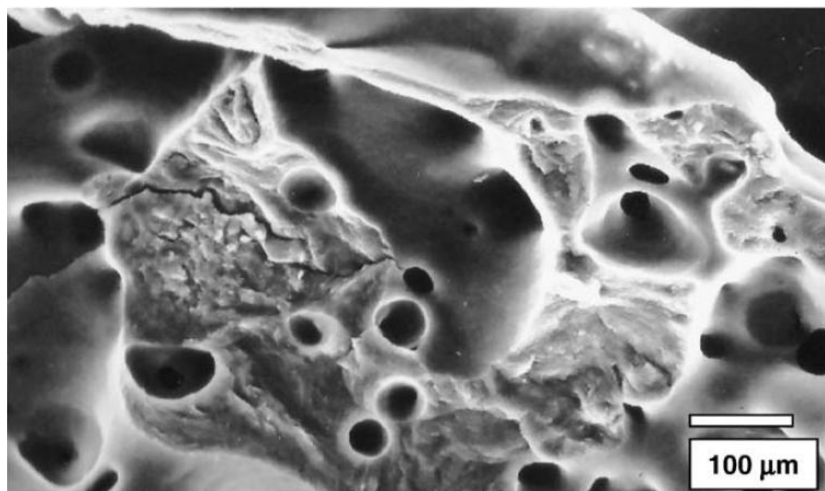


Figura 39: struttura interna di un campione di char all'inizio del processo di conversione [19]

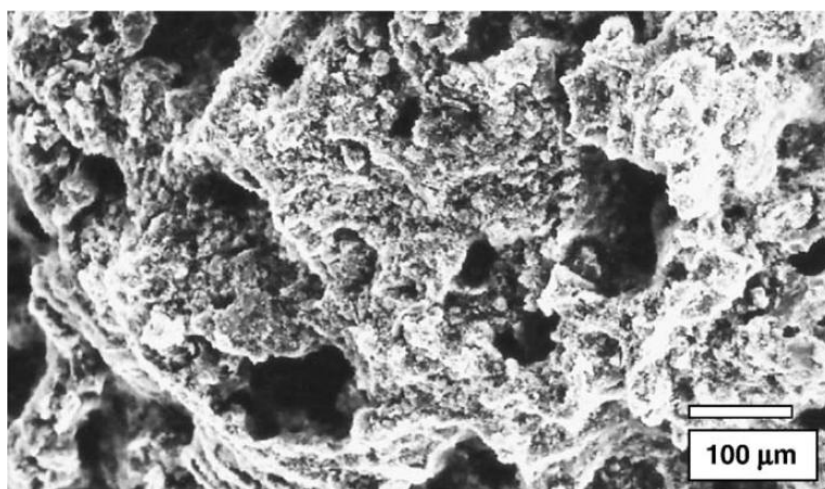


Figura 40: struttura interna di un campione di char in uno stato di conversione avanzata [19]

Per dare un'idea degli ordini di grandezza di area specifica in gioco si riportano da [14] i valori misurati tramite porosimetria ad intrusione di mercurio per 6 diversi campioni di char ottenuti da carbone (Tabella 6).

Campione	Area superficiale specifica [m ² /g]	Volume dei pori specifico [cm ³ /g]
Adaro	31.68	1.012
Chaohua	8.76	0.526
Datong	22.87	0.825
Hebi	11.24	0.397
Luoyang	10.68	0.287
Shanxi	4.90	0.377

Tabella 6: superficie e volume specifici per campioni di char

All'interno del presente lavoro di tesi non sono stati presi in considerazione eventuali effetti legati alla presenza di impurità all'interno dei solidi reagenti, aspetto che tuttavia in alcuni casi risulta interessante da approfondire e sul quale sono stati eseguiti studi specifici.

Secondo quanto riportato in letteratura, valori di porosità comunemente accettati per la biomassa legnosa variano in un range compreso tra 0.3 e 0.4, mentre per char prodotti da pirolisi di biomassa si arriva a valori superiori a 0.8-0.85.

Oltre alla porosità, durante l'evoluzione del processo di ossidazione le caratteristiche del solido possono variare anche a causa di altri fattori, come ad esempio le variazioni nella *microstruttura cristallina* del materiale interessato. In questo caso, una delle caratteristiche su cui è interessante soffermare l'attenzione è la *conducibilità termica*.

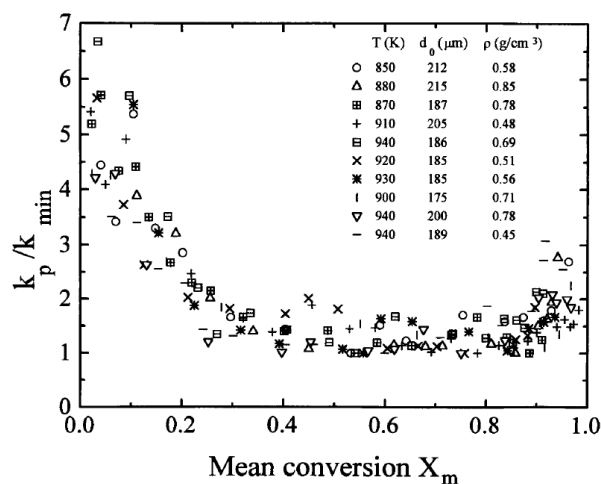


Figura 41: andamento della conducibilità termica al variare della conversione [20]

Dall'analisi di campagne sperimentali quali [20] si osserva come, a seguito del processo di ossidazione, la conducibilità termica del char subisca un calo nella prima metà della trasformazione (0 – 0.4) per poi rimanere pressappoco costante (0.4 – 0.8) ed aumentare invece nella parte finale, per livelli di

conversione superiori a 0.8. In questo caso, come anticipato, gli autori non hanno riscontrato un'influenza diretta unicamente della porosità nella variazione di conducibilità osservata, ma hanno attribuito tale andamento principalmente alla riorganizzazione del reticolo microcristallino di cui è composto intimamente il char.

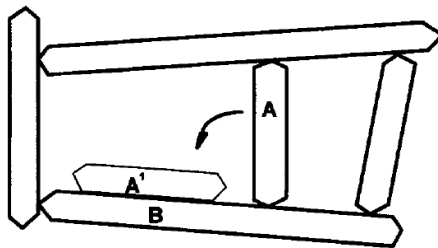


Figura 42: coalescenza struttura microcristallina

Come riassunto in modo schematico in Figura 42, nella prima parte del processo il reticolo subisce una riorganizzazione spaziale causata dalla coalescenza di cristalli elementari: in questo caso, il cristallo A si unisce al cristallo B per formare la struttura complessa A^1-B . Durante questa riorganizzazione, le proprietà di diffusione termica del reticolo subiscono un calo, e dunque la conducibilità si riduce. A livelli di conversione elevati, tuttavia, al fenomeno appena citato ne subentra un altro, detto *grafitizzazione*, secondo il quale il reticolo manifesta un incremento nel livello di ordine della struttura. Tale riordino microstrutturale, a differenza del precedente, incrementa le proprietà termiche del solido e causa pertanto un aumento del valore di conducibilità termica.

Al di là dei modelli utilizzati, tuttavia, il concetto base che emerge da questa seppur breve analisi è che per riprodurre correttamente l'evoluzione di un sistema reagente poroso non si può prescindere dal tenere in considerazione i fenomeni citati all'interno di questa sezione. Nel capitolo successivo, riguardante la descrizione specifica del modello, sarà analizzato più nel dettaglio il funzionamento delle routine dedicate all'analisi delle diverse problematiche.

4.2 Numero di Biot e numero di pirolisi

Nello studio dei fenomeni di scambio termico è prassi comune avvalersi dell'utilizzo di *numeri adimensionali*, parametri che riducono il numero di incognite da maneggiare e di conseguenza semplificano l'approccio allo studio del problema. In questo caso il parametro di interesse è il *numero di Biot*, rapporto tra resistenza conduttiva L/λ e resistenza convettiva $1/h_{CONV}$ del processo:

$$Bi = \frac{h_{CONV} \cdot L}{\lambda}$$

con h_{CONV} coefficiente di scambio termico convettivo, L lunghezza caratteristica del processo e λ conducibilità termica del *solido*. Tale parametro adimensionale indica la modalità con la quale si suddivide il ΔT totale nel momento in cui un solido a temperatura T_S viene in contatto con un fluido a temperatura T_F , con ad esempio $T_F < T_S$.

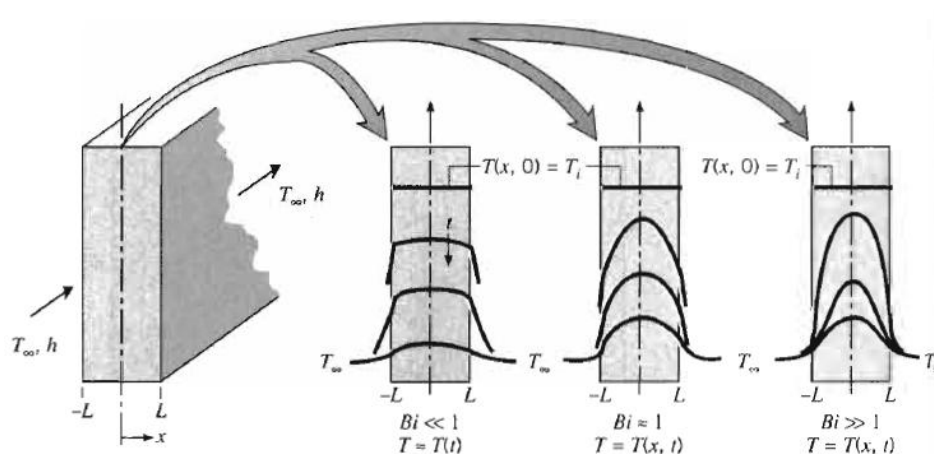


Figura 43: significato fisico del numero di Biot [21]

Si prenda ad esempio il primo caso di Figura 43, per il quale è valida la disuguaglianza $Bi \ll 1$. Dalla definizione di Bi si osserva come questa configurazione corrisponda ad un caso in cui il fenomeno di conduzione risulta estremamente più incisivo rispetto a quello convettivo, con λ dunque molto maggiore del prodotto $h \cdot L$. In questo caso, dunque, si nota come nella prima fase del processo il ΔT totale sia localizzato praticamente per intero tra fluido e superficie esterna del solido, mentre all'interno della lastra piana il profilo di temperatura rimanga sostanzialmente piatto. Viceversa accade nel caso in cui $Bi \gg 1$: in questo frangente il solido presenta una marcata capacità di trasmettere perturbazioni di temperatura al suo interno rispetto a quanto accade tra superficie ed ambiente esterno, dunque in questo caso il ΔT complessivo è

localizzato quasi del tutto nello spessore della lastra, dove infatti si registrano elevati gradienti di temperatura.

Nello studio dei fenomeni di pirolisi una problematica di questo tipo risulta di notevole interesse pratico. La reattività del sistema, infatti, seguendo leggi del tipo Arrhenius è fortemente influenzata dalla temperatura, dunque l'analisi dei profili termici interni può essere un aspetto da non trascurare. Si consideri ad esempio una particella sferica di carbone di diametro D e siano fissati i valori delle proprietà termiche come segue: $\lambda = 0.2 \text{ W/m/K}$, $h = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$.

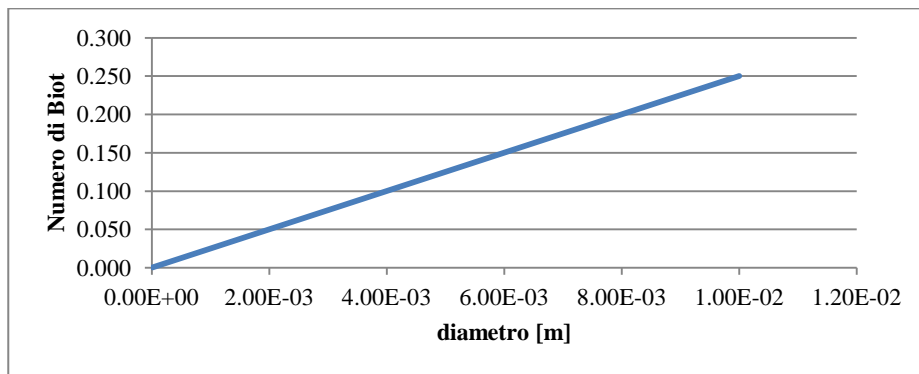


Grafico 1: andamento del numero di Biot al variare del diametro

Dal Grafico 1 si osserva come la dimensione caratteristica del solido giochi un ruolo fondamentale nella determinazione del numero di Biot, e da qui sulla configurazione termica del sistema. Già per diametri dell'ordine di grandezza del centimetro, infatti, non considerare il gradiente di temperatura interno è un'approssimazione del tutto inadeguata a rappresentare in modo corretto la realtà fisica del processo.

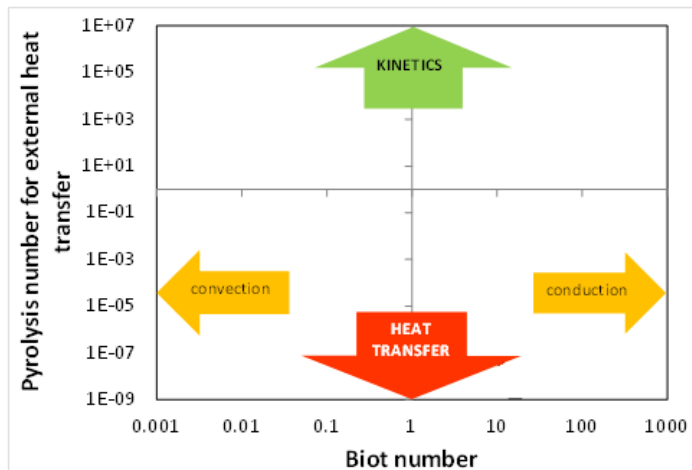


Figura 44: numero di pirolisi vs numero di Biot

Nei casi presentati in questa tesi, ad esempio, le dimensioni caratteristiche della particella ($r \approx 1$ cm) non consentirebbero di poter utilizzare correttamente una simile approssimazione.

Discorso diverso vale invece se si prende in esame lo studio dei fenomeni di combustione per reattori a letto fluido, dove i diametri medi delle particelle sono estremamente ridotti e per le quali si parla a ragione di condizioni isoterme. In questi casi il processo risulta *cineticamente controllato* e la temperatura del solido è uguale a quella dei gas presenti all'interno del bulk fluido.

Nella descrizione dei fenomeni di pirolisi è tuttavia necessario introdurre un altro parametro, ossia il *numero di pirolisi* [22], definito come il rapporto tra il tempo caratteristico dei fenomeni reattivi e quello dei fenomeni di scambio termico. Si introducono quindi i numeri:

$$Py_I = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p \cdot L^2 \cdot k}$$

$$Py_{II} = \frac{h}{\rho \cdot C_p \cdot L \cdot k}$$

dove Py_I prende in considerazione i fenomeni di tipo conduttivo e Py_{II} quelli di tipo convettivo. Se si riportano in un grafico i valori di Py in funzione di Bi è possibile individuare 4 zone distinte per un generico fenomeno di pirolisi (vedi Figura 44 e Figura 45).

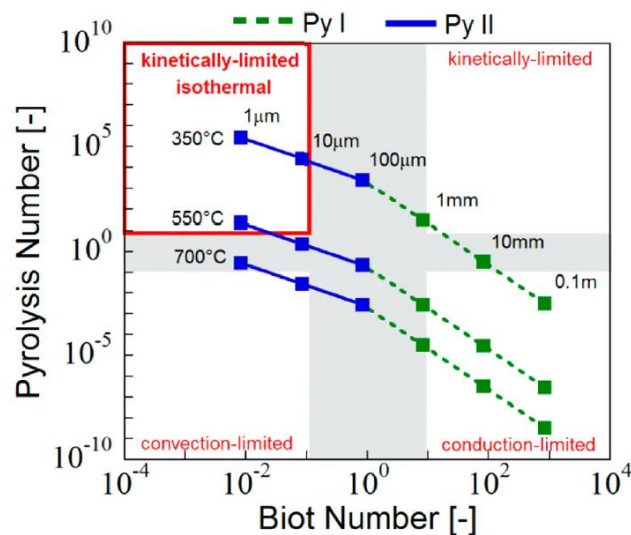


Figura 45: diverse zone per il processo di pirolisi [22]

- Bi bassi, Py_{II} elevati: zona isoterma limitata dalla cinetica. Dall'analisi dei singoli parametri, infatti, si deduce come il gradiente di temperatura all'interno della particella sia trascurabile

e come i fenomeni di reazione siano a loro volta più lenti di quelli convettivi, dunque stadio *limitante* del sistema.

- Bi bassi, Py_{II} bassi: alla condizione di gradiente di temperatura interno trascurabile si aggiunge in questo caso la lentezza relativa dei fenomeni convettivi nei confronti di quelli reattivi, dunque per questa zona si parla di regime in *controllo convettivo*.
- Bi alti, Py_I elevati: numeri di Biot paragonabili o maggiori del valore unitario indicano particelle all'interno delle quali sussistono significativi gradienti di temperatura. In questo caso, a simili condizioni termiche si aggiunge la condizione in cui i fenomeni conduttivi risultano più rapidi di quelli cinetici, dunque la particella si trova in una condizione nella quale riesce a raggiungere rapidamente la temperatura di reazione ma lo fa mantenendo ΔT interni piuttosto marcati.
- Bi alti, Py_I bassi: questa zona è caratterizzata infine da elevati gradienti di temperatura interni e da una contemporanea reattività elevata del sistema. Il fattore limitante per quest'ultimo settore risulta dunque lo scambio termico conduttivo attraverso il solido.

Nel riassunto schematico di Figura 44 è indicato per via grafica per ogni zona quale sia il processo fisico-chimico avente maggiore influenza sull'andamento generale del sistema preso in esame.

Un'osservazione interessante relativa a quanto appena detto si trova in [22]. Nel caso in cui si abbia a che fare con una particella di date dimensioni, infatti, se si desidera condurre l'esperimento in determinate condizioni operative è necessario limitare la temperatura del processo sotto un certo valore. In Figura 45, ad esempio, con un campione delle dimensioni di $1 \mu\text{m}$ è possibile mantenersi all'interno della zona *isoterma* ed in *controllo cinetico* soltanto se la temperatura di processo non eccede i $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Sempre dall'osservazione della medesima figura è possibile peraltro ribadire quanto accennato in precedenza riguardo le dimensioni del solido. A parità di Py , infatti, se si aumenta il valore di Bi è possibile spostarsi da una zona all'altra dello schema, con le relative conseguenze sul procedere della conversione. Tale metodo è applicato regolarmente nella pratica sperimentale: per eseguire misure in controllo cinetico si utilizzano infatti particelle dalle dimensioni quanto più ridotte possibile, diametri oltre il cm vengono invece considerati soltanto in altre tipologie di esperimenti.

All'interno di questo lavoro di tesi sono state trattate sia condizioni di particella isoterma in controllo cinetico che condizioni di forti gradienti interni limitate dalla conduzione, come si vedrà nei prossimi capitoli.

4.3 Lo schema cinetico

Il modello numerico sviluppato nel presente lavoro di tesi si basa sull'utilizzo dello schema cinetico per la pirolisi di biomassa sviluppato internamente al Dipartimento di Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano [1]. Tale schema comprende un totale di 24 reazioni del I ordine che coinvolgono 42 specie chimiche, 21 in fase solida ed altrettante in fase gas (vedi tabella riassuntiva).

L'obiettivo principale che è stato perseguito durante lo sviluppo dello schema è quello di fornire una descrizione sufficientemente accurata della decomposizione termica della biomassa legnosa. A tale proposito, una corretta caratterizzazione delle specie chimiche rilasciate durante il processo è un aspetto di importanza primaria [23].

La complessità intrinseca della struttura della biomassa (vedi relativo capitolo) e la variabilità della sua composizione tuttavia rendono quest'analisi piuttosto difficoltosa, dal momento che il numero di specie chimiche potenzialmente coinvolto è molto elevato. Oltretutto, un eccessivo grado di approfondimento in questa fase potrebbe risultare persino inconsistente, dal momento che in letteratura sono disponibili scarse informazioni riguardo le proprietà chimiche e termodinamiche di tali specie. Per questo motivo, nella realizzazione dello schema si è scelto di adottare un adeguato livello di semplificazione.

La struttura iniziale della biomassa è rappresentata per mezzo dell'utilizzo di 3 specie principali, ossia *cellulosa*, *emicellulosa* e *lignina*. Dato l'enorme numero di prodotti intermedi e finali, per questi è stata effettuata una procedura di *lumping* a seguito della quale sono state individuate alcune *specie chiave*. Tali specie hanno il compito di rappresentare in modo semplificato il comportamento fisico e chimico dei relativi gruppi di specie reali.

A seguito dell'utilizzo di un limitato numero di specie equivalenti, dunque, lo schema cinetico coinvolge alcuni pseudo-componenti in grado di descrivere il comportamento dell'intero sistema. Tali specie includono:

- *molecole reali*: tali composti corrispondono direttamente alla loro formula chimica, è il caso ad esempio di H_2O , CO_2 , CH_4 e CH_2O ;
- *specie pesanti*: questi pseudo-componenti sono le molecole più complesse, rappresentative sia della struttura iniziale della biomassa che degli intermedi di reazione che si formano durante il processo di degradazione;
- *gruppi funzionali*: direttamente collegati al residuo solido, tali specie consentono di descrivere correttamente i processi di decomposizione termica e di carbonizzazione, fino al rilascio conclusivo di CO ed H_2 .

Come regola generale, il primo passo che si considera coinvolge la formazione di una specie ibrida solida-liquida, detta *metaplasto*, derivata direttamente dalla decomposizione termica delle specie iniziali. A seguito di questo step si ha quindi una serie di reazioni che portano alla formazione di tar, di gas permanenti e di char. Per gli intenti di questo lavoro di tesi, in questo capitolo non saranno trattate le problematiche relative alle reazioni in fase gas.

Una semplificazione adottata, di cui si fa diffusamente uso in letteratura, consiste nel considerare che la devolatilizzazione di un componente in fase solida (cellulosa, emicellulosa o lignina) non influenzi l'omologo processo per gli altri componenti. Di seguito sono analizzate le diverse fasi nelle quali è stata schematizzata la degradazione termica della biomassa legnosa.

4.3.1 DEGRADAZIONE DELLA CELLULOSA

La pirolisi della cellulosa è un processo molecolare che avviene all'interno della fase metaplastica e che coinvolge la presenza di radicali liberi. Alle basse temperature, la progressiva deidratazione della struttura con formazione di legami intermolecolari COC favorisce la formazione di residui carboniosi. La reazione predominante nello schema di degradazione della cellulosa è la reazione di depolimerizzazione a catena che dà come prodotto il *levoglucosano*, LVG, che risulta pertanto il maggior prodotto classificato come tar derivato da questa fase del processo di degradazione della biomassa. Altri prodotti principali, come HAA, C₂H₂O₂, CH₃OH, CH₂O, HMFU, CO e CO₂ derivano dalla rottura di legami CC all'interno del metaplasto e da successive reazioni radicaliche e di deidratazione.

Reazione	Costante cinetica [s ⁻¹]	HR [J/mol]
CELL → CELLA	$4 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-188400}{R \cdot T}}$	0
CELLA → 0.45 HAA + 0.2 Glyoxal + 0.1 C ₂ H ₄ O + 0.25 HMFU + 0.3 C ₃ H ₆ O + 0.15 CH ₃ OH + 0.4 CH ₂ O + 0.31 CO + 0.41 CO ₂ + 0.05 H ₂ + 0.83 H ₂ O + 0.02 HCOOH + 0.2 G{CH ₄ } + 0.05 G{H ₂ } + 0.61 CHAR	$2 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-80000}{R \cdot T}}$	109500
CELLA → LVG	$4 \cdot T \cdot e^{\frac{-41860}{R \cdot T}}$	100900
CELL → 5 H ₂ O + 6 CHAR	$6.5 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-129800}{R \cdot T}}$	-268000

Tabella 7: reazioni di decomposizione della cellulosa

Per avere un quadro generale, in Tabella 7 sono elencate le reazioni utilizzate all'interno del modello per la descrizione di questa fase, mentre in Figura 46 ne è rappresentato in modo schematico lo schema concettuale.

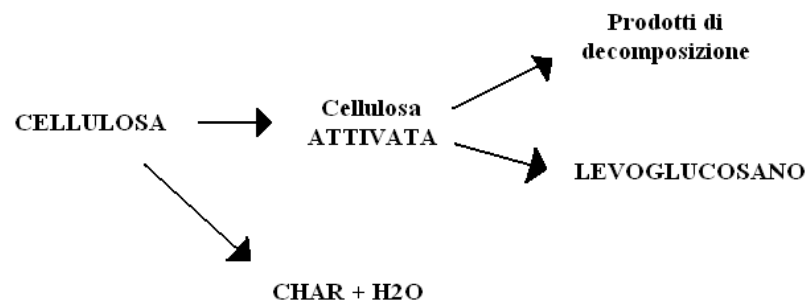


Figura 46: percorsi di decomposizione della cellulosa

4.3.2 DEGRADAZIONE DELL'EMICELLULOSA

La pirolisi dell'emicellulosa si presenta in modo diverso rispetto al caso precedente. Il processo parte a temperature minori e presenta una maggiore tendenza a formare residui carboniosi, testimonianza di una maggiore influenza dei fenomeni di deidratazione. Dati sperimentali mostrano come l'emicellulosa si decomponga principalmente tra i 250 ed i 400 °C, con una lenta e successiva perdita di peso da parte del residuo solido.

Reazione	Costante cinetica [s ⁻¹]	HR [J/mol]
$HCE \rightarrow 0.5 HCE1 + 0.5 HCE2$	$10^{10} \cdot e^{\frac{-129766}{RT}}$	-20900
$HCE1 \rightarrow 0.025 H_2O + 0.5 CO_2 + 0.025 HCOOH + 0.5 CO + 0.8 CH_2O + 0.125 C_2H_5OH + 0.1 CH_3OH + 0.25 C_2H_4 + 0.125 G\{H_2\} + 0.275 G\{CO_2\} + 0.4 G\{COH_2\} + 0.45 G\{CH_3OH\} + 0.325 G\{CH_4\} + 0.875 CHAR$	$1.2 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-125580}{RT}}$	-600
$HCE1 \rightarrow 0.25 H_2O + 0.8 CO_2 + 0.05 HCOOH + 0.1 CO + 0.3 CH_2O + 0.2 G\{H_2\} + 0.15 G\{CO\} + 0.15 G\{CO_2\} + 1.2 G\{COH_2\} + 0.625 G\{CH_4\} + 0.375 G\{C_2H_4\} + 0.875 CHAR$	$0.15 \cdot T \cdot e^{\frac{-33500}{RT}}$	-181500
$HCE1 \rightarrow XYLAN$	$3 \cdot T \cdot e^{\frac{-46046}{RT}}$	77600
$HCE2 \rightarrow 0.2 H_2O + 0.175 CO + 0.275 CO_2 + 0.5 CH_2O + 0.1 C_2H_5OH + 0.2 HAA + 0.025 HCOOH + 0.25 G\{CH_4\} + 0.3 G\{CH_3OH\} + 0.275 G\{C_2H_4\} + 0.4 G\{CO_2\} + 0.925 G\{COH_2\} + CHAR$	$0.5 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{-138138}{RT}}$	50200

Tabella 8: reazioni di decomposizione dell'emicellulosa

Come indicato in Tabella 8, l'emicellulosa depolimerizza per formare due monomeri attivati, HCE1 ed HCE2, che sono di fatto gli intermedi di reazione all'interno della matrice solida. Tali intermedi vanno successivamente incontro ad ulteriori fasi di vaporizzazione (HCE1 → XYLAN) e degradazione (le altre 3 reazioni in tabella). HCE2 sperimenta tuttavia soltanto una degradazione termica

ad alta temperatura, per tenere conto della quale è stato inserito all'interno dello schema un opportuno gruppo funzionale, $G\{COH_2\}$, che è in grado oltretutto di riprodurre il rilascio di CO ed H_2 dal metaplasto. Una funzione del tutto analoga è svolta anche dai gruppi $G\{H_2\}$ e $G\{CO_2\}$, specie intrappolate all'interno della fase metaplastica e successivamente rilasciate in fase gas. In Figura 47 è rappresentato lo schema concettuale del processo di decomposizione dell'emicellulosa.

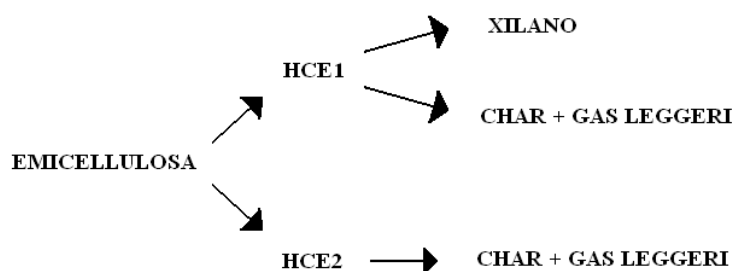


Figura 47: percorso di decomposizione dell'emicellulosa

4.3.3 DEGRADAZIONE DELLA LIGNINA

La struttura della lignina è estremamente più complessa rispetto alle due precedenti, e ciò rende più difficoltosa la descrizione del processo di degradazione. Come anticipato nel paragrafo relativo, ad essa ci si riferisce considerando 3 specie rappresentative, ossia $LIG-C$, $LIG-O$ e $LIG-H$, aventi diverse composizioni e caratteristiche (vedi Figura 48).

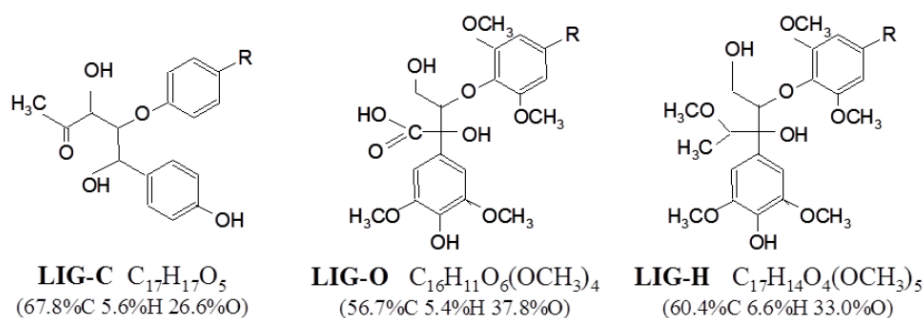


Figura 48: composizione dei 3 tipi di lignina [23]

Con l'aiuto della visione generale fornita dalla Figura 49, si osservi come il percorso evolutivo della lignina attraversi vari passaggi intermedi. $LIG-H$ e $LIG-O$ si decompongono rilasciando gas, ricchi in idrogeno nel primo caso e di ossigeno nel secondo, per formare quindi il medesimo composto, ossia $LIG-OH$. Parallelamente, durante i primi stadi della pirolisi la $LIG-C$ si decompone nella pseudo-specie $LIG-CC$, con relativa formazione di gas e char. Sia $LIG-OH$ che

LIG-CC, poi, sperimentano un secondo step di degrado che porta alla formazione della medesima pseudo-specie, LIG, e ad una serie di altri prodotti quali gas, tar e char.

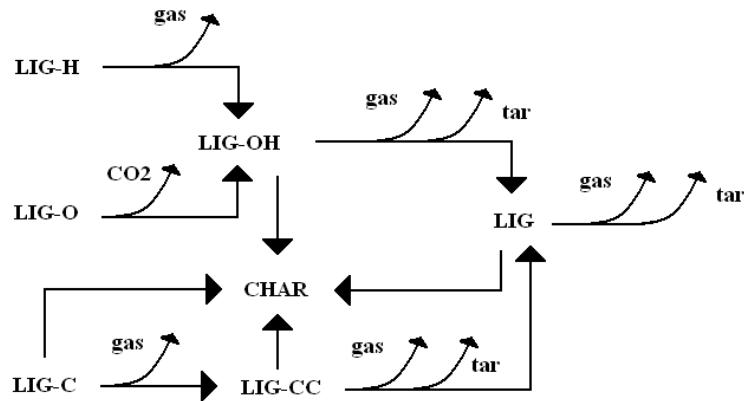


Figura 49: percorso di decomposizione della lignina

Reazione	Costante cinetica [s ⁻¹]	HR [J/mol]
LIGC → 0.35 LIGCC + 0.1 COUMARYL + 0.08 PHENOL + 0.41 C ₂ H ₄ + H ₂ O + 0.3 CH ₂ O + 0.32 CO + 0.7 G{COH ₂ } + 0.495 G{CH ₄ } + 5.735 CHAR	$1.33 \cdot 10^{15} \cdot e^{\frac{-203021}{RT}}$	-43000
LIGH → LIGOH + 0.5 C ₃ H ₆ O + 0.5 C ₂ H ₄ + 0.25 HAA	$0.67 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-156975}{RT}}$	128300
LIGO → LIGOH + CO ₂	$0.33 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-106743}{RT}}$	108600
LIGCC → 0.3 COUMARYL + 0.2 PHENOL + 0.35 HAA + 0.7 H ₂ O + 0.4 CO + 0.65 G{CH ₄ } + 0.6 G{C ₂ H ₄ } + G{COH ₂ } + 0.4 G{CO} + 6.75 CHAR	$1.67 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-131859}{RT}}$	-130000
LIGOH → LIG + 0.9 H ₂ O + 0.1 CH ₄ + 0.6 CH ₃ OH + 0.1 G{H ₂ } + 0.3 G{CH ₃ OH} + 0.05 CO ₂ + 0.55 CO + 0.6 G{CO} + 0.05 HCOOH + 0.85 G{COH ₂ } + 0.35 G{CH ₄ } + 0.2 G{C ₂ H ₄ } + 4.15 CHAR	$10^8 \cdot e^{\frac{-125580}{RT}}$	-109400
LIG → FE ₂ MACR	$4 \cdot T \cdot e^{\frac{-50200}{RT}}$	142600
LIG → 0.95 H ₂ O + 0.2 CH ₂ O + 0.2 C ₂ H ₄ O + 0.2 C ₃ H ₆ O + 0.4 CH ₃ OH + CO + 0.2 CH ₄ + 0.05 HCOOH + 0.4 G{CH ₄ } + 0.65 G{C ₂ H ₄ } + 0.45 G{CO} + 0.5 G{COH ₂ } + 5.5 CHAR	$0.4 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-125580}{RT}}$	-92800
LIG → 0.6 H ₂ O + 0.4 CO + 0.2 CH ₄ + 0.4 CH ₂ O + 0.2 G{CO} + 0.4 G{CH ₄ } + 0.5 G{C ₂ H ₄ } + 0.4 G{CH ₃ OH} + 2 G{COH ₂ } + 6 CHAR	$0.083 \cdot T \cdot e^{\frac{-33500}{RT}}$	-345900

Tabella 9: reazioni di decomposizione della lignina

4.3.4 RILASCIO DELLE SPECIE NEL METAPLASTO

Come detto, all'interno del modello sono state introdotte alcune pseudo-specie, indicate nelle tabelle come G{SPECIE}, che all'atto pratico rappresentano i composti chimici intrappolati all'interno del metaplasto. L'utilizzo di queste specie si è reso necessario per rappresentare correttamente il fenomeno di lenta e continua perdita di peso che si registra alle alte temperature durante i rilevamenti termogravimetrici, quando la devolatilizzazione deve essere ancora completata.

Reazione	Costante cinetica [s ⁻¹]	HR [J/mol]
G{CO ₂ } → CO ₂	$10^6 \cdot e^{\frac{-100464}{RT}}$	-121600
G{CO} → CO	$0.5 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-209300}{RT}}$	-56200
G{COH ₂ } → CO + H ₂	$5 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-297200}{RT}}$	203300
G{H ₂ } → H ₂	$5 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-313959}{RT}}$	0
G{CH ₄ } → CH ₄	$0.5 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-300000}{RT}}$	0
G{CH ₃ OH} → CH ₃ OH	$0.2 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-209300}{RT}}$	0
G{C ₂ H ₄ } → C ₂ H ₄	$0.5 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-300000}{RT}}$	0

Tabella 10: reazioni di rilascio delle specie intrappolate all'interno del metaplasto

Nelle tabelle relative alle reazioni coinvolte nello schema cinetico sono presenti anche i valori di delta H di reazione, inseriti nell'ultima colonna e contrassegnati dall'etichetta "HR". La scelta di tali valori deriva quasi esclusivamente dall'adattamento a dati ricavati da rilevamenti sperimentali, si tratta infatti di fenomeni troppo complessi per poter pensare ad uno studio del tutto privo di contatto diretto con la realtà dei fatti. Non per tutte le scelte valgono comunque le stesse considerazioni: nel caso della stima dell'endotermicità delle reazioni di pirolisi della cellulosa, ad esempio, i dati generati da misurazioni su campioni in laboratorio tendono a rispecchiare in modo più che attendibile la realtà dei fatti, lasciando un margine di incertezza ridotto. Nella valutazione ad esempio delle reazioni del metaplasto, invece, trattandosi di elementi dalla natura pseudo-adattiva risulta complesso attribuire con certezza ad una piuttosto che all'altra gli effetti generali sul sistema, come ad esempio rilasci improvvisi di calore. Per questo genere di reazioni, dunque, il grado di incertezza intrinseco è più elevato.

4.3.5 SCHEMA RIASSUNTIVO SPECIE

Come detto, lo schema cinetico prevede che le specie coinvolte siano raggruppate in 3 insiemi, il primo dei quali comprende le sostanze elencate come *solidi*. Dall'osservazione di Tabella 11 si osserva in modo evidente come all'interno di questo gruppo siano inserite sia specie *reali* che specie per così dire fittizie, ossia tutte quelle indicate come specie gassose intrappolate all'interno del metaplasto.

Sigla	Nome esteso	Composizione atomica	Numero CAS
CELL	Cellulosa	$C_6H_{10}O_5$	9004-34-6
CELLA	Cellulosa attivata	$C_6H_{10}O_5$	-
HCE	Emicellulosa	$C_5H_8O_4$	9014-63-5
HCE1	Emicellulosa attivata 1	$C_5H_8O_4$	-
HCE2	Emicellulosa attivata 2	$C_5H_8O_4$	-
LIG	Lignina	$C_{11}H_{12}O_4$	-
LIG-C	Lignina ricca in carbonio	$C_{15}H_{14}O_4$	-
LIG-H	Lignina ricca in idrogeno	$C_{22}H_{28}O_9$	-
LIG-O	Lignina ricca in ossigeno	$C_{20}H_{22}O_{10}$	-
LIG-CC	Lignina ricca in carbonio 2	$C_{15}H_{14}O_4$	-
LIG-OH	Lignina ricca in OH	$C_{19}H_{22}O_8$	-
G{CO ₂ }	CO ₂ nel metaplasto	CO ₂	-
G{CO}	CO nel metaplasto	CO	-
G{COH ₂ }	COH ₂ nel metaplasto	COH ₂	-
G{H ₂ }	H ₂ nel metaplasto	H ₂	-
G{CH ₃ OH}	CH ₃ OH nel metaplasto	CH ₃ OH	-
G{CH ₄ }	CH ₄ nel metaplasto	CH ₄	-
G{C ₂ H ₄ }	C ₂ H ₄ nel metaplasto	C ₂ H ₄	-
CHAR	Char	C	7440-44-0

Tabella 11: specie solide

Per quanto riguarda il contenuto di *acqua* si è scelto di considerare anche tale componente come un elemento pseudo-solido, che una volta assorbita la quantità di energia necessaria può passare in fase gassosa rilasciando vapore, inserito invece all'interno delle specie gas.

In Tabella 12 sono invece elencati i composti catalogati sotto la categoria *tar*, che come visto in precedenza attira su di sé notevole attenzione nell'ambito dei processi industriali.

Sigla	Nome esteso	Composizione atomica	Numero CAS
HAA	Idrossiacetaldeide	C ₂ H ₄ O ₂	141-46-8
GLYOX	Gliossale	C ₂ H ₂ O ₂	107-22-2
C₃H₆O	Propanale	C ₃ H ₆ O	123-38-6
C₃H₄O₂	Malondialdeide	C ₃ H ₄ O ₂	542-78-9
HMFU	Idrossimetilfurfurale	C ₆ H ₆ O ₃	67-47-0
LVG	Levogluosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	498-07-7
XYLAN	Xilano	C ₅ H ₈ O ₄	9014-63-5
COUMARYL	Alcol cumarilico	C ₉ H ₁₀ O ₂	3690-05-9
PHENOL	Fenolo	C ₆ H ₆ O	108-95-2
FE₂MACR	Sinapaldeide	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	4206-58-0

Tabella 12: tar

È necessario specificare ancora una volta che all'interno di questo lavoro di tesi non sono state prese in considerazione le reazioni *secondarie* in fase gas, secondo le quali i prodotti primari vanno incontro ad ulteriori modifiche e riorganizzazioni nella struttura molecolare. Sull'incidenza delle reazioni secondarie, peraltro, ha notevole influenza la corretta modellizzazione dei fenomeni di trasporto. A parità di condizioni operative, infatti, l'innesco o meno delle reazioni secondarie dipende dal tempo di residenza dei gas all'interno della matrice porosa, dunque dalle proprietà di trasporto del sistema. Una struttura estremamente porosa può ad esempio lasciar fuoriuscire senza problemi le sostanze gassose prodotte, dunque in questo caso sarà lecito aspettarsi una più alta concentrazione di tar, mentre in un solido più denso le difficoltà di diffusione possono essere tali da rallentare la fuoriuscita dei gas fino ad innescare fenomeni secondari di *cracking* interni alla particella. L'ultimo gruppo comprende infine le specie gas permanenti, ossia quelle che all'interno del modello rappresentano unicamente sé stesse.

Sigla	Nome esteso	Composizione atomica	Numero CAS
H₂	Idrogeno	H ₂	1333-74-0
CO	Monossido di carbonio	CO	630-08-0
CO₂	Biossido di carbonio	CO ₂	124-38-9
CH₄	Metano	CH ₄	74-82-8
CH₂O	Formaldeide	CH ₂ O	50-00-0
CH₃OH	Metanolo	CH ₄ O	67-56-1
C₂H₄	Etilene	C ₂ H ₄	74-85-1
CH₃CHO	Acetaldeide	C ₂ H ₄ O	75-07-0
ETOH	Etanolo	C ₂ H ₆ O	64-17-5
H₂O	Vapore	H ₂ O	7732-18-5

Tabella 13: specie gas

4.4 Caratterizzazione della biomassa

I materiali indicati con il termine “biomassa” sono in realtà estremamente numerosi e di molteplici varietà, dunque fornire una definizione universale riguardo la loro composizione è impresa ardua. Generalmente si considera la biomassa legnosa come una combinazione dei 3 componenti già citati, ossia *cellulosa*, *emicellulosa* e *lignina*. Per completezza è necessario aggiungere tuttavia che dei tre soltanto la cellulosa è un polimero regolare, descritto cioè da una precisa formula chimica, mentre gli altri due hanno strutture più complesse e non identificabili in modo così diretto. Nonostante queste difficoltà, una corretta caratterizzazione della biomassa è tuttavia di fondamentale importanza per poterne definire il comportamento durante il processo di pirolisi.

Come visto in precedenza, attraverso varie tecniche è possibile determinare la *composizione elementare* di una sostanza, di identificarne cioè il rapporto C/H/O, oltre che individuare la presenza di eventuali impurità (azoto e zolfo su tutte). Una volta nota tale composizione, il problema viene spostato su come ripartire tali specie atomiche tra i 3 componenti elementari. Se per cellulosa ed emicellulosa la questione appare tuttavia piuttosto lineare, per la lignina il discorso è leggermente più complesso: come visto, essa viene normalmente considerata come un insieme di 3 sotto-specie fittizie, ossia LIG-C, LIG-H e LIG-O, che insieme alla cellulosa ed all’emicellulosa fa salire a 5 il numero di specie elementari per mezzo delle quali caratterizzare la biomassa.

Dal momento tuttavia che i bilanci atomici disponibili sono soltanto 3, ossia su carbonio, idrogeno ed ossigeno, è necessario introdurre un metodo per ridurre il numero di incognite e rendere il sistema pertanto risolvibile. Per fare questo vengono introdotte 3 specie fittizie, dette S1, S2 ed S3, definite come

$$S1 = \frac{HCE}{HCE + CELL} = 0.4$$

$$S2 = \frac{LIGC}{LIGC + LIGH} = 0.2$$

$$S3 = \frac{LIGO}{LIGO + LIGH} = 0.2$$

che sostanzialmente sono indicative dei rapporti tra le 5 specie che compongono la biomassa. Tali specie rappresentano nel diagramma C/H i tre vertici di un triangolo, come indicato in Figura 50, e la definizione arbitraria di tali valori di solito viene fatta in modo da individuare una zona contenente il numero più alto possibile di tipici materiali caratterizzati come biomassa.

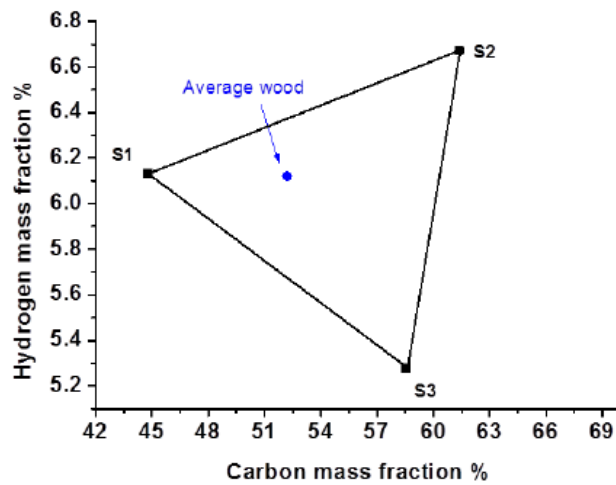


Figura 50: collocazione specie fittizie su diagramma C/H [23]

Una volta introdotte le specie fittizie è dunque possibile risolvere il sistema dei 3 bilanci atomici

$$\begin{aligned} \alpha \cdot \omega_C^{S1} + \beta \cdot \omega_C^{S2} + \gamma \cdot \omega_C^{S3} &= \omega_C^{SOLID} \\ \alpha \cdot \omega_H^{S1} + \beta \cdot \omega_H^{S2} + \gamma \cdot \omega_H^{S3} &= \omega_H^{SOLID} \\ \alpha \cdot \omega_O^{S1} + \beta \cdot \omega_O^{S2} + \gamma \cdot \omega_O^{S3} &= \omega_O^{SOLID} \end{aligned}$$

nelle incognite α , β e γ , frazioni massive rispettivamente di S1, S2 ed S3, dove ω_i^j rappresenta la frazione massiva dell'elemento i nella specie j . I 3 bilanci sugli elementi costituiscono un sistema di 3 equazioni in 3 incognite, la cui risoluzione è immediata. Dopo aver ricavato le ω delle 3 specie fittizie, dunque, dalla definizione di queste è quindi possibile risalire ai corrispondenti valori delle 5 specie per mezzo delle quali si è scelto di caratterizzare la biomassa.

5 BioSMOKE: modello numerico

In questa sezione sarà esposto nel dettaglio il funzionamento del codice di calcolo, a cui da adesso in poi ci si riferirà come *BioSMOKE*. Il modello, sviluppato in ambiente C++, simula i processi chimici e fisici che caratterizzano l'evoluzione di una particella di biomassa in condizioni di pirolisi e successiva ossidazione/gassificazione. La scelta dell'ambiente C++ è stata dettata da più fattori: in primo luogo, la necessità di modellare processi estremamente complicati richiede uno strumento potente quanto flessibile, caratteristiche pienamente soddisfatte da questo tipo di linguaggio. In seconda battuta, nella medesima direzione ha spinto la necessità di dover interfacciare in un successivo stadio di sviluppo il modello con un ambiente di calcolo CFD (OPENFoam) (Figura 51).

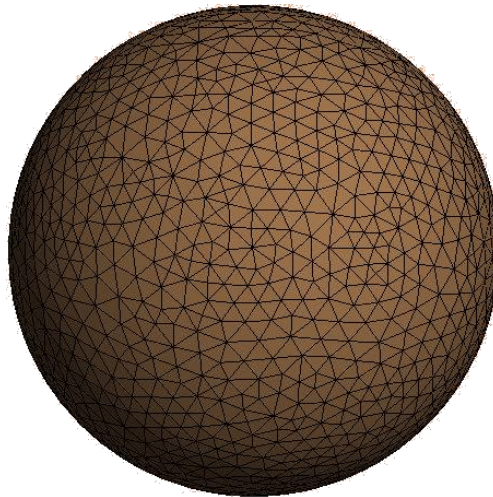


Figura 51: rappresentazione CFD di una sfera

La natura fortemente innovativa di questo lavoro risiede nell'utilizzo di routine specifiche dedicate alla risoluzione della geometria della particella in ogni condizione operativa. È stata posta particolare attenzione nell'analisi e nello sviluppo di algoritmi di calcolo per la valutazione di porosità e geometria interna della biomassa, per garantire una base sufficientemente solida da cui partire per analizzare i fenomeni di trasporto. A differenza di quanto accade nella trattazione di solidi reagenti non porosi, infatti, nel caso specifico di una particella di biomassa o di char l'influenza dei fenomeni di trasporto non può essere trascurata, ed anzi ha una notevole importanza nello sviluppo del processo. Da studi sperimentali [24] [25] [26] si hanno a disposizione grandi quantità di dati riguardanti la struttura interna di questo tipo di materiale. In

letteratura si trova oltretutto testimonianza di un grande sforzo teorico-sperimentale dedito alla comprensione ed alla corretta rappresentazione di tale aspetto, ed in questo lavoro di tesi è stato fatto ampio utilizzo di tali modelli come strumenti di confronto [18] [27] [12].

Altro aspetto di interesse è l'indirizzo fortemente generalizzabile di tutto lo studio. La struttura del codice di calcolo è stata pensata infatti in modo tale da potersi adattare ad un'ampia gamma di composizioni in ingresso della biomassa, riflettendo così la notevole variabilità intrinseca di tale elemento. Per fare questo è necessario come input imprescindibile conoscere lo schema cinetico relativo al processo ed al materiale presi in esame. Come detto in precedenza, in questo caso ci si è avvalsi dell'utilizzo dello schema semplificato per la degradazione termica di sostanze ligneo-cellulosiche proposto da Ranzi [1], che prevede il coinvolgimento di circa 40 specie chimiche e di 24 reazioni.

Una volta settate a piacimento le caratteristiche del sistema, BioSMOKE è in grado di valutarne l'evoluzione nel tempo e di fornire per ogni istante simulato informazioni riguardo molteplici aspetti del processo, come ad esempio:

- distribuzione di temperatura all'interno del solido;
- perdita di massa;
- andamento pressione interna;
- frazioni molari di tar e gas rilasciati;
- variazione della geometria della particella.

Attraverso la scelta delle caratteristiche di temperatura e di composizione iniziali, dunque, è possibile studiare l'evoluzione nel tempo e nello spazio della particella senza attenersi ad un modello rigido e predefinito. Le simulazioni ottenute forniscono così risultati estremamente flessibili ed adattabili a molteplici condizioni operative, aprendo quindi in prospettiva ad una reale possibilità di utilizzo del modello come strumento predittivo per lo sfruttamento della biomassa a scopi chimico-energetici.

5.1 Scelta della geometria

Come nella maggior parte delle analisi che si rintracciano in letteratura, anche in questo caso si è scelto di assumere per la particella considerata una geometria sferica. Tale scelta è stata spinta da motivazioni di praticità modellistica, potendo infatti in questo modo considerare per lo sviluppo del modello una schematizzazione piuttosto intuitiva e facile da visualizzare, ossia quella che prevede di suddividere il volume della sfera in un numero finito di gusci concentrici (vedi Figura 52).

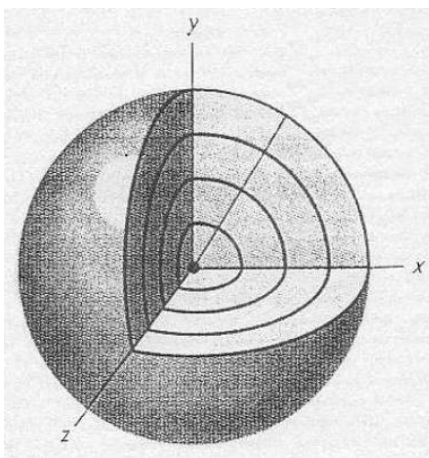


Figura 52: discretizzazione a gusci concentrici

Tale metodo di discretizzazione, detto ai volumi finiti (“FVE”, Finite Volume Elements), è molto utilizzato in questo tipo di studi. Tale approccio consiste in una suddivisione del volume totale del solido considerato in un certo numero di volumetti di dimensione ridotta rispetto all’originale. In questo caso, anche la forma del singolo volume cambia rispetto alla particella di partenza: ad eccezione del primo volumetto, corrispondente al centro della sfera ed ai suoi dintorni, tutti gli altri hanno infatti la forma di gusci concentrici, e non di copie su scala ridotta della geometria di partenza. Nel considerare i flussi di massa e di energia, tale metodo consente di implementare facilmente i principi di conservazione: il flusso generico uscente dal guscio i corrisponde a quello in ingresso al guscio $i+1$, con i crescente andando verso l’esterno della particella.

All’interno della sfera si è scelto di utilizzare un approccio 1-D, sfruttando la simmetria sferica del solido ed ipotizzando di trattare una particella avente caratteristiche di isotropia. Riguardo questa ipotesi, tuttavia, è necessario specificare quanto si tratti in realtà di una semplificazione piuttosto forte, difficilmente giustificabile al di fuori di un contesto semplificato come quello in cui ci troviamo ad operare. Come riportato ad esempio da [28], infatti, lo sviluppo fortemente preferenziale della struttura legnosa (vedi Figura 53) in una

direzione, legato alla presenza di una struttura altamente fibrosa, fa sì che per una corretta caratterizzazione delle proprietà del materiale ci si debba riferire ad una direzione radiale ed a una longitudinale.



Figura 53: struttura del legno con direzione preferenziale

La struttura del programma consente ad ogni modo di poter intervenire in qualunque momento sulle grandezze fisiche della particella, non è infatti escluso che future revisioni del modello portino a far decadere l'ipotesi di isotropia.

Come input esterno, il programma richiede all'utente di specificare il raggio esterno della sfera ed il numero di settori nel quale si intende suddividerla. Tale settaggio è possibile modificando i relativi parametri nel file di input, dal quale il codice è in grado di trarre tutte le informazioni che gli sono necessarie per generare i risultati.

5.2 Scelta sistema coordinate

Nella Figura 54 è riportato lo schema logico secondo il quale è stato suddiviso il volume totale della particella:

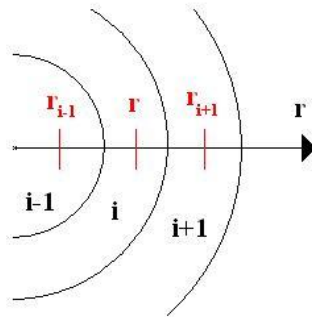


Figura 54: schema coordinate utilizzato

Come si osserva, per i singoli sotto-volumi (simboli in nero) si è scelto di utilizzare una numerazione crescente procedendo dall'interno verso l'esterno del solido. Come coordinata caratteristica di ogni singolo volume (simboli in rosso) si è scelto di utilizzare il *punto corrispondente alla media tra il valore del raggio esterno e di quello interno*, ossia il punto *centrale* dello stesso. Tale metodo è comunemente utilizzato all'interno di codici CFD e rappresenta uno standard nella discretizzazione ai volumi finiti.

Per ogni singolo sotto-volume si è inoltre scelto di considerare le fasi solida e gassosa in maniera segregata, come riportato in Figura 55:

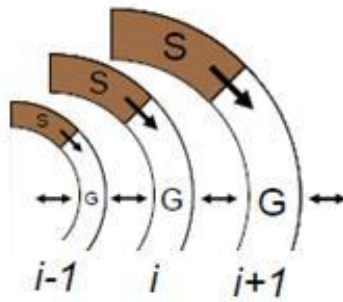


Figura 55: fasi segregate all'interno della particella

Le due fasi sono in contatto e possono scambiare materia ed energia tra loro, mantenendo inalterato il senso fisico del processo.

5.3 Schema di equazioni utilizzato

Come accennato in precedenza, il modello si basa sostanzialmente sulla risoluzione *runtime* di bilanci di materia ed energia in condizioni di sistema reagente. La struttura del modello prevede che per ogni step temporale sia risolto dapprima il bilancio di massa ed in un secondo momento quello termico. La motivazione dietro questa scelta si deve al legame gerarchico che esiste tra i due: se è vero infatti che il bilancio termico contiene al suo interno termini relativi alla massa del sistema, non è invece vero l'opposto. Il bilancio termico è dunque influenzato dal bilancio di massa ed ha pertanto la precedenza su di esso nell'algoritmo di risoluzione del problema. Nel seguito, gli indici i e j saranno usati per riferirsi rispettivamente ai singoli gusci sferici ed alle diverse specie chimiche.

Per quanto riguarda le specie solide, il principio di conservazione della massa per un sistema reagente viene espresso con la relazione

$$\frac{dm_{i,j}}{dt} = R_{i,j} \quad [\text{kg/s}]$$

dove $R_{i,j}$ è il termine di reazione, inteso con segno (positivo se la specie si forma, negativo se viene consumata). Indicate con k le diverse reazioni chimiche all'interno del volume i , il termine reattivo può essere espresso come

$$R_{i,j} = \sum_{k=1}^{NR} n_{i,control_k} \cdot v_{j,k} \cdot K_k \cdot \exp\left(\frac{-E_{att_k}}{RT_i}\right) \cdot MW_j \quad [\text{kg/s}]$$

con $n_{i,control_k}$ numero di moli del reagente da cui dipende la velocità di reazione del I ordine per l'intervallo i e per la reazione k , $v_{j,k}$ coefficiente stechiometrico della specie j nella k -esima reazione, K_k costante cinetica, E_{att_k} energia di attivazione, T_i temperatura dell' i -esimo volume, R costante universale dei gas ed MW_j peso molecolare della specie j -esima.

Per quanto riguarda invece le specie in fase gas, il bilancio prevede anche la presenza dei termini diffusivi JD e di quelli convettivi J_{CONV} :

$$\frac{dm_{i,j}}{dt} = JD^{IN}_{i,j} - JD^{OUT}_{i,j} + J_{CONV}^{IN}_{i,j} - J_{CONV}^{OUT}_{i,j} + R_{i,j} \quad [\text{kg/s}]$$

dove i nuovi termini possono essere espressi come

$$JD_{i,j} = -Deff_{i,j} \cdot C_i \cdot \varepsilon_i \cdot S_i \cdot MW_j \cdot \left[\frac{x_{i+1,j} - x_{i,j}}{r_{i+1} - r_i} \right] \quad [\text{kg/s}]$$

$$J_{CONV_{i,j}} = -\frac{D}{\mu} \cdot C_i \cdot \varepsilon_i \cdot S_i \cdot MW_{GAS_i} \cdot \left[\frac{P_{i+1} - P_i}{r_{i+1} - r_i} \right] \cdot x_{i,j} \quad [\text{kg/s}]$$

con $Deff_{i,j}$ diffusività efficace della specie i all'interno del volume j , C_i concentrazione dei gas all'interno di i , ε_i grado di vuoto del volume, S_i superficie attraverso la quale è valutato il flusso, $x_{i+1,j}$ ed $x_{i,j}$ rispettivamente frazione molare di j nel volume $i+1$ -esimo ed i -esimo, r_{i+1} ed r_i coordinate spaziali dei gusci $i+1$ ed i , D coefficiente di Darcy, μ viscosità dinamica e P pressione del settore i . Per il calcolo della diffusività efficace si è utilizzata la relazione

$$Deff_{i,j} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{D^M_{i,j} \cdot D^K_{i,j}}{D^M_{i,j} + D^K_{i,j}} \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$

nella quale compaiono i valori della diffusività materiale $D^M_{i,j}$ e della diffusività di Knudsen $D^K_{i,j}$. I parametri ε e τ rappresentano la porosità e la tortuosità della struttura interna della particella.

Nel complesso, il bilancio così espresso indica che la variazione della massa del componente j -esimo all'interno del volume di controllo i -esimo è uguale al saldo netto tra entrate ed uscite dal volume stesso più il tasso di formazione/consumo legato alla presenza di eventuali reazioni chimiche. Una volta che si ha a disposizione la distribuzione di temperatura iniziale e lo schema cinetico secondo il quale il sistema reagisce, pertanto, è possibile simulare l'evoluzione nel tempo della composizione e della massa della particella.

Il bilancio termico si esprime invece con la relazione generale

$$\frac{dH_i}{dt} = JC^{IN}_i - JC^{OUT}_i + \sum_{j=1}^{NC} \hat{H}_{i-1,j} \cdot J_{TOT}^{IN}_{i-1,j} - \sum_{j=1}^{NC} \hat{H}_{i,j} \cdot J_{TOT}^{OUT}_{i,j} + \sum_{z=1}^{NR} \Delta H_{Rz} \cdot R_{z,i} \quad [\text{W}]$$

dove H_i è l'entalpia totale del volume i , JC sono i flussi conduttivi, J_{TOT} i flussi diffusivi e convettivi, $\hat{H}_{i,j}$ l'entalpia specifica della specie j -esima nell'intervallo i -esimo e $\Delta H_{Rz,i}$ entalpia di reazione della reazione z nel volume i .

Dopo alcuni passaggi algebrici elementari si ottiene la forma del bilancio utilizzata all'interno del codice:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{-\sum_{j=1}^{NC} \hat{H}_{i,j} \cdot [J_{TOT}^{IN}{}_{i-1,j} - J_{TOT}^{OUT}{}_{i,j}] + \sum_{j=1}^{NC} \hat{H}_{i-1,j} \cdot J_{TOT}^{IN}{}_{i-1,j} - \sum_{j=1}^{NC} \hat{H}_{i,j} \cdot J_{TOT}^{OUT}{}_{i,j}}{\sum_{j=1}^{NC} (m^S_{i,j} \cdot Cp^S_{i,j} + m^G_{i,j} \cdot Cp^G_{i,j})} +$$

$$+ \frac{JC^{IN}{}_i - JC^{OUT}{}_i + \sum_{z=1}^{NR} \Delta H_{Rz} \cdot R_z}{\sum_{j=1}^{NC} (m^S_{i,j} \cdot Cp^S_{i,j} + m^G_{i,j} \cdot Cp^G_{i,j})} \quad [W]$$

Il termine al denominatore della frazione corrisponde all'inerzia termica del volume, e come si osserva contiene al suo interno i termini di massa m^S ed m^G derivati dalla risoluzione del precedente bilancio massivo. Per quanto riguarda i termini conduttivi, si procede al loro calcolo come segue:

$$JC_i = -\lambda^S_i \cdot (1 - \varepsilon_i) \cdot \left[\frac{T_{i+1} - T_i}{r_{i+1} - r_i} \right] \cdot S_i - \lambda^G_i \cdot \varepsilon_i \cdot \left[\frac{T_{i+1} - T_i}{r_{i+1} - r_i} \right] \cdot S_i \quad [W]$$

con λ_S e λ_G conducibilità termica della fase solida e di quella gas espresse in [W/m/K]. Il flusso conduttivo è ripartito tra la fase solida e quella gas attraverso l'utilizzo del fattore di vuoto ε_i , variabile a seconda del grado di avanzamento delle reazioni all'interno della particella.

Le condizioni al contorno imposte al sistema derivano direttamente dalla geometria della particella e dalle ipotesi utilizzate. Per una geometria 1-D, infatti, il punto centrale appartiene ad un piano di simmetria del sistema, e dalla teoria dello scambio termico è noto che per un piano di simmetria vale la condizione

$$q'' = 0$$

che postula l'annullamento del flusso termico areico [W/m²] attraverso di esso. Dal momento che tuttavia

$$q'' = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

si ottiene immediatamente il risultato ricercato, ossia che nel punto centrale della particella la derivata della temperatura rispetto al raggio è pari a 0. Discorso del tutto analogo vale anche per la concentrazione, dunque anche il flusso di materia in ingresso al volume più interno del sistema risulta essere nullo.

Per quanto riguarda invece l'altro estremo del dominio, ovvero per $r = R_{MAX}$, si è scelto di imporre valori fissati di temperatura e di concentrazione costanti nel tempo. Tali valori sono impostabili dall'utente tramite file di input, ma nel momento in cui il codice sarà inserito all'interno di un ambiente di calcolo CFD la loro valutazione sarà demandata integralmente al sistema di risoluzione della fluidodinamica del modello, che invece avrà bisogno di conoscere le condizioni dell'ambiente all'interno del quale si trova la particella (vedi Figura 56). In pratica, mentre il codice CFD si occupa della risoluzione delle equazioni alla scala del reattore, il modello C++ prende in ingresso i valori forniti dallo stesso CFD per valutare l'evoluzione del sistema alla scala della particella. I due ambienti sono pertanto strettamente collegati tra loro e si scambiano informazioni in tempo reale attraverso le condizioni di interfaccia del solido.

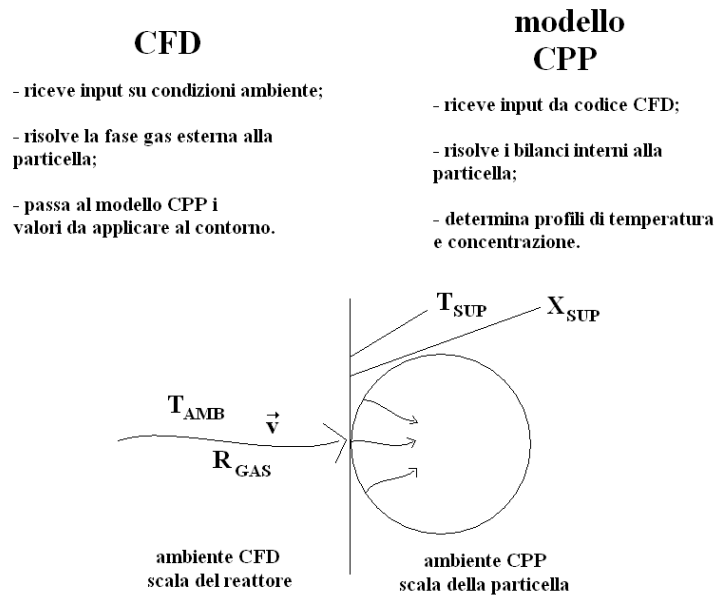


Figura 56: scala reattore vs scala particella

I bilanci di materia ed energia presenti all'interno del codice costituiscono un sistema di equazioni differenziali ordinarie del I ordine, "ODE" in forma abbreviata, per la risoluzione del quale sono state utilizzate le librerie C++ BzzMath (<http://homes.chem.polimi.it/gbuzzi/>). Per ogni istante di tempo, il sistema calcola sia i valori di temperatura che quelli delle singole masse di tutti i

componenti per ogni intervallo di discretizzazione. Indicati con NG il numero di gusci ed NS il numero di specie chimiche, si ha dunque che

$$N_{INC} = NG \cdot (NS + 1)$$

dove il termine aggiuntivo ad NS rappresenta la temperatura. Per un sistema suddiviso in 10 gusci e nel quale sono comprese 15 specie chimiche, ad esempio, il numero totale di incognite da gestire è pari a

$$N_{INC} = 10 \cdot (15 + 1) = 160$$

5.4 Geometria variabile

Uno degli aspetti su cui è stata posta maggiore attenzione è la rappresentazione del fenomeno della riduzione delle dimensioni della particella. All'avanzare delle reazioni di pirolisi (gassificazione), infatti, la biomassa (char) si trasforma secondo lo schema cinetico utilizzato (si veda a tale proposito il paragrafo relativo) per formare composti in fase gas, che dunque non contribuiscono a comporre la struttura della particella. Tale perdita in massa si ripercuote in una variazione nella geometria del solido, che per una corretta rappresentazione del processo non può essere trascurata. A tale proposito, in letteratura sono presenti diversi esempi relativi alla schematizzazione di un simile fenomeno, che riprendono tutti un paradigma comune.

In base a tali modelli, la riduzione di volume segue un percorso compreso sempre tra due estremi, corrispondenti ai due casi limite che il solido può seguire durante la conversione. Tali estremi corrispondono alle zone I e III del processo di conversione della biomassa (vedi capitolo relativo), e per essi si parla di modelli a *diametro costante* ed a *densità costante*.

conversione a DIAMETRO COSTANTE

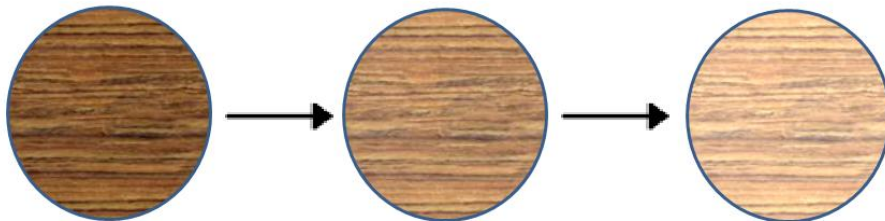


Figura 57: trasformazione a volume costante

Nel primo caso, corrispondente alla zona I, la conversione del solido avviene in modo uniforme in tutto il volume del sistema. Tale regime si instaura solitamente alle basse temperature, dove la perdita di massa del solido è limitata dalla cinetica delle reazioni piuttosto che dal trasporto di materia. Durante il processo la particella reagisce in modo praticamente uniforme in tutto il volume, che dunque rimane costante nel tempo. Di conseguenza la perdita di massa si riflette interamente in una variazione di *densità apparente* del solido, che diminuisce proporzionalmente alla massa del sistema. Nella schematizzazione di Figura 57 si è utilizzato il riempimento in stile “legno” per indicare la parte del sistema che partecipa alle reazioni di conversione. Come si ha modo di osservare, in questo caso il processo avviene indistintamente in tutto il volume della sfera, e la perdita di massa è dunque uniforme. La tonalità del riempimento utilizzata è rappresentativa invece della densità del sistema, per questo motivo si passa dunque da un valore più acceso (densità apparente maggiore) ad uno più spento (densità apparente ridotta).

I modelli a densità costante, invece, sono rappresentativi di processi che avvengono alle alte temperature (zona III), dove la perdita di massa del sistema è limitata dalla diffusione dei reagenti all’interno della particella solida. A causa di questo, il sistema reagisce soltanto sulla superficie esterna (vedi Figura 58) e non subisce variazioni nelle parti interne del volume.

conversione a DENSITA' COSTANTE

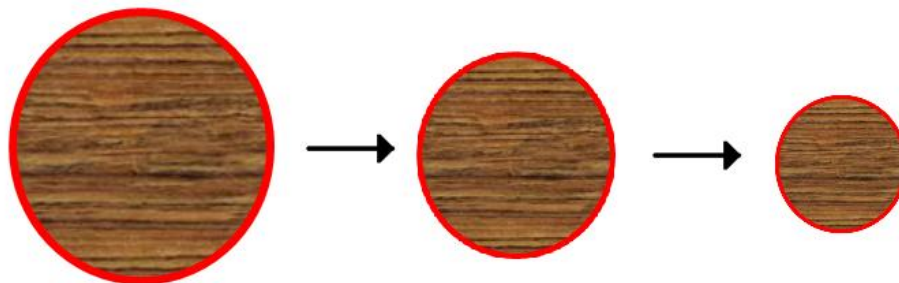


Figura 58: processo a densità costante

In questo caso si è rappresentato la parte reagente del sistema in rosso, ed anche qui la densità del solido è collegata alla tonalità del riempimento. Come detto, la zona di reazione è limitata alla superficie esterna della sfera, mentre la densità interna rimane invariata durante il processo. Ad un simile modello ci si riferisce anche con il termine “*shrinking core*”, estremamente utilizzato in letteratura.

Le due schematizzazioni presentate rappresentano come detto i due estremi da considerare per un simile processo di conversione, che all’atto pratico corrispondono ad attribuire la perdita di massa interamente alla diminuzione della densità od alla riduzione del diametro. Nella realtà dei fatti, il processo

segue chiaramente una via intermedia tra i due, come considerato ottimamente da [29].

5.5 Modello “Variable” ed “Uniform”

In base a quanto detto finora, dunque, il codice BioSMOKE prevede l'utilizzo di una routine dedicata alla risoluzione del fenomeno della perdita di massa per approssimare in modo corretto la realtà sperimentale dei fenomeni considerati. Tale funzione procede secondo uno schema logico ben preciso:

- a valle della risoluzione del sistema ODE, viene calcolata la massa solida residua per ogni guscio sferico;
- a seguito di questo, utilizzando la densità delle diverse specie si risale al volume occupato da ciascun guscio dalla relazione

$$V[i] = \frac{\text{massa_residua}[i]}{\text{densità} \cdot (1 - \text{epsi})}$$

dove l'indice i si riferisce al guscio i -esimo ed epsi rappresenta il grado di vuoto;

- vengono quindi sommati i volumi dei singoli gusci per arrivare al valore complessivo della particella;
- a valle di questo vengono calcolate le coordinate della nuova griglia di calcolo ed i rispettivi valori dei raggi.

In questo modo le dimensioni della sfera si riducono all'avanzare del processo, simulando correttamente il comportamento reale del sistema in condizioni operative. Nel Grafico 2 è riportato un esempio di tale fenomeno per una simulazione di pirolisi di sola cellulosa (composizione massiva: cellulosa 0.9999, ceneri 0.0001, temperatura iniziale 30 °C, temperatura finale 468 °C).

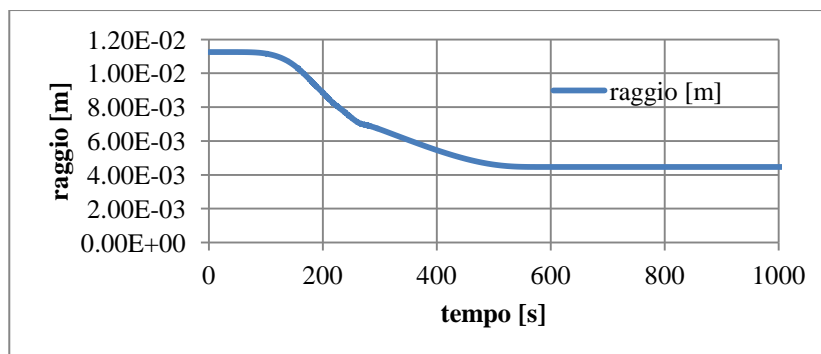


Grafico 2: esempio di andamento del raggio nel tempo

In questo caso si è scelto di procedere alla simulazione utilizzando il modello “uniform”, che aggiorna cioè la massa ed il volume dell’intero sistema come descritto sopra. In questo caso la densità apparente del solido rimane invariata, ed il consumo di massa si riflette unicamente in una riduzione di volume. È quello che accade quando un solido si trova in pratica a reagire in condizioni di zona I.

BioSMOKE prevede tuttavia anche un’altra modalità per la risoluzione della geometria variabile, detta “Variable”. In base a tale metodo la geometria della particella viene aggiornata in due modi diversi, a seconda della posizione del settore considerato. Nel momento in cui la particella viene inserita all’interno dell’ambiente ad alta temperatura si considerano in modo separato gli N-1 settori interni ed il settore N-esimo, ossia quello superficiale. Per quest’ultimo si considera una conversione analoga al caso precedente, in cui cioè la perdita di massa e la perdita di volume vanno di pari passo e la porosità rimane pertanto costante. Per gli N-1 strati interni, invece, le proprietà geometriche vengono aggiornate seguendo un algoritmo così strutturato:

- per ogni time step viene calcolato il valore di massa solida residuo presente all’interno di ogni guscio;
- a seguito di questo si procede all’aggiornamento del valore della porosità locale del solido, per mezzo della relazione

$$\varepsilon_{NEW}^i = 1 - \frac{m_{SOLID}^i \cdot (1 - \varepsilon_0)}{m_{SOLID,START}^i}$$

dove ε_{NEW}^i è il valore aggiornato della porosità per il guscio i-esimo, m_{SOLID}^i è il valore del residuo solido nel guscio i-esimo all’istante di tempo considerato, ε_0 è il valore iniziale della porosità ed $m_{SOLID,START}^i$ è il valore della massa solida del guscio i-esimo all’inizio del processo;

- tale processo di aggiornamento prosegue invariato fino a che la conversione del solido del guscio N-esimo si arresta, ossia la derivata della conversione nel tempo diventa nulla;
- a seguito di ciò, il volume N-esimo smette di diminuire ed il processo di aggiornamento shifta verso l’interno della sfera;
- così facendo, si arriva in una nuova configurazione nella quale i primi N-2 gusci lavorano a volume costante, il guscio N-1-esimo lavora ad epsilon costante ed il guscio N-esimo non partecipa più al processo di aggiornamento della geometria.

A differenza del caso “uniform”, questo metodo di aggiornamento della griglia attribuisce dunque ad un solo guscio per volta la perdita di volume della particella, mentre per tutti gli altri la perdita di massa si riflette unicamente in un

aumento di porosità. Questo metodo consente in pratica di realizzare un processo intermedio tra i due presentati, ossia tra lo schema a densità costante e quello a volume costante, avvicinandosi maggiormente a riprodurre nel modo più fedele possibile il processo reale.

A prescindere dal metodo scelto per l'aggiornamento della geometria del sistema, comunque, ad ogni ciclo di calcolo BioSMOKE esegue il ridimensionamento della griglia spaziale valutando per ogni guscio i valori aggiornati di:

- raggio esterno;
- superficie;
- coordinata centrale.

Per controllare il corretto funzionamento delle routine di aggiornamento della geometria, i dati relativi alle caratteristiche geometriche sia del sistema in generale che dei singoli sotto-volumi vengono resi disponibili su file di output dedicati.

5.6 Input da file

BioSMOKE prevede che i parametri operativi del sistema reagente siano impostati dall'utilizzatore. Tale impostazione avviene attraverso la modifica di un file, "input.dic", posto nella directory dell'eseguibile "BioSMOKE_VS.exe".

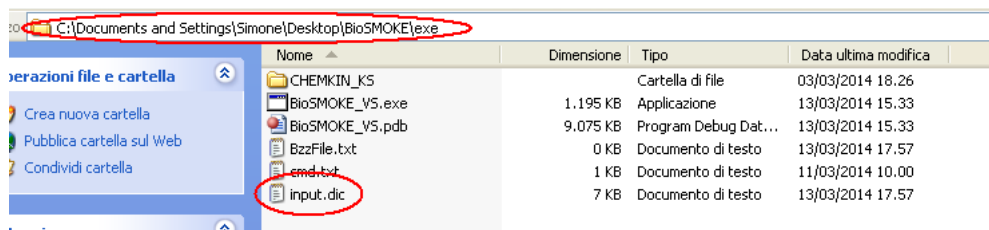


Figura 59: file di input per BioSMOKE

La struttura interna del file è illustrata in dettaglio nei paragrafi successivi.

5.6.1 PARTE I: INFORMAZIONI GENERALI

Nella prima parte del file (Figura 60) si trovano i parametri di input principali del programma, elencati e descritti di seguito.

5.6.2 PARTE II: SETTING FASE GAS IN INGRESSO

```
Dictionary inlet-gas-mixture
{
    @Temperature           300.    K ;
    @Pressure              101325  Pa;
    @MassFractions        N2      1;
    @MoleFractionsSup     N2      1;
}
```

Figura 61: input per la fase gas

La seconda parte del file di input si presenta come in Figura 61. I 4 parametri caratteristici sono:

- @Temperature: in base al settaggio della temperatura iniziale del gas il codice procede al calcolo delle rispettive proprietà. Grazie all'interprete interno delle librerie OpenSMOKE è possibile inserire i valori di temperatura sia in gradi Celsius [C] che secondo la scala Kelvin [K].
- @Pressure: con questo campo si imposta il valore di pressione al quale si intende far lavorare il sistema. BioSMOKE accetta in ingresso valori di pressione in [bar], [Pa] ed [atm].
- @MassFractions, @MoleFractionsSup: campi relativi all'impostazione della composizione iniziale della fase gas sia all'interno della particella che sulla superficie esterna. Nel caso di Figura 61 l'input prevede che la particella si trovi in atmosfera inerte, contenente quindi solo azoto.

5.6.3 PARTE III: SETTING FASE SOLIDA IN INGRESSO

La parte del file relativa all'input per la fase solida è la più lunga, dovendo includere numerosi dati caratteristici delle diverse specie coinvolte.

```
Dictionary inlet-solid-mixture
{
    @Temperature           300.    K ;
    @TemperatureSup       300.    K ;
    @Density              ASH     850.
                        CELL     850.
                        CELLA    850.
}
```

Figura 62: parte I impostazione solido

- @Temperature, @TemperatureSup: attraverso questi due parametri si regola la temperatura iniziale dalla quale far partire la simulazione del processo.
- @Density: tramite questo campo si assegna ad ogni specie solida il valore di densità desiderato in [kg/m³].

```

@MassFractions          ASH    0.008
                        HCE    0.255
                        CELL   0.47
                        LIGC   0.035
                        LIGH   0.16
                        LIGO   0.072;

@MassFractionsSup      ASH    0.008
                        HCE    0.255
                        CELL   0.47
                        LIGC   0.035
                        LIGH   0.16
                        LIGO   0.072;

@lambda_A              CELL   0.1937
                        CELLA  0.1937
                        HCE    0.1937

```

Figura 63: parte II impostazione solido

- @MassFractions, @MassFractionsSup: come nel caso della parte gas, anche per il solido è necessario specificare sia la composizione interna della particella che quella superficiale. Il sistema di input controlla che i dati siano consistenti, pertanto se il bilancio sulle frazioni massive non chiude ad 1 viene visualizzato un messaggio di errore ed il programma non si avvia.
- @lambda_A: vengono qui indicati i valori del parametro A utilizzati nella relazione per il calcolo della conducibilità termica delle singole specie

$$\lambda_i = A_i + B_i \cdot T \quad [\text{W/m/K}]$$

dove T è la temperatura espressa in [K] e l'indice i si riferisce alle diverse specie solide considerate.

```

@lambda_B              CELL   0.0
                        CELLA  0.0
                        HCE    0.0
                        HCE1  0.0

```

Figura 64: parte III impostazione solido

- @lambda_B: questo campo completa l'equazione per il calcolo della conducibilità termica sopra presentata. In questo caso, un valore nullo per il parametro B indica un valore di λ costante con la temperatura.

5.6.4 PARTE IV: SETTING ANALISI TGA

Riferendosi a quanto accennato nella Parte I sono qui mostrati i due parametri che BioSMOKE utilizza se indirizzato verso questa zona del file di input dal comando “TGA_Analysis” nel campo @Analysis.

```
Dictionary TGA-analysis
{
    @Heat_Rates          5.      K/min;
    @SimulationTime      1500.   s;
}
```

Figura 65: settaggio per analisi TGA

- @Heat_Rates: attraverso questo valore è possibile specificare la velocità alla quale si desidera far aumentare la temperatura sulla superficie esterna della particella durante il processo. Al momento non è prevista la possibilità di poter inserire nell’evoluzione termica del sistema dei plateau di temperatura.
- @SimulationTime: impostazione della durata complessiva del processo che si intende simulare.

5.6.5 PARTE V: SETTING ANALISI COMPLETA

Come nel caso precedente, questa zona del file “input.dic” viene utilizzata da BioSMOKE soltanto a seguito dell’inserimento della parola chiave “Total_Analysis” nel campo contrassegnato da @Analysis. In Figura 66 la visione d’insieme di quest’ultima parte.

```
Dictionary total-analysis
{
    @Type                Isothermal;
    @Volume              VariableVolume;
    @MassType            MassNotIsolate;
    @EnergyBalanceType  EnergyNotIsolate;
    @DisplayType         DisplayStop;
    @Epsi                0.176;
    @Tau                 0.176;
    @ntr                 10;
    @Raggio              1.125   cm;
    @SimulationTime      1200.   s;
}
```

Figura 66: settaggio analisi completa

- @Type: BioSMOKE prevede la possibilità di annullare l'incidenza del bilancio termico durante l'avanzare del processo. Con l'impostazione "Isothermal" il programma setta a 0 la derivata della temperatura nel tempo, in modo che la simulazione avvenga ad una temperatura fissa ed imposta dall'utente.
- @Volume: a seconda dell'impostazione di questo campo il programma esegue o meno la porzione di codice dedicata alla risoluzione della geometria variabile (vedi relativo paragrafo).
- @MassType, @EnergyBalanceType: agendo su questi due campi è possibile fare in modo che il sistema non scambi materia/energia con l'ambiente circostante.

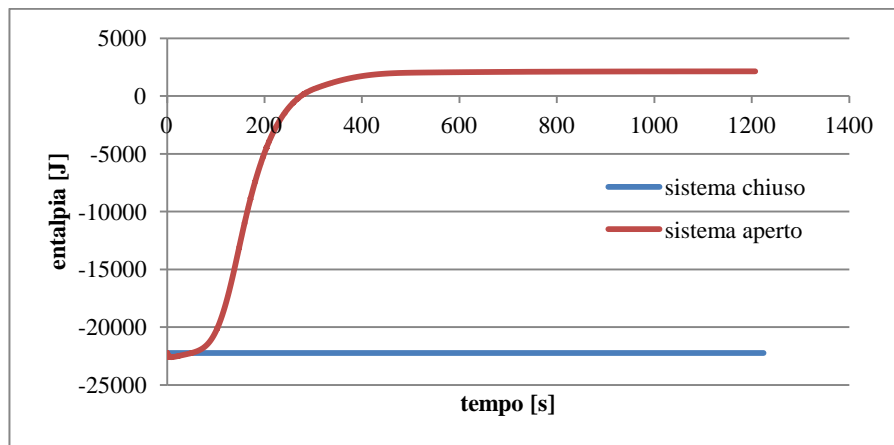


Grafico 3: conservazione dell'energia

All'interno delle funzioni per i relativi bilanci vengono imposti pari a 0 i flussi diretti dalla superficie verso l'esterno, impedendo la dispersione sia termica che di materia. Grazie a questa funzionalità è possibile verificare la correttezza della scrittura dei vari bilanci: attivando contemporaneamente le opzioni "EnergyIsolate" e "MassIsolate", ad esempio, si verifica che l'entalpia totale del sistema si conserva (vedi Grafico 3).

- @DisplayType: grazie all'utilizzo di questa opzione è possibile fare in modo che il programma si arresti sulla schermata finale anziché chiudersi in automatico, come previsto di default. Questo può risultare utile se si desidera controllare a schermo che la simulazione sia stata eseguita correttamente o che i parametri di controllo siano stati rispettati.
- @Epsi: campo contenente il valore della porosità del solido. Per il legno si assumono valori dell'ordine di 0.2-0.4, mentre per il char si può arrivare anche a 0.8-0.9.

- @Tau: valore di *tortuosità* dei pori del solido. Si tratta di un parametro di tipo *adattivo*, che viene cioè inserito all'interno dei bilanci per avvicinare il più possibile i risultati calcolati a quelli ottenuti per via sperimentale.
- @ntr: abbreviazione di “intervalli”, tramite questo parametro l'utente ha facoltà di scegliere in quanti volumi suddividere la particella. Valori bassi (5-20) abbassano i tempi di calcolo ma influiscono negativamente sulla bontà dei risultati ottenuti, viceversa valori elevati (sopra 50-70) incrementano lo sforzo di calcolo richiesto alla macchina ma forniscono risultati più accurati (*sensibilità alla griglia*, vedi relativo paragrafo).
- @Raggio: campo contenente il valore del raggio iniziale della particella sferica. BioSMOKE accetta correttamente in ingresso le seguenti unità di misura: [m], [cm] e [mm].
- @SimulationTime: come nel caso della sola analisi termogravimetrica, viene qui indicata la durata complessiva del processo che si intende simulare.

5.7 Gestione fase gas: le librerie OpenSMOKE

Le librerie OpenSMOKE sono un potente tool implementato in C++ che consente una facile valutazione e conseguente manipolazione dei dati cinetici, termodinamici e di trasporto relativi alla fase gas del sistema. Sviluppate internamente al CRECK Modeling Group del Dipartimento di Chimica “Giulio Natta” del Politecnico di Milano, esse rappresentano uno degli strumenti attualmente più avanzati nel campo della modellazione numerica di sistemi reagenti con schemi cinetici dettagliati. Per poter utilizzare tali librerie sono necessari due step successivi:

- interpretazione dei file di input: nella prima fase, l'interprete del programma riceve dall'esterno le informazioni di cui necessita attraverso la lettura di appositi file. Tali file, strutturati secondo il formato standard CHEMKIN, contengono informazioni circa le caratteristiche termodinamiche, cinetiche e di trasporto del sistema in esame. L'interprete verifica ed elabora questi dati e genera in uscita i file binari su cui poi le librerie si basano in fase di utilizzo del codice.
- calcolo delle proprietà desiderate: dalla lettura dei file binari, le routine interne delle OpenSMOKE consentono un accesso diretto alle proprietà richieste utilizzando delle semplici funzioni di libreria. I dati generati dai file binari vengono salvati all'interno della RAM del sistema, consentendo quindi un accesso estremamente rapido ed efficiente.

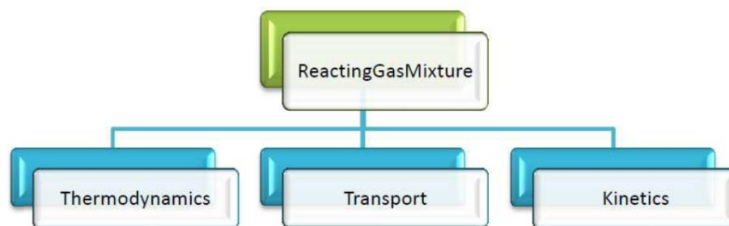


Figura 67: schema concettuale OpenSMOKE

In Figura 67 è rappresentata in modo schematico la struttura funzionale delle OpenSMOKE, mentre nella successiva Figura 68 sono mostrati i file contenenti le informazioni sul sistema reagente.

Nome	Dimensione	Tipo	Data ultima modifica
kinetics.gas	1 KB	File GAS	05/02/2014 17.02
kinetics.solid	3 KB	File SOLID	25/02/2014 12.49
thermo.tdc	14 KB	File TDC	12/03/2014 11.43
transport.tra	2 KB	File TRA	19/02/2014 18.00

Figura 68: file input per OpenSMOKE

La struttura delle librerie OpenSMOKE indirizza fortemente l'utente verso una programmazione del tipo "ad oggetti", aspetto di cruciale importanza all'interno dell'ambiente C++ ed in assoluto uno dei suoi maggiori punti di forza. Per realizzare il codice BioSMOKE sono stati utilizzati i compilatori *Microsoft Visual C++ 2010 Express Edition* per Windows e *NetBeans IDE 7.4* per Ubuntu. L'utilizzo di due compilatori si deve semplicemente al fatto che lo sviluppo del codice è avvenuto in modo parallelo utilizzando due macchine che montano sistemi operativi diversi tra loro.

5.8 I coefficienti NASA: preparazione file thermo.tdc

Come detto, le librerie OpenSMOKE hanno bisogno di alcuni file in input per poter generare i codici binari da utilizzare in fase di esecuzione del programma. Tra questi, il file "thermo.tdc" (vedi Figura 68) è quello che contiene i dati necessari al calcolo di Cp ed entalpia di tutte le specie chimiche del sistema.

Per fare questo il codice utilizza una serie di coefficienti, detti *coefficienti NASA*, comunemente utilizzati per questo genere di calcoli. Secondo la notazione NASA, infatti, è possibile esprimere i valori di Cp, H ed S (calore specifico a pressione costante, entalpia ed entropia) attraverso le relazioni

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4$$

$$\frac{H}{R \cdot T} = a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \cdot \ln T + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{2} \cdot T^2 + \frac{a_4}{3} \cdot T^3 + \frac{a_5}{4} \cdot T^4 + a_7$$

dove i coefficienti a1 – a7 sono parametri caratteristici di ogni singola specie e T è la temperatura espressa in [K].

H2O	H	20	1	G	300.00	4000.00	1000.00	1
.267214569E+01	.305629290E-02	-.873026070E-06	.120099600E-09	-.639161790E-14				2
-.298992115E+05	.686281125E+01	.338684200E+01	.347498200E-02	-.635469590E-05				3
.696858040E-08	-.250658800E-11	-.302081100E+05	.259023200E+01					4

Figura 69: coefficienti NASA per H2O

All'interno del file thermo.tdc (vedi Figura 69) ogni specie molecolare è caratterizzata da un totale di 14 coefficienti, 7 per il calcolo delle proprietà a bassa temperatura (300-1000 K) e 7 per la valutazione di quelle ad alta temperatura (1000-4000 K). Mentre per la fase gas la conoscenza di tali coefficienti non rappresenta un problema, per quanto riguarda le specie solide ci si è invece trovati a dover sopperire alla mancanza di dati termodinamici su cui poter fare affidamento. Per “specie solida” si intendono sia le specie solide standard (cellulosa, emicellulosa, lignina...) sia i cosiddetti metaplasti (vedi paragrafo relativo allo schema cinetico). Per la determinazione dei coefficienti NASA di tali sostanze si è adottato uno schema di calcolo ben preciso:

- dall'analisi di letteratura [30] sono state ricavate informazioni relative al Cp della biomassa legnosa al variare della temperatura;
- partendo da questi dati, solitamente disponibili per range di temperatura ridotti, si è eseguita un'estrapolazione su un campo di T più ampio (vedi Grafico 4);

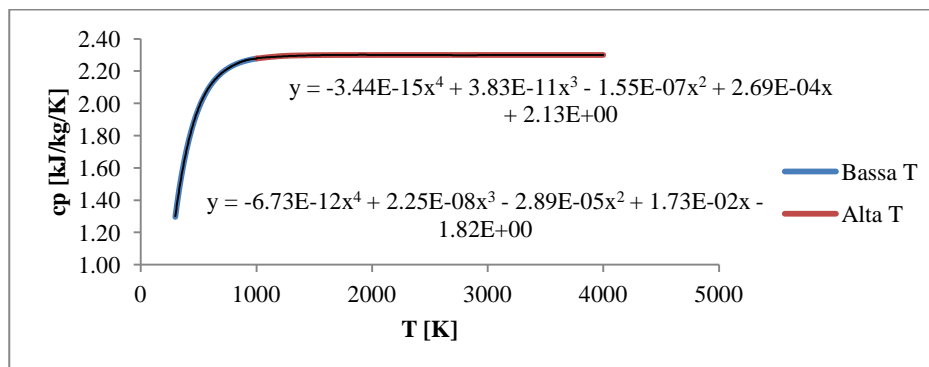


Grafico 4: calcolo coefficienti NASA per biomassa

- si è suddiviso il campo di temperatura in due zone, bassa ed alta T (rispettivamente in blu ed in rosso nel grafico), coerentemente con i limiti sopra descritti;
- per ogni zona si è costruita una curva interpolante, nello specifico una polinomiale di 4° grado;
- i coefficienti della polinomiale così ottenuti, divisi per il valore di R espresso in [kJ/kg/K], sono stati quindi utilizzati come parametri a₁-a₅ per il calcolo del cp;
- si è quindi proceduto a copiare tali valori nei rispettivi campi all'interno del file thermo.tdc.

Così facendo, si è arrivati ad avere per ogni specie un set di 10 coefficienti, 5 per la bassa ed altrettanti per l'alta temperatura. Si noti come l'andamento del Cp presenti un asintoto orizzontale, corrispondente ad un valore non casuale di circa 2,3 kJ/kg/K. Tale valore corrisponde infatti al valore rilevato del Cp della lignina, ultimo elemento della biomassa a degradarsi ad alte T e pertanto unica sostanza alla quale è possibile attribuire a ragione proprietà termiche in simili condizioni.

Fissati i primi 5 coefficienti dalla conoscenza del Cp, per il calcolo di a₆ è stato invece necessario procedere in altro modo:

- sono stati ricavati dallo schema cinetico di Ranzi i valori di delta H di reazione (DH_r) per le 24 reazioni previste;
- partendo dalla reazione 18 (G{CO₂} -> CO₂), conoscendo il delta H di formazione (DH_f) della CO₂ si è ricavato il DH_f della specie del metaplasto G{CO₂} dalla relazione

$$\Delta H_{f_N} = \frac{\Delta H_R - \sum_{i=1}^{N-1} \Delta H_{f_i} \cdot \nu_i}{\nu_N}$$

dove con N-1 si indicano tutte le specie coinvolte nella reazione tranne quella per cui si sta ricercando il valore di DH di formazione, che viene invece indicata con N;

- noto il DH_f si è proceduto al calcolo di a₆ dalla relazione inversa

$$a_6 = \frac{DH_f}{R} - \left(a_1 \cdot T + \frac{a_2}{2} \cdot T^2 + \frac{a_3}{3} \cdot T^3 + \frac{a_4}{4} \cdot T^4 + \frac{a_5}{5} \cdot T^5 \right)$$

dove con T si indica la temperatura alla quale è stata valutata la reazione 18, ossia 700 K (dato di input ricavato dalla formulazione dello schema cinetico);

- come nel caso dei coefficienti a_1 - a_5 , si è proceduto quindi alla sostituzione del valore di a_6 all'interno del file thermo.tdc.

La procedura qui descritta è stata ripetuta per ogni singola specie solida, fino ad ottenere i valori di a_1 - a_6 per tutte le 21 specie considerate nello schema cinetico. Nella tabella sottostante è presentato il riepilogo logico completo dello schema seguito per ricavare i vari DHf.

step	reazione:	DH reaz [J/mol]	ricavo:		
1	18	-121600	DHf G{CO2} =	-254200.0	J/mol
2	19	-56200	DHf G{CO} =	-42312.7	J/mol
3	20	203300	DHf G{COH2} =	-290061.2	J/mol
4	21	0	DHf G{H2} =	11751.5	J/mol
5	22	0	DHf G{CH4} =	-56218.3	J/mol
6	23	0	DHf G{CH3OH} =	-177268.0	J/mol
7	24	0	DHf G{C2H4} =	77247.0	J/mol
8	3	100900	DHf CELLA =	-836984.0	J/mol
9	1	0	DHf CELL =	-836984.0	J/mol
10	8	77600	DHf HCE1 =	-629298.0	J/mol
11	4	-268000	DHf CHAR =	5533.5	J/mol
12	15	142600	DHf LIG =	-472423.0	J/mol
13	13	-130000	DHf LIGCC =	-460190.5	J/mol
14	10	-43000	DHf LIGC =	-586974.8	J/mol
15	14	-109400	DHf LIGOH =	-1075720.1	J/mol
16	12	108600	DHf LIGO =	-1560120.1	J/mol
17	11	128300	DHf LIGH =	-1303671.6	J/mol
18	9	50200	DHf HCE2 =	-758544.5	J/mol
19	5	-20900	DHf HCE =	-673021.2	J/mol

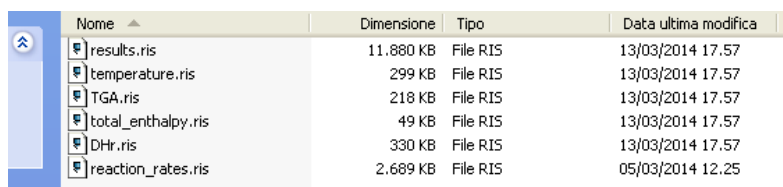
Tabella 14: schema calcolo DHf specie solide

Il coefficiente a_7 , utilizzato unicamente per il calcolo dell'entropia, non risultava di interesse per i nostri scopi e non è stato dunque calcolato.

Effetto di estrema importanza derivato da questa elaborazione è che i C_p delle specie che costituiscono il sistema risultano *variabili* con la temperatura. Dal momento che i delta H di reazione sono tuttavia calcolati a partire dalle entalpie di formazione delle diverse specie coinvolte, risulta evidente come anche i valori di tali parametri divengano *variabili* con la temperatura. A differenza dello schema cinetico di Ranzi, dunque, all'interno di BioSMOKE i calori di reazione sono *variabili* e non imposti.

5.9 Gestione output su file

Il codice BioSMOKE prevede una serie di funzioni per la scrittura di dati su file. Tale funzionalità risulta di estremo interesse, dal momento che attraverso l'output è possibile manipolare ed interpretare i dati generati dal modello.



Nome	Dimensione	Tipo	Data ultima modifica
results.ris	11.880 KB	File RIS	13/03/2014 17.57
temperature.ris	299 KB	File RIS	13/03/2014 17.57
TGA.ris	218 KB	File RIS	13/03/2014 17.57
total_enthalpy.ris	49 KB	File RIS	13/03/2014 17.57
DHr.ris	330 KB	File RIS	13/03/2014 17.57
reaction_rates.ris	2.689 KB	File RIS	05/03/2014 12.25

Figura 70: output da BioSMOKE

In Figura 70 sono illustrati alcuni dei file prodotti dal codice in fase di lavoro, tra cui spiccano quelli relativi alle condizioni di temperatura (*temperature.ris*), all'analisi termogravimetrica (*TGA.ris*) ed al controllo dell'entalpia totale del sistema (*total_enthalpy.ris*). Ogni file contiene le relative indicazioni per ogni istante del processo, dal tempo iniziale a quello finale. Dopo aver prodotto i file .ris è possibile procedere in due modi per passare alla successiva analisi:

- visualizzazione immediata tramite software di supporto grafico;
- caricamento file in ambiente Microsoft Excel.

Nel primo caso i file di output prodotti da BioSMOKE vengono utilizzati da un apposito software per generare i relativi grafici eseguendo istruzioni da riga di comando (vedi Figura 71).

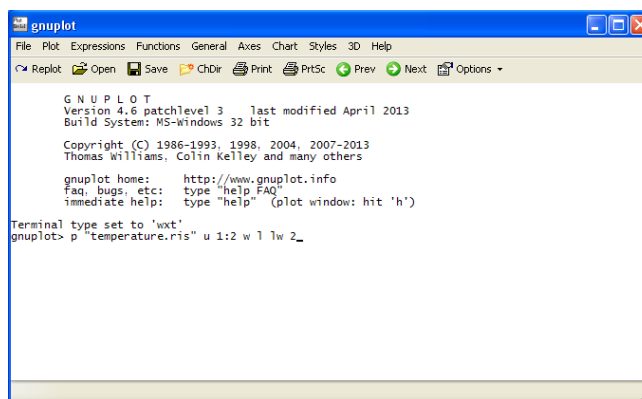


Figura 71: esempio di finestra del programma GNUPLOT

Per questo scopo si è scelto di utilizzare il software GNUPLOT, tool molto potente che consente di visualizzare in modo immediato i risultati ottenuti su curve 2-D o superfici 3-D (Figura 72 e Figura 73).

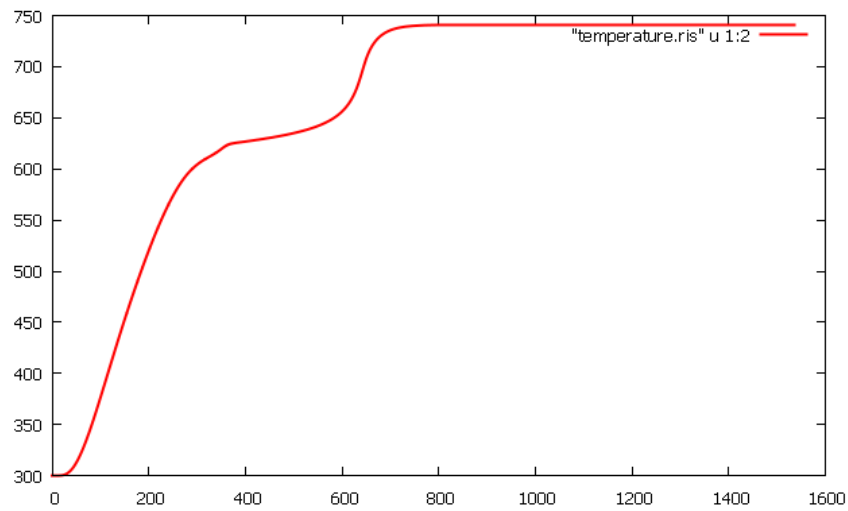


Figura 72: plot 2-D

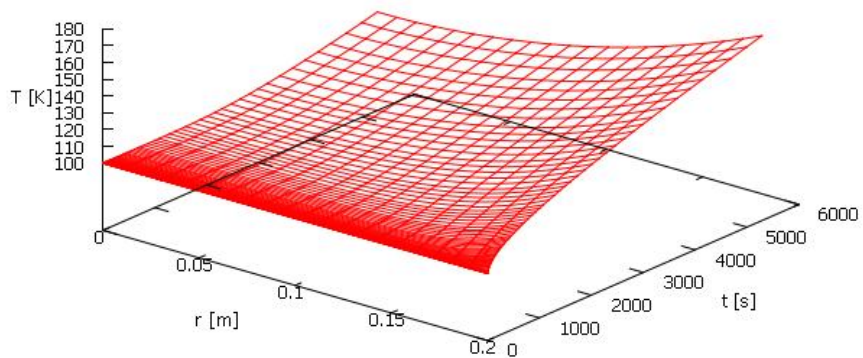


Figura 73: plot 3-D

Un'elaborazione dati di questo tipo risulta molto interessante soprattutto per effettuare analisi immediate e confronti tra output diversi (Figura 74), ma diventa piuttosto scomoda se l'intenzione è quella di salvare i grafici ottenuti per utilizzarli in un secondo momento o di maneggiare direttamente i dati ottenuti dal codice.

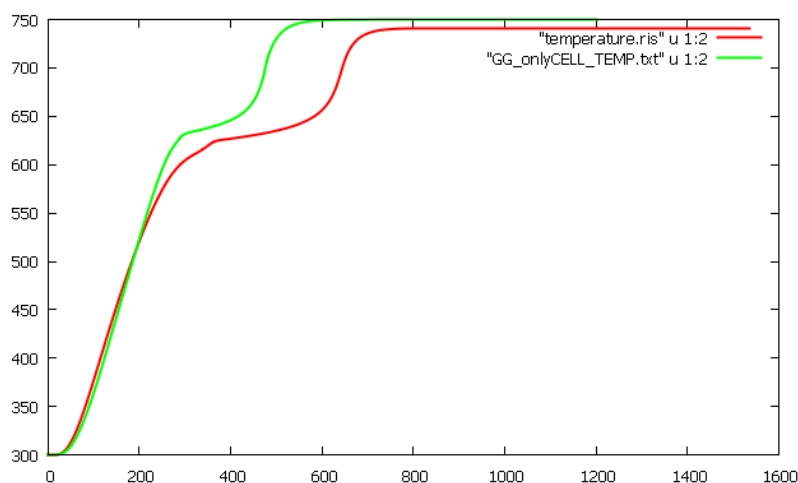


Figura 74: esempio confronto dati su stesso grafico

Per elaborazioni successive o più approfondite dei risultati contenuti nei file .ris si utilizza dunque la seconda modalità presentata, ossia l'importazione dei file in ambiente di lavoro Microsoft Excel.

Strumento estremamente utilizzato per l'elaborazione di dati, Excel permette all'utente di importare file di testo in molteplici formati. A differenza del caso precedente, dunque, i dati non vengono soltanto letti ma copiati fisicamente all'interno del foglio di calcolo (vedi Figura 75)

	A	B
1	time [s]	raggio [m]
2	1.00E-04	1.12E-02
3	2.00E-04	1.12E-02
4	3.00E-04	1.12E-02
5	1.52E-02	1.12E-02
6	3.01E-02	1.12E-02
7	4.50E-02	1.12E-02
8	6.00E-02	1.12E-02
9	1.27E-01	1.12E-02
10	1.94E-01	1.12E-02

Figura 75: tabella dati importata in ambiente Excel

In questo modo è possibile procedere alla loro successiva manipolazione per mezzo di tutte le funzionalità rese disponibili dal software, come ad esempio la realizzazione di grafici con aggiunta di linee di tendenza, la formattazione condizionale delle celle (vedi Figura 76), la possibilità di effettuare analisi statistiche sugli output prodotti ecc...

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			CELL	CELLA	HCE	HCE1	HCE2	LIGC	LIGCC
56		0.261	-1.52E-14	7.53E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
57		0.261	-1.52E-14	7.53E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
58		0.261	-1.52E-14	7.53E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
59		0.261	-1.52E-14	7.55E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
60		0.261	-1.63E-14	8.36E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
61									
62		0.328	-1.52E-14	7.53E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
63		0.328	-1.52E-14	7.53E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
64		0.328	-1.52E-14	7.53E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
65		0.328	-1.52E-14	7.56E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
66		0.328	-1.70E-14	8.84E-19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Figura 76: esempio di formattazione condizionale

In Figura 76 è riportato un esempio di formattazione condizionale nel quale si è utilizzato la colorazione delle celle per evidenziare i fenomeni di consumo/produzione delle diverse specie chimiche. Nello specifico, trattandosi di pirolisi di cellulosa, si osserva che i valori ad essa relativi (colonna C) sono negativi, dunque evidenziati in rosso, mentre invece la colonna della specie “cellulosa attivata”, riferendosi ad un composto derivato dalla scomparsa del precedente, contiene valori positivi, evidenziati in verde.

6 BioSMOKE: risultati ottenuti

In questo capitolo sono analizzati i risultati ottenuti dalle simulazioni eseguite con il programma BioSMOKE. L'analisi prevede una prima fase di validazione del codice, eseguita attraverso il confronto con dati disponibili in letteratura, a cui fa seguito una seconda nella quale sono messi in risalto diversi aspetti del processo, inclusa la *sensitività* dei risultati nei confronti di determinati parametri operativi.

Nella prima parte delle sessioni di test sono state effettuate per prima cosa simulazioni termogravimetriche per particelle aventi diverse composizioni, con lo scopo di testare innanzitutto la validità della schematizzazione cinetica in assenza di fenomeni di trasporto. L'influenza di tale componente non è infatti contemplata all'interno delle simulazioni del tipo TGA, dal momento che gli output prodotti per questa serie di prove non prendono in considerazione la fase gas ma soltanto il residuo solido, la cui evoluzione non dipende appunto dalle problematiche relative ai fenomeni di trasporto interni ma unicamente dalla reattività del sistema.

L'analisi ha preso in considerazione particelle aventi diverse composizioni, variabili a seconda dei dati di confronto disponibili in letteratura. L'ambiente gassoso all'interno del quale sono state svolte le simulazioni è stato modellato come totalmente inerte, ossia composto unicamente da N₂. Come caso iniziale è stato scelto di testare BioSMOKE nella simulazione della pirolisi di una particella di cellulosa.

6.1 Test pirolisi cellulosa

Vengono qui presentati gli output relativi alla degradazione termica della cellulosa generati dal codice, che in generale saranno rappresentati da linee continue, con i dati sperimentali ricavati da [31] e [32].

Il campione è composto per intero da cellulosa, CELL nel file di input, e viene sottoposto a 4 diversi test contraddistinti da diverse velocità di riscaldamento, ossia 1, 10, 100 e 1000 K/min. La temperatura iniziale è per tutti e 4 i casi di 200 °C, mentre quella finale è variabile per ogni singolo test. Nei grafici seguenti viene rappresentato l'andamento della massa, normalizzata ad 1, al variare della temperatura in °C.

6.1.1 CASO 1: 1 K/MIN

Come si osserva dal Grafico 5 il modello riesce a cogliere con ottima approssimazione l'andamento generale del processo. Nella parte iniziale la linea continua ricalca quasi esattamente i valori sperimentali, indicati come triangoli, mentre nella seconda le due serie divergono leggermente. È interessante notare come BioSMOKE riesca a cogliere con notevole precisione il punto in cui si registra l'inizio del processo, ossia poco dopo i 250 °C, laddove invece per temperature inferiori la perdita in massa risulta praticamente assente. Nella parte finale, invece, il modello sembra sovrastimare leggermente la produzione di residuo solido, con differenze tuttavia più che accettabili. Data l'incertezza intrinseca che affligge i rilevamenti sul campione reale è possibile affermare in definitiva che per queste condizioni operative il modello rappresenta ottimamente il processo di degradazione termica della cellulosa.

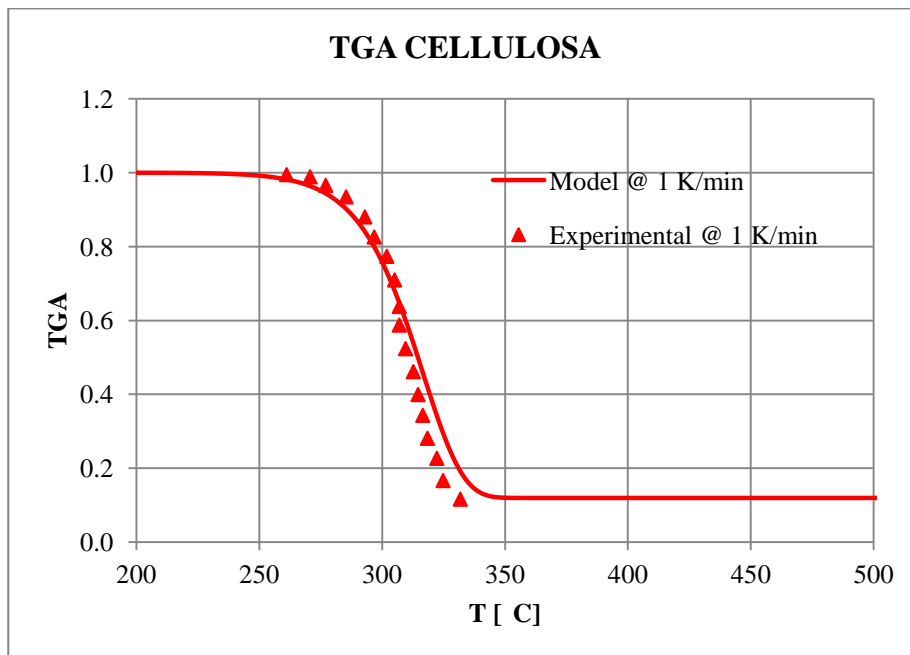


Grafico 5: TGA cellulosa @ 1 K/min

6.1.2 CASO 2: 10 K/MIN

Nel secondo test è stata aumentata la velocità di riscaldamento, portandola ad un valore di 10 K/min. Il modello ha mostrato anche in questo caso di rispondere in modo più che positivo, presentando un ottimo accordo nella prima metà della conversione e discostandosi dai punti sperimentali in modo leggermente più marcato soltanto nell'ultima fase, oltre i 350 °C. Anche in questa prova il residuo solido risulta leggermente sovrastimato, fornendo un valore del 7.83 % rispetto al 7.17 % ricavato da dati sperimentali, ed anche in questo caso l'inizio del processo avviene praticamente in corrispondenza della stessa temperatura, intorno ai 300 °C.

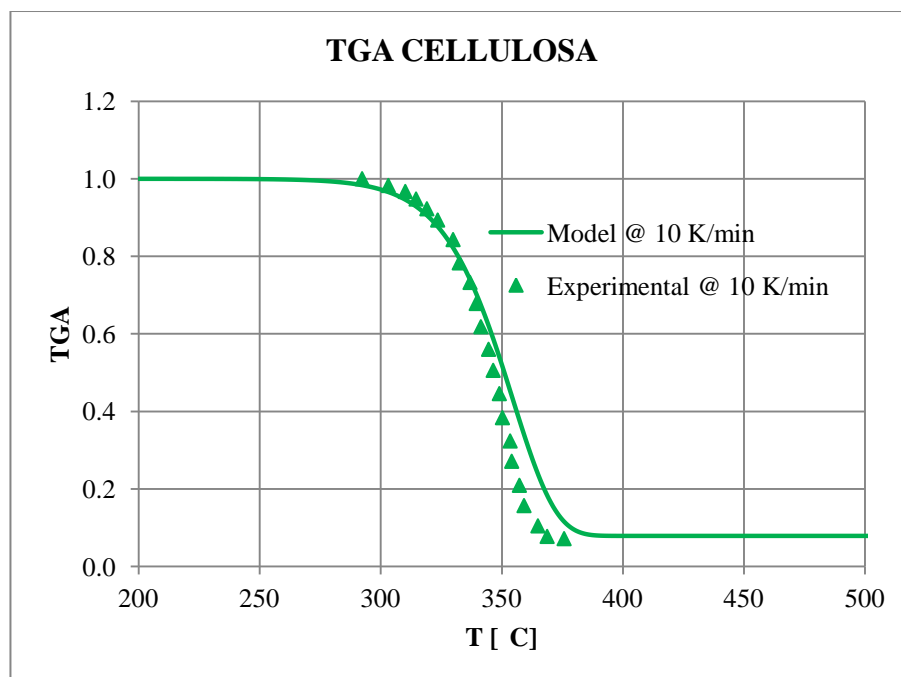


Grafico 6: TGA cellulosa @ 10 K/min

6.1.3 CASO 3: 100 K/MIN

Aumentando ulteriormente la velocità di riscaldamento si cominciano a notare differenze leggermente più marcate tra le diverse serie di dati. In particolare, la curva individuata dal modello si trova durante quasi l'intero processo al di sopra dei dati sperimentali, mostrando come una reattività meno intensa del sistema. In questo caso la risposta di BioSMOKE alla sollecitazione appare pertanto in lieve ritardo, anche se l'andamento complessivo rimane comunque più che allineato a quello rilevato sul campione reale. A differenza dei casi precedenti, durante questo test si è registrata una sottostima del residuo solido finale, con un valore calcolato del 5.76 % contro un dato sperimentale di 8.53 %.

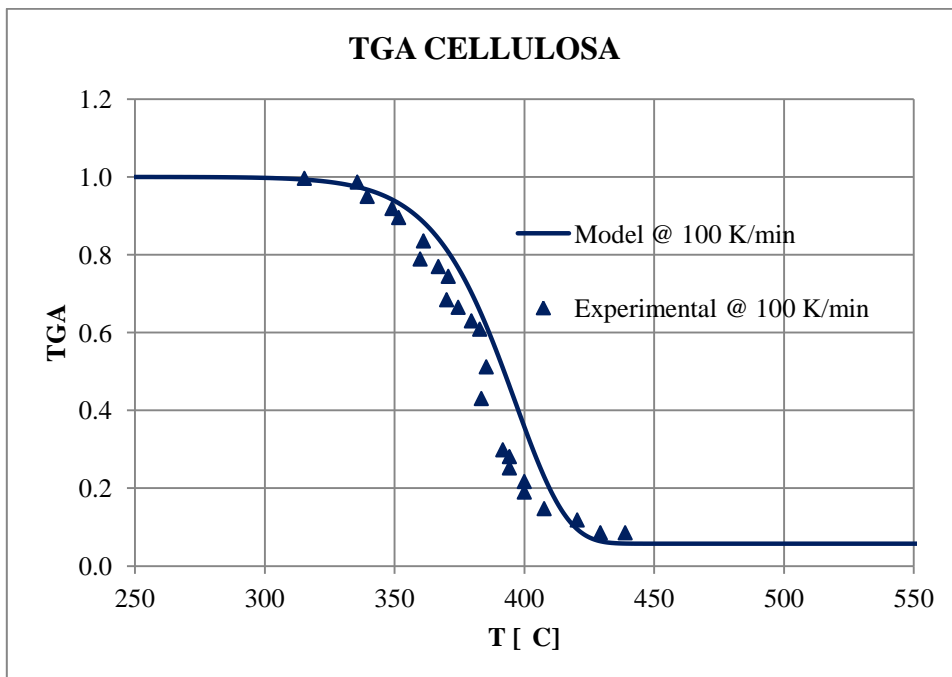


Grafico 7: TGA cellulosa @ 100 K/min

6.1.4 CASO 4: 1000 K/MIN

Nell'ultimo caso, in condizioni di stress termico piuttosto intense, il modello continua a garantire un andamento più che convincente. Rispetto al caso 3 si registra un maggiore accordo con la realtà sperimentale fino a circa 450 °C, mentre nell'ultima fase stavolta si verifica esattamente l'opposto, con una reattività registrata inferiore rispetto a quella calcolata. Il residuo solido risulta sottostimato anche per questo test, stavolta però con una differenza più marcata: 4.97 % contro 8.91 %. Nel fare le opportune considerazioni sull'accordo o meno dei valori calcolati con quelli sperimentali occorre comunque tenere conto delle incertezze legate all'attività di misura, che pur se effettuata con le maggiori accortezze del caso può non essere del tutto esente da pecche.

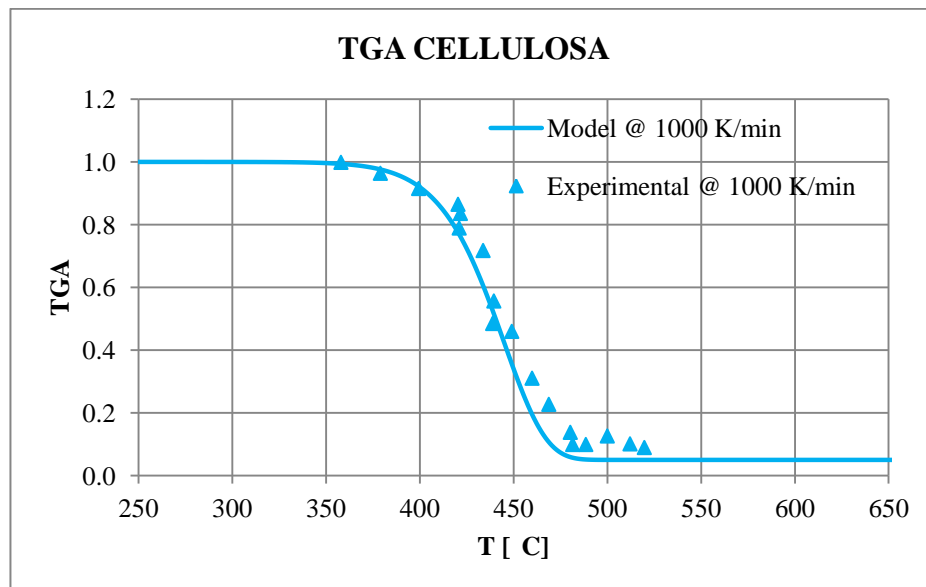


Grafico 8: TGA cellulosa @ 1000 K/min

In generale, dunque, le prove su campioni di cellulosa hanno mostrato come le basi cinetiche di BioSMOKE [1] siano in grado di riprodurre con ottima approssimazione la realtà effettiva dei fenomeni di degradazione di questo componente.

6.2 Test pirolisi emicellulosa

La fase successiva del processo di test ha previsto di effettuare un'analisi del tutto simile alla precedente utilizzando però una particella composta da emicellulosa (94.55 % in massa) ed umidità (5.45 % in massa), HCE ed ACQUA nel file di input. Come nel caso della cellulosa, anche per questa fase sono state previste due diverse prove a velocità di riscaldamento diverse.

6.2.1 CASO 1: 5 K/MIN.

La prima prova prevede una velocità di riscaldamento di 5 K/min, sempre in condizioni di atmosfera inerte. L'andamento complessivo della perdita di massa è rappresentato in modo corretto anche per questo componente, nonostante oltre i 280 °C circa le differenze siano più marcate rispetto al caso di sola cellulosa. Il modello riesce comunque a cogliere in modo corretto le tre diverse fasi del processo:

- $T < 200$ °C: la reattività del sistema è in pratica nulla, la perdita in massa quasi del tutto assente. Le cinetiche di processo alle basse temperature non sono infatti abbastanza attive per modificare in modo sostanziale la composizione del solido, ed inoltre l'umidità presente contribuisce ad assorbire parte del calore in ingresso.
- 200 °C $< T < 300$ °C: come mostrato dallo schema cinetico nel relativo capitolo, in questa fase si attivano le reazioni di depolimerizzazione dell'emicellulosa, che formano gas, tar e specie intrappolate nel metaplasto. La perdita di massa in questo caso è molto marcata, ed il processo evolve in modo sostanziale.
- $T > 350$ °C: l'ultima fase della conversione vede un calo nella velocità di perdita di massa, rappresentato nello schema dal rilascio delle specie del metaplasto in fase gas. Sia il modello che i dati sperimentali rilevano correttamente questo fenomeno, corrispondente nello schema cinetico alle reazioni 18 – 24.

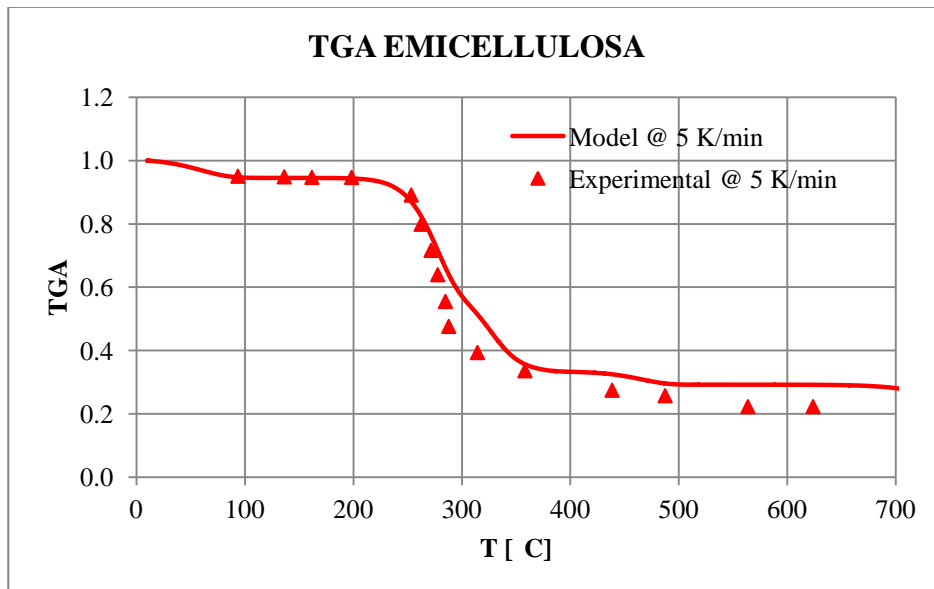


Grafico 9: TGA emicellulosa @ 5 K/min

6.2.2 CASO 2: 20 K/MIN

Anche in condizioni termiche più severe BioSMOKE genera un profilo termogravimetrico estremamente in linea con la realtà sperimentale, ed anche in questo caso le 3 fasi della degradazione sono correttamente riprodotte e ben individuabili. In questo test anzi il profilo sembra ricalcare in modo più fedele i dati sperimentali fino a circa 320-330 °C, circa 40-50 °C in più rispetto al caso precedente. Il residuo solido, come nel caso 1, risulta anche qui sovrastimato: 29.8 % contro un 22.5 % misurato.

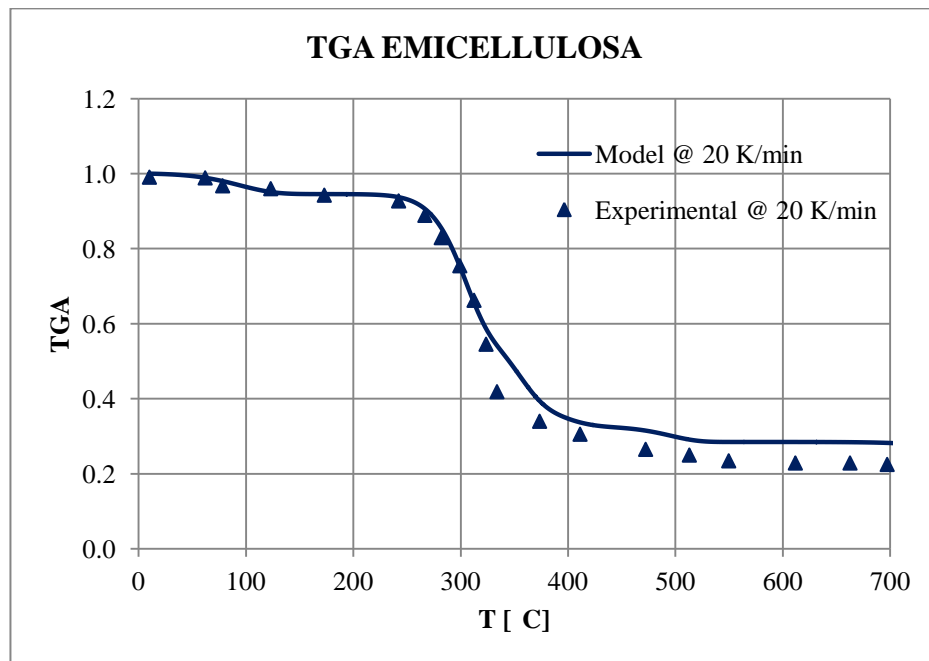


Grafico 10: TGA emicellulosa @ 20 K/min

Dopo aver testato BioSMOKE con particelle dalla composizione semplice si è passati a test su materiali costituiti da un numero maggiore di componenti primari. Di seguito è riportata l'analisi termogravimetrica per una sfera avente la composizione di un guscio di mandorla, come riportato in [33].

6.3 Analisi complessa: guscio mandorla

A differenza dei 2 casi precedenti, per questo test di è scelto di procedere con un'unica velocità di riscaldamento, pari a 2 K/min. Come accennato, la composizione di questo campione include la presenza di 5 specie differenti, come illustrato nella Tabella 15.

COMPOSIZIONE:	
CELL	0.3724
HCE	0.2023
LIGC	0.0552
LIGH	0.2865
LIGO	0.0836
somma	1

Tabella 15: composizione guscio mandorla

Si noti in questo caso la compresenza dei 3 tipi di lignina diversi, come illustrato nel relativo paragrafo introduttivo, oltre che delle già considerate cellulosa ed emicellulosa.

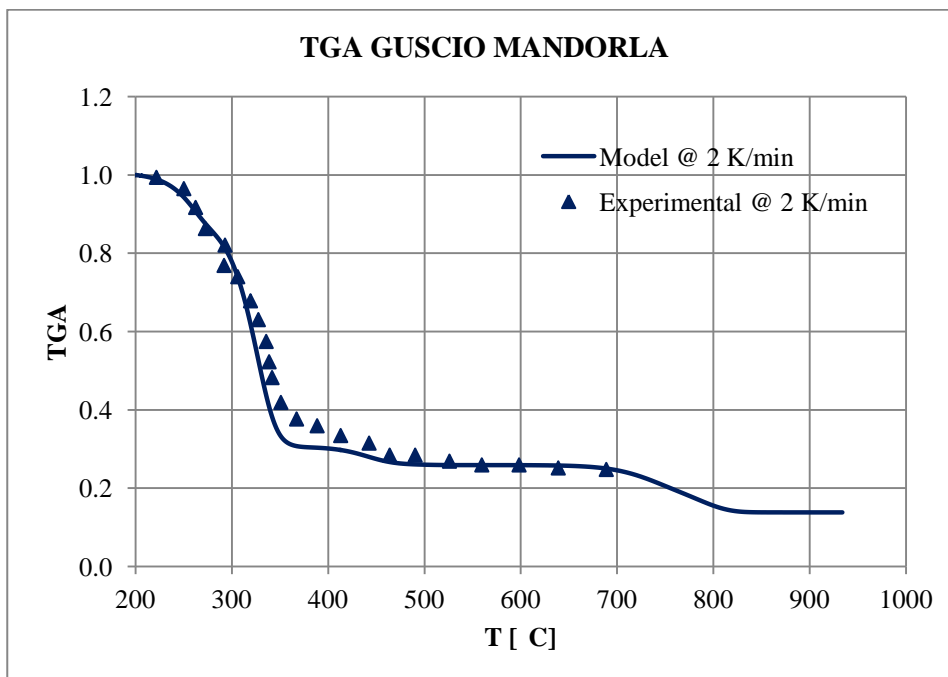


Grafico 11: TGA guscio mandorla @ 2 K/min

Nonostante si sia passati a considerare una composizione complessa, anche in questo caso il modello sembra riprodurre ottimamente l'andamento registrato sperimentalmente. La sovrapposizione delle curve risulta molto buona sia nella prima che nell'ultima parte del processo, mentre nella fase centrale appare un leggero scostamento tra le due serie di dati. L'accordo sul residuo solido è stavolta molto buono, dal momento che a 700 °C circa vale 24.5 % per il modello e 24.8 % per i rilevamenti sperimentali. I dati disponibili in letteratura purtroppo si fermano a 700 °C, dunque per temperature superiori non è stato possibile effettuare ulteriori confronti. L'andamento complessivo della curva mostra anche in questo una chiara suddivisione in zone differenti:

- $T < 350$ °C: la perdita di massa è qui molto marcata, il processo procede rapidamente e la devolatilizzazione modifica in modo sensibile la struttura della particella. In questa fase, la cellulosa è il componente che partecipa in modo più attivo al processo.
- 350 °C $< T < 700$ °C: come nel caso della sola emicellulosa, in questa fase la perdita di massa procede ad una velocità ridotta. Visto che tale componente è responsabile di circa il 20 % della massa complessiva del campione, infatti, è proprio ad esso che viene attribuito l'andamento all'interno di questa zona.
- $T > 700$ °C: ultimo componente rimasto, oltre i 700 °C si completa infine anche la degradazione termica della lignina. È questione generalmente accettata, infatti, che sia proprio la lignina l'ultimo componente a rimanere integro durante i processi di pirolisi, dunque alle alte temperatura si tende ad attribuire ad essa il comportamento globale del sistema.

Il residuo solido calcolato vale in questo caso il 13.8 % della massa totale iniziale, dato che tuttavia non può essere confrontato con quello reale vista la mancanza di rilevamenti oltre una certa temperatura.

In conclusione, l'accordo rilevato tra i dati sperimentali ed i risultati forniti da BioSMOKE in condizioni di particella "thermally thin", ossia isoterma, risulta più che soddisfacente. Il codice riesce infatti a cogliere in modo corretto le diverse fasi del processo e simula correttamente la perdita di massa nel tempo per ognuna di esse. La fase successiva del test ha previsto invece di lavorare in condizioni di particella non isoterma, o "thermally thick" come indicato in letteratura, e di confrontare i profili di temperatura ottenuti con quelli rilevati sperimentalmente.

6.4 Particella non isoterma: profilo termico interno

A parità di condizioni operative, se le dimensioni della particella aumentano oltre un certo limite non è più possibile parlare di solido isoterma. In simili condizioni, oltre agli aspetti prettamente cinetici entrano in gioco anche fenomeni di scambio termico e di diffusione interna. Scopo dell'analisi dei profili di temperatura è proprio quello di verificare la validità del codice nel gestire flussi termici intraparticolari, che incidendo sul valore di temperatura locale modificano in modo sostanziale l'andamento del processo.

Nello specifico, facendo riferimento alla Figura 44, per questo genere di simulazioni ci si trova ad operare nella parte destra del grafico, dove il numero di Biot è superiore all'unità ed i fenomeni conduttivi assumono importanza sempre crescente. Nelle seguenti prove si farà riferimento ai dati sperimentali raccolti dalla Cornell University, che si basano su campioni di biomassa legnosa aventi la composizione indicata in Tabella 16:

COMPOSIZIONE LEGNO [base massiva]	
ASH	0.008
CELL	0.47
HCE	0.255
LIGC	0.035
LIGH	0.16
LIGO	0.072

Tabella 16: composizione biomassa riferimento

L'apparato sperimentale utilizzato per la raccolta dati si basa sostanzialmente su di un reattore all'interno del quale lo scambio termico avviene tramite convezione forzata, grazie ad un flusso di azoto (280 Nl/min) turbolento che allo stesso tempo riscalda il solido e diluisce i prodotti di pirolisi. I campioni utilizzati sono sfere di legno aventi un diametro di 1 pollice, ossia 2.54 cm.

Per questa fase del test sono state eseguite 3 diverse simulazioni, ognuna delle quali corrisponde ad una diversa temperatura esterna. Nello specifico, le 3 temperature ambiente alle quali ci si riferirà valgono rispettivamente 450, 550 e 660 °C.

6.4.1 CASO 1: TEMPERATURA ESTERNA DI 450 °C

La prima analisi riguarda condizioni di temperatura non troppo severe, con il massimo registrato intorno ai 500 °C. Il confronto tra modello e dati sperimentali è ottimo: nella prima parte sia il valore assoluto che l'andamento generale della curva sono ricalcati quasi perfettamente, mentre intorno ai 250 s si ha un leggero scostamento che si mantiene poi fino al termine della conversione. Nonostante questa differenza l'andamento complessivo rimane tuttavia estremamente simile a quello reale, con la presenza oltretutto sia del plateau a cavallo dei 300 s che del picco intorno ai 400 s. Tali fenomeni sono peraltro rappresentativi di due processi reattivi ben precisi:

- il *plateau* è legato alla devolatilizzazione della cellulosa, ed in particolare alla fase di rilascio del levoglucosano. Tale processo, indicato dalla reazione 3 di Tabella 7, è infatti endotermico per circa 100 kJ/mol e contribuisce dunque ad appiattire il profilo di temperatura, rallentando il trend di crescita che invece era presente fino a quel momento.
- il *picco* intorno ai 400 s è invece collegato alle fasi di decomposizione della lignina e di *charificazione*. La lignina, infatti, è come detto l'ultimo componente a degradarsi alle alte temperature e ad essa si attribuiscono i fenomeni termici nelle fasi avanzate di conversione. Tale fase, come da Tabella 9, risulta globalmente esotermica e contribuisce a far aumentare la temperatura del solido fino a farle raggiungere il valore più elevato, ossia circa 500 °C.

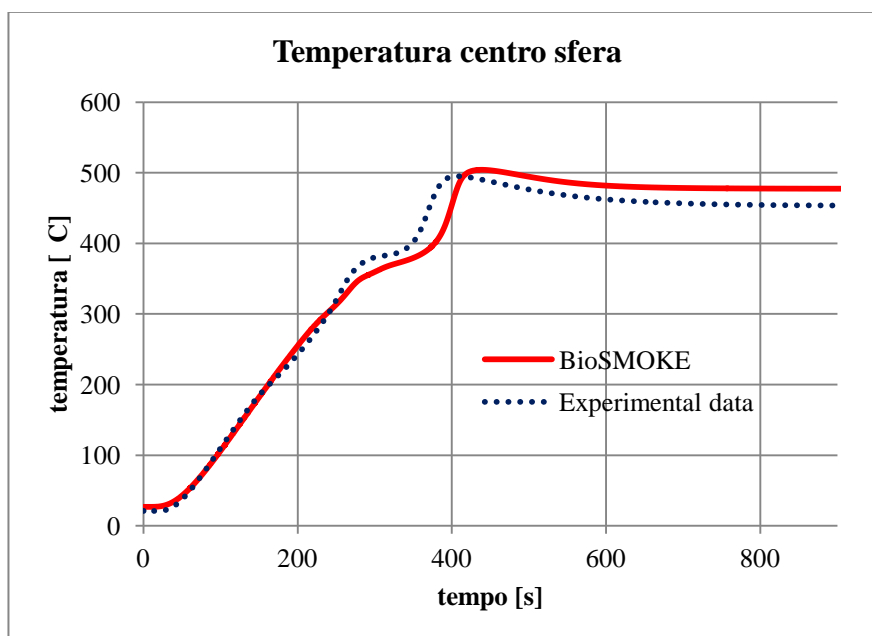


Grafico 12: andamento temperatura nel centro della particella

L'andamento della prima parte del processo, fino a circa 250 s, ricalca esattamente i valori ottenuti sperimentalmente. La pendenza della curva in questa fase dipende fortemente dai valori di conducibilità termica del solido utilizzati, e l'ottima corrispondenza tra le due serie di dati testimonia pertanto la bontà dell'approssimazione utilizzata per rappresentare tale parametro.

Nel complesso, dunque, è possibile affermare che per le condizioni operative presentate BioSMOKE riesce a cogliere con soddisfacente approssimazione gli aspetti termici del processo reale, sia negli andamenti generali che per quanto riguarda i valori assoluti delle grandezze in gioco.

6.4.2 CASO 2: TEMPERATURA ESTERNA DI 550 °C

Le differenze tra profilo misurato e calcolato risultano in questo caso più marcate rispetto al caso precedente (Grafico 13).

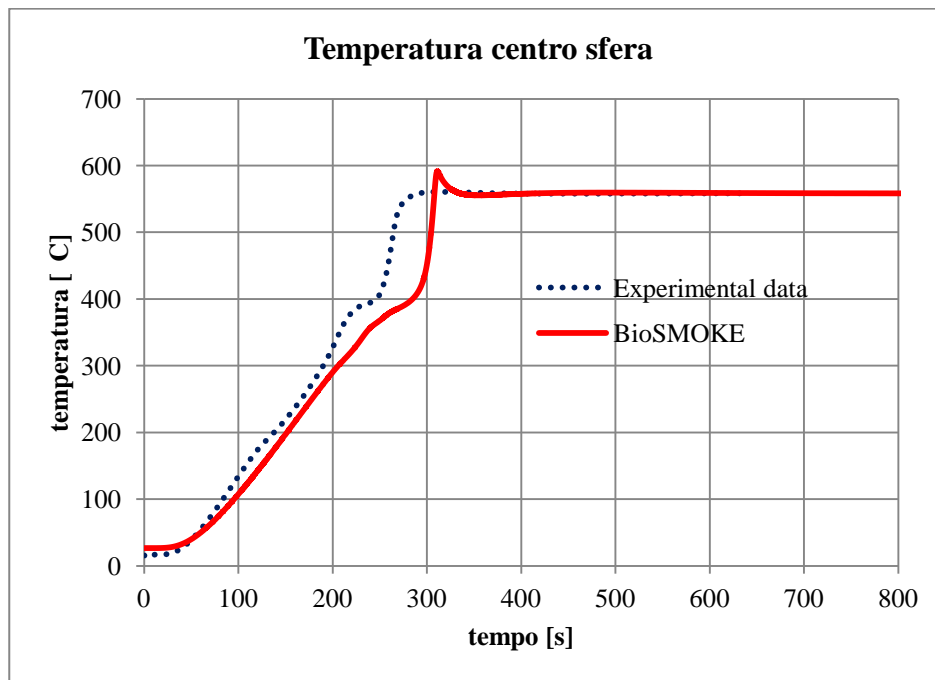


Grafico 13: andamento della temperatura al centro della particella

In questo caso si hanno leggeri scostamenti anche nella prima fase, che tuttavia date le molteplici cause di incertezza in gioco non risultano particolarmente significativi. Il plateau relativo al rilascio del levoglucosano si registra sempre alla solita temperatura, ossia intorno ai 400 °C, ma risulta meno evidente rispetto al caso 1. Il picco osservato intorno ai 300 s stavolta non è rilevato dall'analisi sperimentale, e la differenza in questo caso è dunque di tipo *sostanziale*, non numerico. Il modello infatti sembra riconoscere un processo, la charificazione, che nella realtà non pare influisca in modo particolare

sull'andamento di temperatura complessivo. In una situazione del genere, la possibile causa di questa differenza può essere tuttavia ricercata con successo nell'influenza delle entalpie di reazione dei processi in atto alle alte temperature. Per questi parametri vale un ragionamento piuttosto delicato: se da una parte appaiono come basi fondamentali per una corretta schematizzazione del processo, influenzando in modo intensivo sulle temperature in gioco e dunque sulla reattività del sistema, dall'altra la loro determinazione *esatta* risulta praticamente impossibile data la complessità intrinseca presente nella loro formulazione. Si consideri, oltretutto, che il discorso relativo ai DH_R è in questo caso complicato ulteriormente dal processo di *lumping* eseguito nella messa a punto dello schema cinetico. In un caso del genere, con un numero così elevato di specie anche fittizie e di reazioni in gioco, una differenza di qualche decina di gradi nel bilancio globale può essere pertanto ricondotta senza eccessive forzature proprio a questa causa. A tale proposito si coglie l'occasione per ricordare che al momento stesso della scrittura del presente testo il codice BioSMOKE è in fase di aggiornamento e miglioramento continui, fase che ha la sua origine proprio nell'analisi di differenze tra serie calcolate e sperimentali come quella appena commentata.

6.4.3 CASO 3: TEMPERATURA ESTERNA DI 660 °C

La situazione è qui molto simile al caso precedente, con un andamento allineato al dato sperimentale in modo soddisfacente solo in alcuni tratti. In questo caso, la fase di rilascio del levoglucosano appare estremamente più evidenziata nelle simulazioni che non nei rilevamenti effettuati sul campione in laboratorio, fenomeno che addirittura causa un cambio netto di pendenza in corrispondenza dei 200 s. A seguito del picco di temperatura, registrato stavolta intorno ai 250 s, si osserva un andamento irregolare del profilo termico, con una rapida diminuzione di temperatura seguita subito dopo da un graduale aumento fino al valore asintotico. Un simile andamento può essere spiegato soltanto analizzando le reazioni in gioco in un tale range di temperatura ed i valori di entalpia di reazione ad esse associati. In particolare, come già visto, oltre un certo livello di temperatura l'unico componente a poter contribuire attivamente alla storia termica del solido è la lignina, e le reazioni a cui poter attribuire tale andamento sono pertanto quelle indicate in Tabella 9. Tra esse si nota una distribuzione abbastanza equa tra reazioni eso- ed endotermiche, con valori di DH_R abbastanza pronunciati. È proprio la presenza di queste reazioni che guida l'andamento del profilo termico del sistema: l'attivazione di una piuttosto che dell'altra può causare un repentino innalzamento della temperatura così come una fase di plateau o addirittura di raffreddamento. Le elevate temperature, più alte rispetto ai 2 casi precedenti, aumentano le velocità di reazione e dunque contribuiscono ad accentuare molto aspetti di questo tipo, rendendo il confronto più difficoltoso.

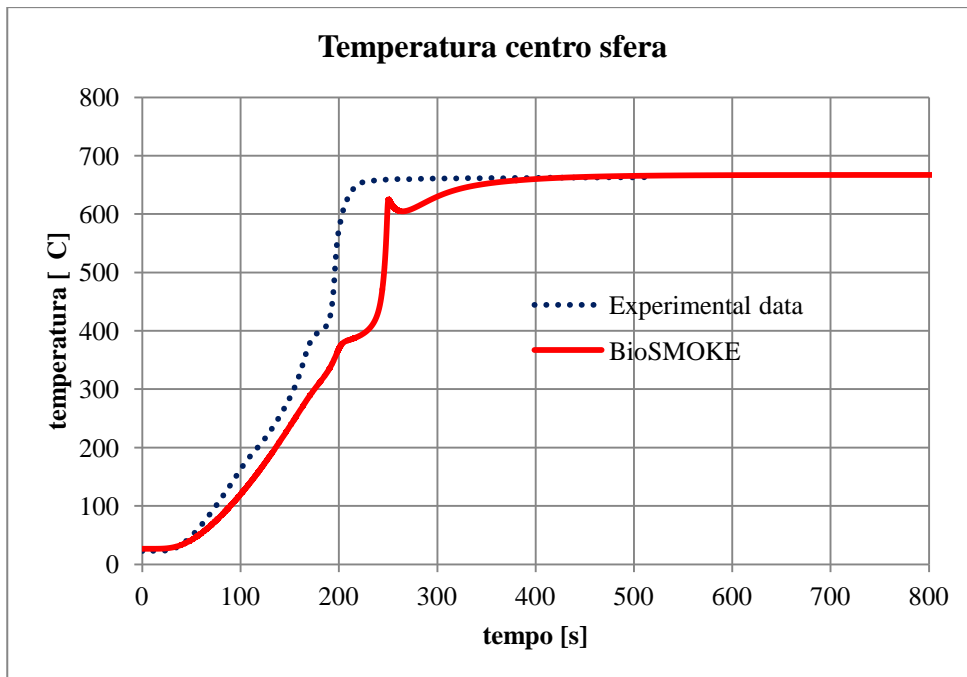


Grafico 14: andamento della temperatura al centro della particella

Tenuto conto di tutte le difficoltà ed incertezze del caso, dunque, dopo la fase sui test termogravimetrici anche quella di confronto per i profili termici nel suo complesso può dirsi più che soddisfacente per il codice BioSMOKE.

6.5 Perdita di volume: modalità uniform e variable

Come anticipato nel paragrafo relativo alla descrizione del codice, BioSMOKE prevede due diverse modalità per mezzo delle quali calcolare la riduzione di volume del solido conseguente alla perdita di massa, ossia i metodi *uniform* e *variable*. Se nel primo caso il sistema vede la propria porosità invariata nel tempo, accompagnando la perdita di massa ad una relativa perdita di volume, nel secondo si assiste in contemporanea ad una variazione sia di volume che di porosità.

Per dare un'idea di come questa distinzione possa incidere sul processo generale, si osservino il Grafico 15 ed il successivo Grafico 16, riferiti per semplicità ad una particella di raggio 1.125 cm suddivisa in 20 gusci e composta unicamente da cellulosa.

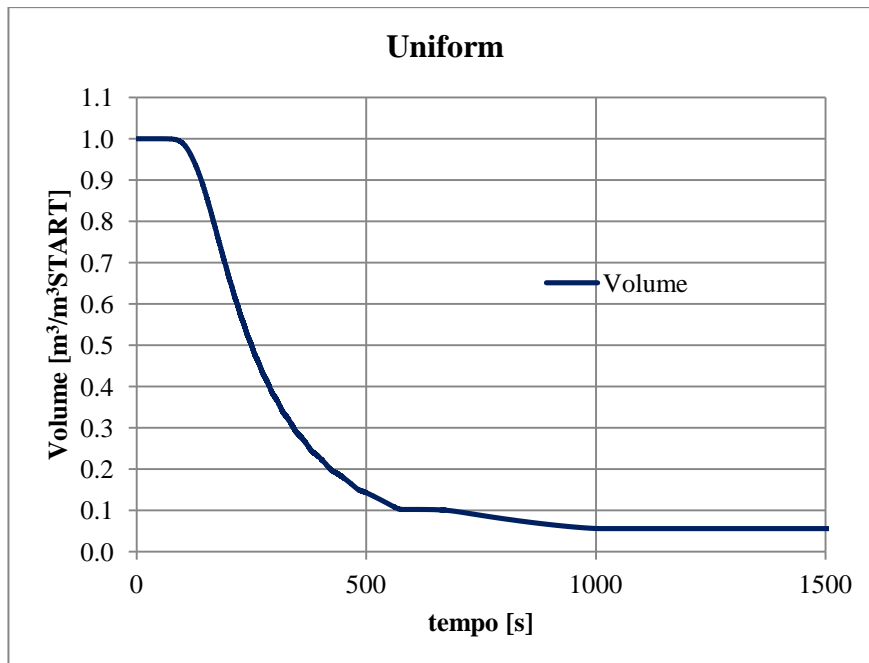


Grafico 15: modello uniform

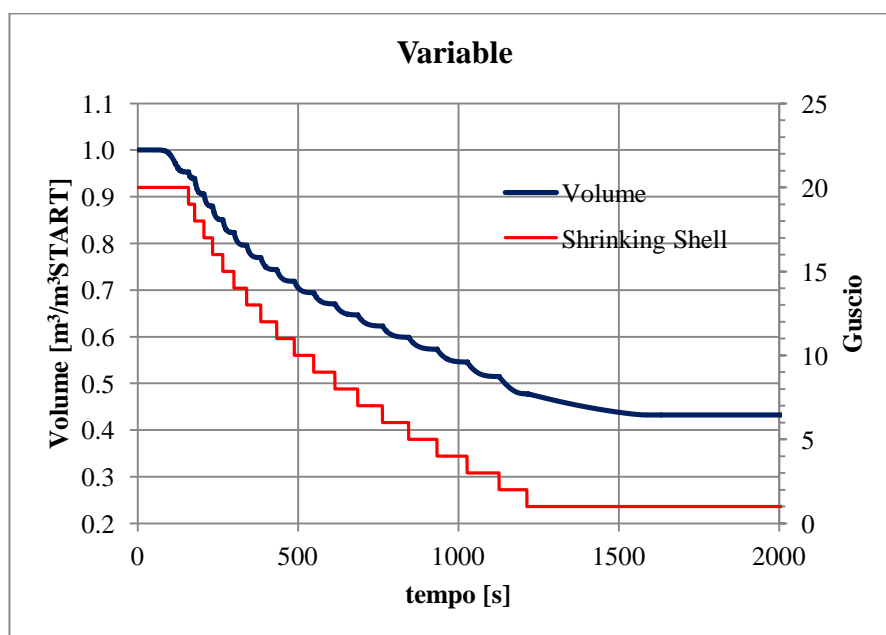


Grafico 16: modello variable

In entrambi i casi è rappresentato in blu l'andamento del volume nel tempo, mentre nel secondo esempio la curva spezzata rossa rappresenta per ogni istante il numero del guscio sferico in cui è attiva la funzione per la perdita di volume.

A tale proposito, per i dettagli relativi al funzionamento della funzione “*variable*” si rimanda alla lettura del relativo paragrafo, *Modello “Variable” ed “Uniform”*. In breve, mentre nel modello *variable* la perdita di volume del sistema viene attribuita ad un settore del solido per volta, partendo dalla superficie della particella per poi procedere verso il centro, nel modello *uniform* la perdita di volume è distribuita in maniera uguale su tutto il solido.

A parità di perdita di massa, dunque, appare evidente come il volume finale, espresso in forma adimensionale come rapporto tra volume e volume iniziale, sia estremamente diverso nei due casi, con un valore inferiore allo 0.1 per il modello *uniform* e superiore a 0.4 nel caso *variable*.

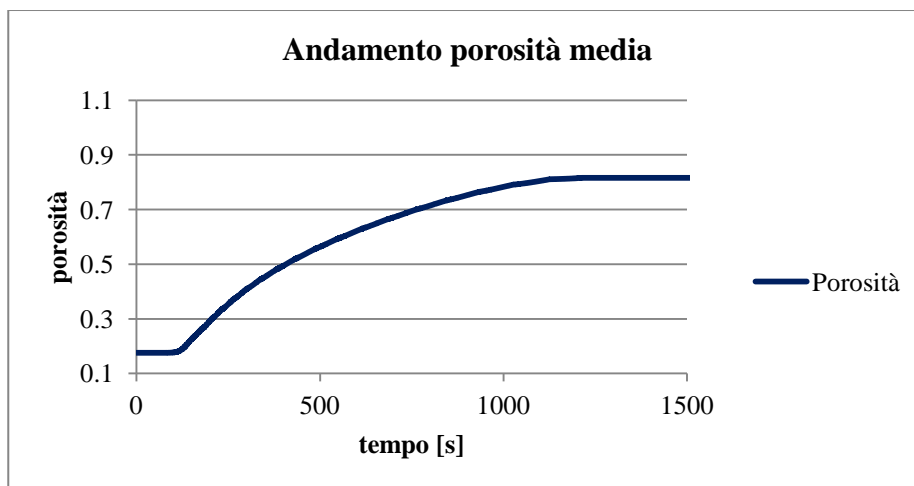


Grafico 17: porosità media all'avanzare della conversione

Al termine del processo, dunque, i due metodi restituiscono particelle aventi caratteristiche del tutto diverse tra loro, pur mantenendo le medesime condizioni iniziali. A parità di massa, una simile disuguaglianza nel volume può essere giustificata solo da un relativo incremento della *porosità* interna del solido, come infatti risulta dal Grafico 17: dal valore iniziale di circa 0.2 si osserva un continuo incremento di tale parametro all'aumentare della conversione, fino a giungere ad un valore finale di circa 0.8, valore ampiamente accettato in letteratura per la caratterizzazione di char di questo tipo. Nel computo dei fenomeni di trasporto interni questa variazione risulta estremamente influente, dal momento che la porosità appare praticamente all'interno di tutti i termini delle equazioni risolutive nei bilanci termico e materiale.

Dal Grafico 16 appare in modo evidente anche la natura discontinua del modello *variable*, evidenziata dall'andamento “a singhiozzi” della curva relativa alla variazione di volume. Dal momento che la funzione può essere attivata soltanto in un guscio per volta, infatti, la variazione di volume procede inevitabilmente in modo discontinuo.

Per quanto riguarda questa modalità di aggiornamento del volume, tuttavia, è necessario precisare come in realtà sia estremamente influenzata dai parametri chiave utilizzati per il suo funzionamento. In particolare, due sono i valori soglia da tenere sotto controllo:

- la velocità di formazione del char R_{LIM} ;
- il valore di conversione locale X_{LIM} .

Per come è strutturata, infatti, la funzione fa avanzare il processo soltanto se la reattività del solido per quel determinato settore sferico è praticamente esaurita e se all'interno di esso è stato raggiunto un determinato livello di conversione. In questo caso la difficoltà risiede principalmente nell'assenza totale di dati sperimentali a cui fare riferimento, lasciando la scelta di tali parametri limite del tutto in capo all'utente. Il problema in questo caso diventa quindi trovare un valore "abbastanza piccolo" per la velocità di formazione del char, individuata come specie-chiave dello stato del processo, ma parlare di valori piccoli o grandi in un'analisi del genere è questione tutt'altro che banale. Per il calcolatore, infatti, esiste un range estremamente elevato di velocità di reazione che può essere considerato "abbastanza piccolo" da un utente, si può passare infatti con estrema facilità da valori dell'ordine di grandezza di 10^{-5} fino a valori di 10^{-20} . Laddove tuttavia entrambi questi valori rappresentino un numero molto piccolo per la sensibilità umana, la scelta di uno piuttosto che dell'altro all'interno di un metodo numerico come questo può comportare l'attivazione o meno della funzione, e da qui una rappresentazione più o meno corretta del fenomeno di perdita di massa. Si è scelto dunque un valore-soglia di velocità di formazione intermedio, dell'ordine di 10^{-3} kmol/m³/s, che è stato selezionato osservando l'andamento della *derivata* della velocità di reazione.

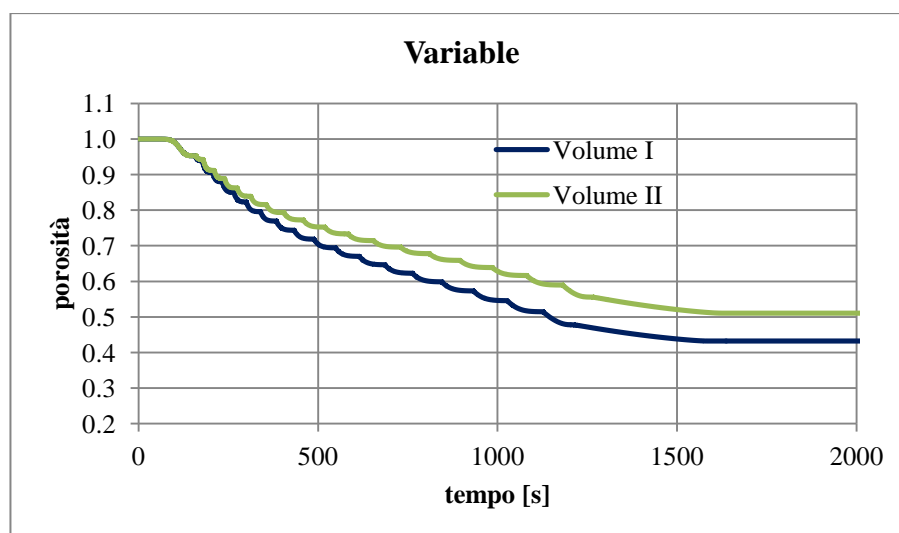


Grafico 18: modello variable con diverse soglie per la velocità di reazione

All'atto pratico, per R_{LIM} si è scelto cioè un valore corrispondente a quello assunto da R nel momento in cui la derivata della velocità di formazione del char nel tempo assumesse un profilo praticamente piatto, sintomo di una reattività del sistema in fase di esaurimento.

Nel Grafico 18 è riportato un esempio di *sensibilità* al valore soglia per la velocità di formazione del char, che passa da un valore di 10^{-3} per la curva "Volume I" ad un valore di $0.5 \cdot 10^{-3}$ per la curva "Volume II". La differenza tra i due casi è piuttosto evidente, e seppure l'andamento rimanga simile i valori assoluti di porosità raggiunti differiscono in modo sostanziale, a testimonianza dell'estrema delicatezza della scelta di tale parametro.

Per quanto riguarda il limite legato alla conversione X_{LIM} è stato fatto un ragionamento del tutto simile: osservando i valori asintotici di conversione raggiunti in ogni singolo settore sferico è stato scelto un valore di soglia da superare leggermente al di sotto di questi, per approssimare il comportamento reale evitando tuttavia di entrare in conflitto con l'aspetto asintotico del processo. Anche in questo caso i problemi nella valutazione non sono trascurabili, dovendo trovare una ragionevole via di mezzo tra un valore troppo distante dalla realtà ed uno troppo vicino ad un limite asintotico, che a livello numerico disturberebbe il corretto funzionamento del processo.

6.6 Analisi di sensitività: porosità iniziale

In questo paragrafo sono mostrati gli output in termini di profilo termico per particelle aventi valori di porosità iniziale differenti. Per semplicità si considera anche in questo caso una particella di sola cellulosa di raggio 1 cm e si attiva la funzione *uniform*, mentre si applica alla temperatura superficiale della sfera un andamento del tipo riportato in Figura 77.

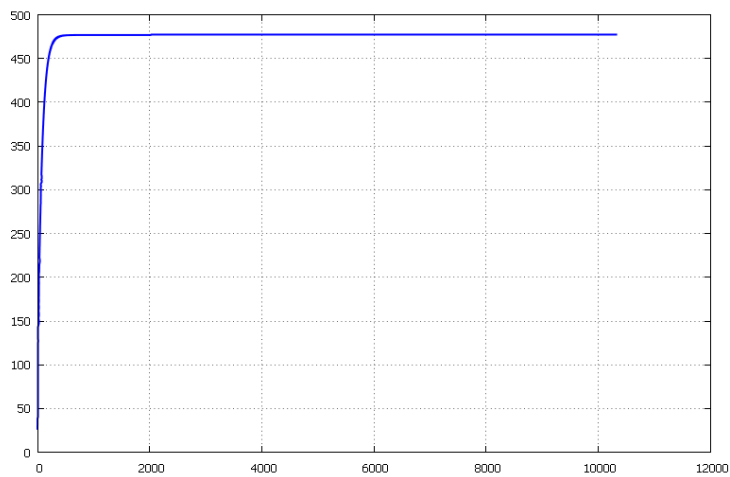


Figura 77: andamento T superficiale

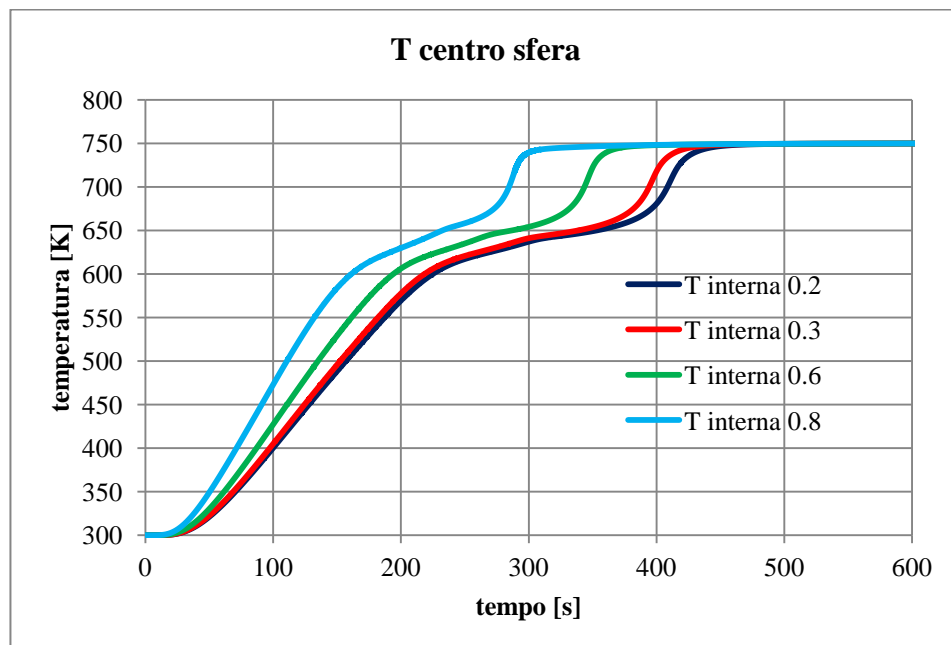


Grafico 19: andamento della T interna al variare della porosità

Nel caso presentato dal Grafico 19 è raffigurato l'andamento della temperatura del guscio centrale, ed appare evidente come un diverso valore di porosità influenzi in modo apprezzabile il profilo termico interno del solido. La divergenza tra le curve appare già piuttosto evidente nelle fasi iniziali del processo, e si osserva come la temperatura aumenti all'aumentare della porosità, o del grado di vuoto, della particella. Tale andamento è giustificato dal fatto che un grado di vuoto maggiore è indice di un'inerzia termica minore del sistema, dunque di perturbazioni termiche più accentuate. In questo caso, ad esempio, la sfera avente un valore di porosità di 0.2 raggiunge la temperatura asintotica intorno ai 450 s, mentre quella con un valore di porosità di 0.8 si trova nelle medesime condizioni più di 100 secondi prima, intorno ai 300 s.

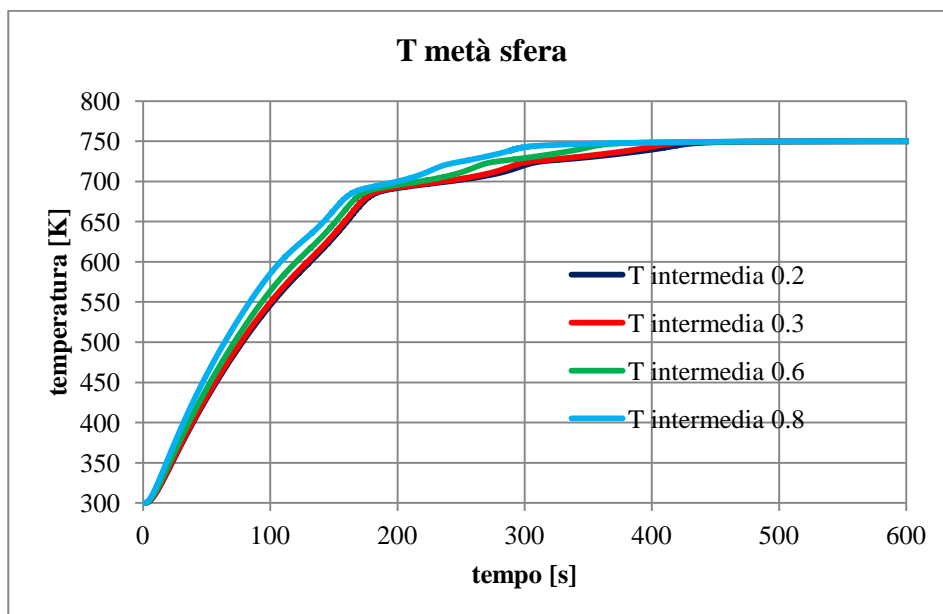


Grafico 20: andamento della T intermedia al variare della porosità

Nel Grafico 20 è invece rappresentato l'andamento della temperatura per il guscio intermedio. Il colpo d'occhio è totalmente diverso rispetto al caso precedente, con differenze nel profilo termico molto meno accentuate. In questo frangente dunque la porosità ha un'influenza decisamente minore sull'andamento della temperatura locale, ed una sua errata stima non sembrerebbe comportare variazioni così evidenti nel computo globale del processo.

6.7 Analisi di sensitività: conducibilità termica

Si passa adesso ad osservare l'influenza del parametro *conducibilità termica* sull'andamento del profilo di temperatura nel punto centrale della particella. Le condizioni di temperatura rimangono le medesime del caso precedente, e si prendono in esame due solidi aventi composizioni differenti: cellulosa nel primo caso, la composizione indicata in Tabella 16 nell'altro. In ogni grafico presentato vengono indicati in modo chiaro sia il caso di riferimento, o *caso base*, che i risultati prodotti dal codice in seguito alla variazione della conducibilità termica. A tale proposito, le variazioni consistono in un aumento ed in una riduzione del parametro considerato del 20% in entrambi i casi.

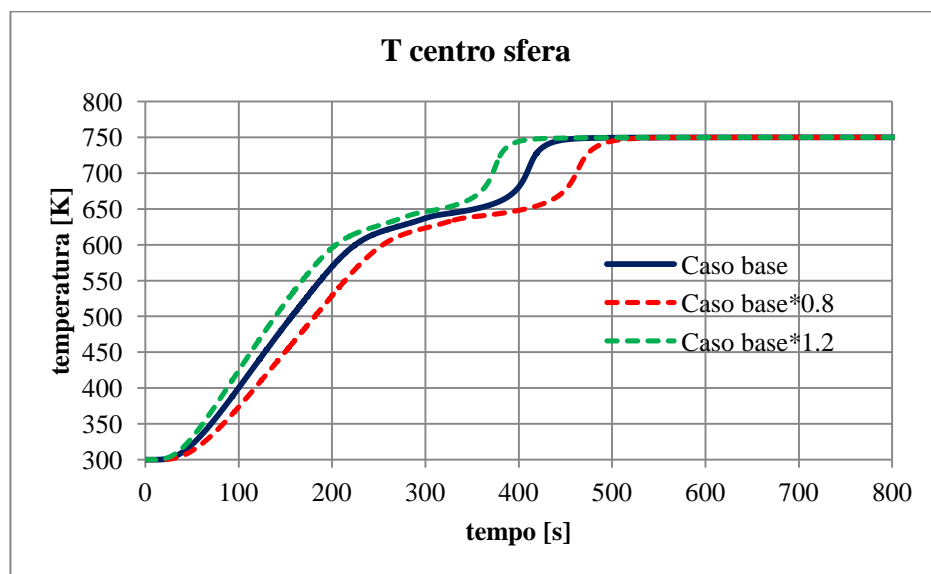


Grafico 21: effetto della variazione della conducibilità termica (cellulosa)

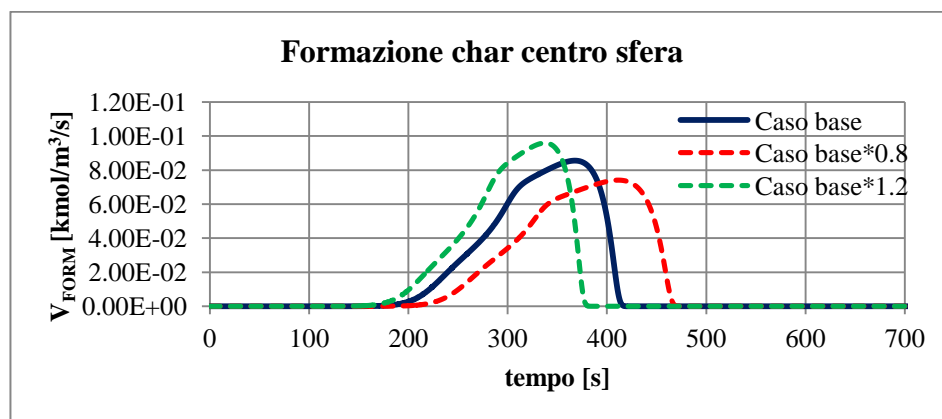


Grafico 22: influenza sulla velocità di formazione del char (cellulosa)

L'effetto della variazione di questo parametro sembra essere leggermente più influente nel caso della riduzione rispetto a quello dell'aumento, effetto osservabile soprattutto dall'andamento della curva nella prima parte, fino al plateau che si registra intorno ai 300 s. La differente distribuzione di temperatura nel tempo influisce come previsto sulle velocità di reazione, nel Grafico 22 si mostra ad esempio quella di formazione del char. Il residuo solido finale non è influenzato dalla variazione, come risulta anche dall'analisi del Grafico 23, anche se l'andamento subisce una leggera modifica nella parte centrale.

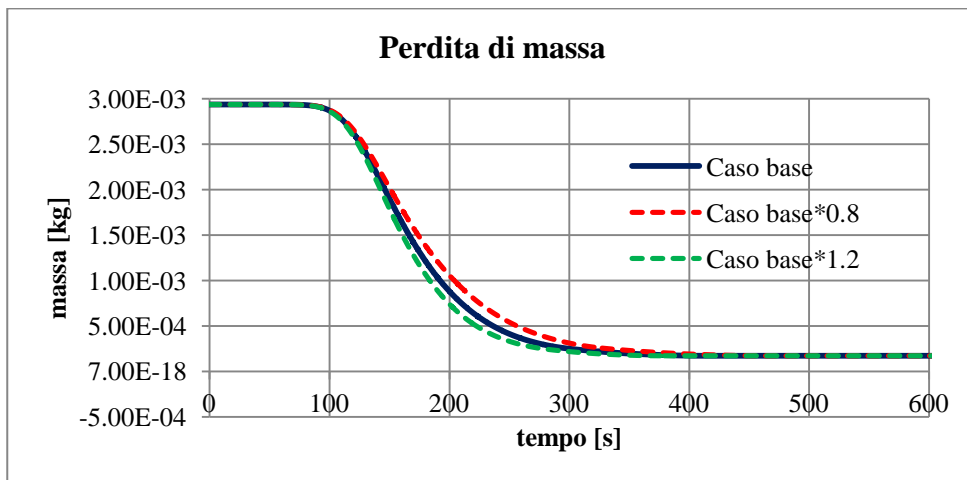


Grafico 23: perdita di massa (cellulosa)

Discorso del tutto analogo vale anche per il campione di legno, in cui si registrano le medesime variazioni osservate per il campione di sola cellulosa:

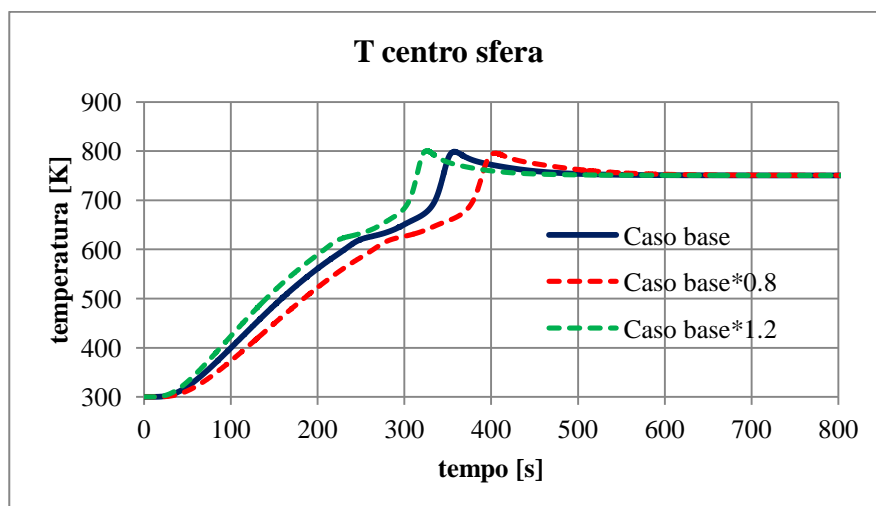


Grafico 24: effetto della variazione della conducibilità termica (legno)

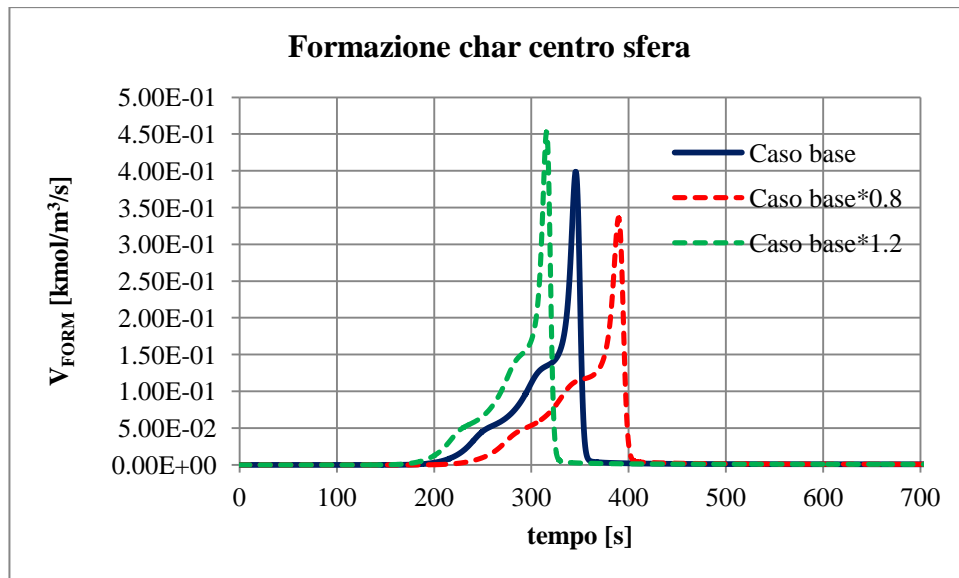


Grafico 25: influenza sulla velocità di formazione del char (legno)

In entrambi i casi il valore della temperatura massima non subisce variazioni, si osserva soltanto uno shift del profilo nel tempo legato alla diversa modalità di risposta del solido nei confronti della sollecitazione subita. Dall'analisi comparata del Grafico 24 e del Grafico 25 si nota tra l'altro come al picco di formazione del char, intorno ai 350 s nel caso base, corrisponda esattamente il picco di temperatura evidenziato anche in precedenza, a testimonianza della forte esotermicità che si accompagna alla fase di *charificazione*.

6.8 Analisi di sensitività: Cp del solido

Ulteriore parametro di grande importanza nella valutazione del profilo termico, si passa adesso all'analisi dell'influenza del Cp della fase solida. Come per la conducibilità, vengono eseguite una prova considerata come base e due in cui viene fatto variare il valore del Cp rispettivamente di -20% e di +20% rispetto al caso base.

Per questo test sono state utilizzate due particelle aventi le medesime composizioni di quelle utilizzate nella prova precedente, ossia cellulosa semplice e legno (Tabella 16).

Una differenza piuttosto evidente tra i due test risiede nel comportamento del sistema nei pressi del massimo di temperatura. Per la particella di cellulosa tale punto non subisce variazioni in valore assoluto, si assiste infatti unicamente ad uno spostamento nel tempo della curva come nel caso della conducibilità termica. Per il legno invece il discorso appare diverso, con un picco più accentuato in corrispondenza dei 300 s circa.

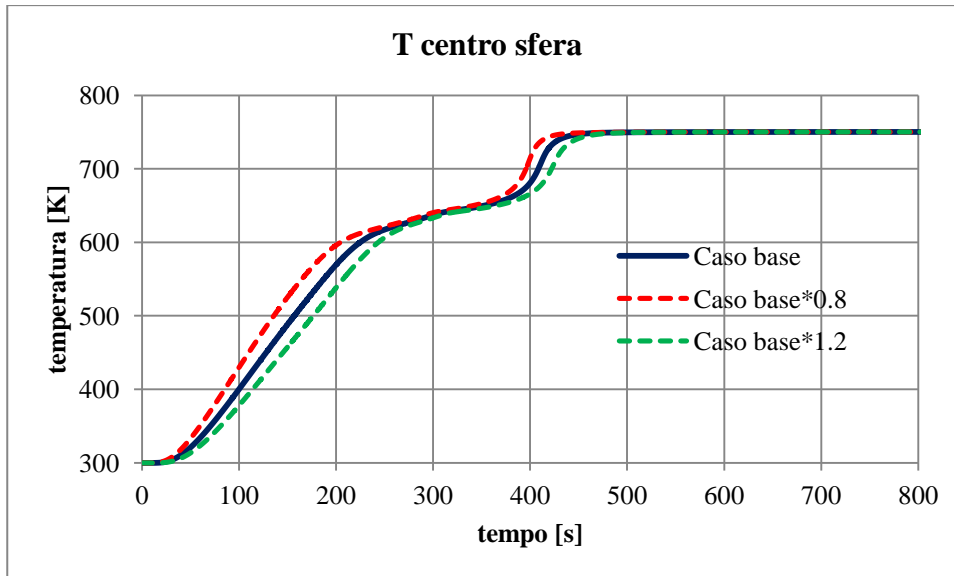


Grafico 26: effetto della variazione del Cp del solido (cellulosa)

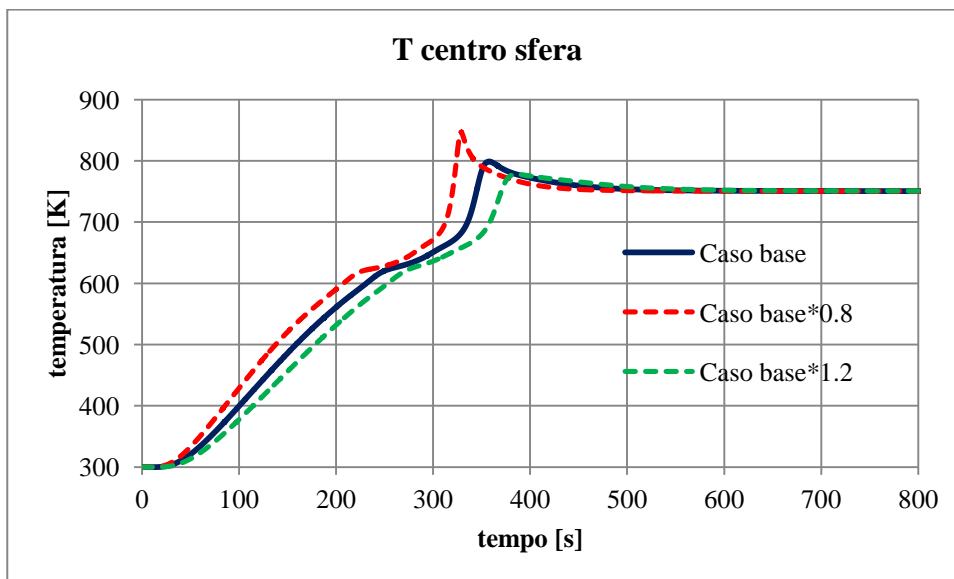


Grafico 27: effetto della variazione del Cp del solido (legno)

Questo comportamento può trovare spiegazione ancora una volta nell'analisi delle entalpie di reazione in gioco nei due diversi casi. L'andamento così graduale per il profilo della cellulosa è legato alla presenza di una grande quantità di levoglucosano, il cui rilascio è fortemente endotermico ed influenza in modo così significativo il profilo di temperatura da smorzare completamente la presenza di un massimo, presente invece nel caso del legno. In questo frangente, infatti, la concentrazione di levoglucosano è sensibilmente più bassa e pertanto l'endotermicità collegata al suo rilascio non è sufficiente ad evitare il

picco, che al variare del Cp del solido subisce una variazione sia nel valore assoluto che nella collocazione temporale, passando da poco meno di 800 °C a circa 400 s a più di 850 °C intorno ai 300 s. Nel Grafico 28, in linea con quanto fatto nel caso precedente, si riporta per completezza l'andamento della velocità di formazione del char al variare del calore specifico del solido.

L'influenza del Cp è dunque decisiva nella determinazione del corretto andamento del profilo di temperatura interno, e la sua valutazione risulta pertanto di notevole importanza nel computo generale del processo di pirolisi.

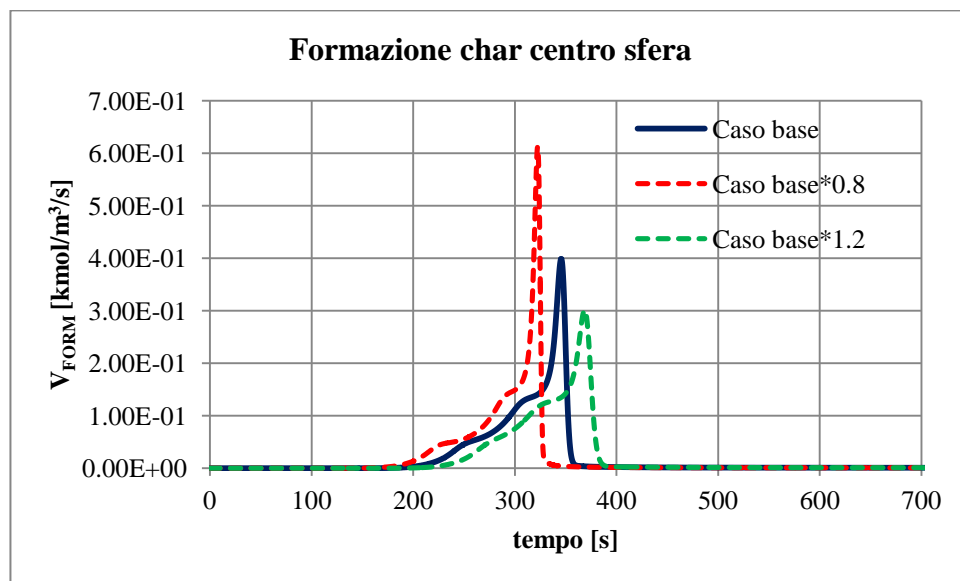


Grafico 28: influenza sulla velocità di formazione del char (legno)

6.9 Analisi di sensitività: delta H di reazione

Le prove per questa fase sono state eseguite utilizzando unicamente il campione di legno, sempre in atmosfera inerte e considerando una temperatura esterna variabile secondo l'andamento riportato in Figura 77. Come da prassi consolidata è stato fatto variare il valore del delta H_R per ogni singola reazione presente ed è stato analizzato l'impatto della variazione sul profilo termico del guscio più interno, corrispondente al centro della sfera.

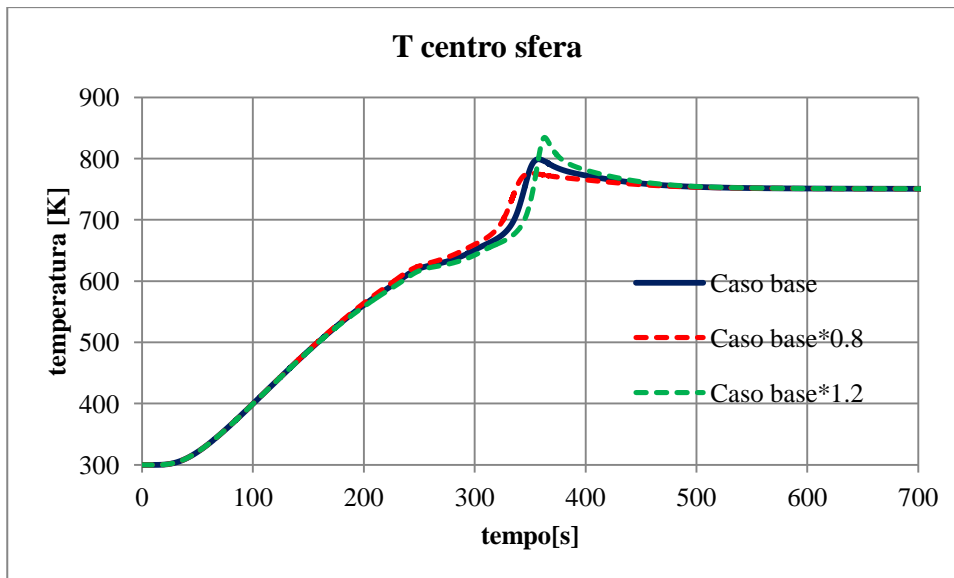


Grafico 29: influenza del DH di reazione (legno)

L'impatto generale in questo caso sembra essere in realtà piuttosto ridotto, se si eccettua l'intervallo che va dai 300 ai 400 s circa. Nella prima parte infatti i tre profili sono praticamente corrispondenti, e la differenza appare soltanto nei dintorni della zona contenente il picco di temperatura. Questo comportamento è giustificato dal fatto che, laddove eso- ed endotermicità delle reazioni si vanno a compensare, una variazione percentualmente uguale dei loro valori assoluti non cambia il risultato finale, cosa che accade invece nel momento in cui una delle due classi prevale sull'altra, ossia proprio intorno al punto di massimo.

6.10 Analisi di sensitività: composizione biomassa

In questo test si intende invece analizzare la risposta del sistema in seguito ad una modifica nella composizione della biomassa in ingresso. Nel primo caso, alla particella di composizione ormai nota si sovrappongono gli output ottenuti da una sfera legnosa avente una composizione rispettivamente più ricca e più povera del 20% in cellulosa. La quota parte in disavanzo o mancante viene attribuita in entrambi i casi ad una riduzione o ad un aumento della percentuale di emicellulosa.

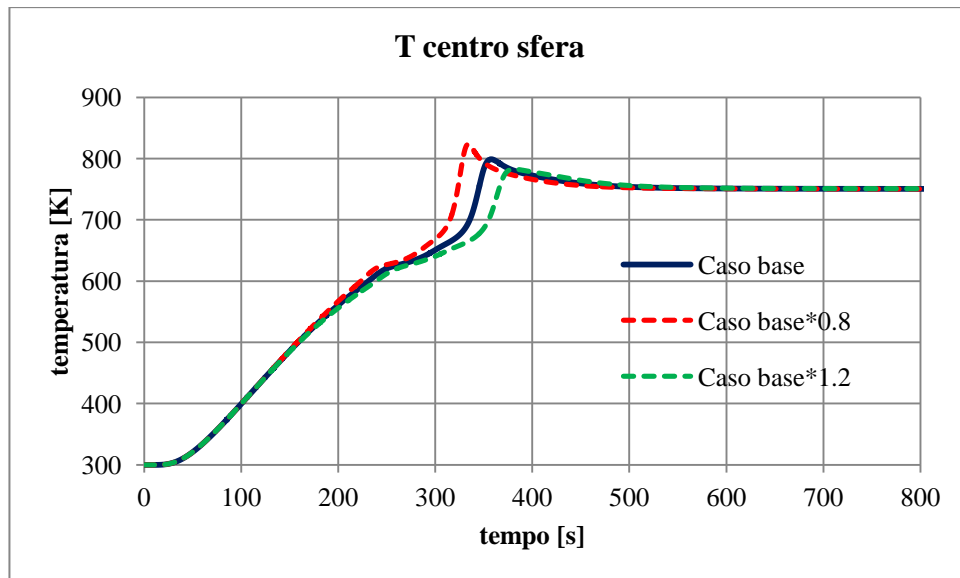


Grafico 30: influenza della composizione (legno)

Come nei casi precedenti, la variazione maggiore si registra a partire dall'inizio del plateau intorno ai 250 s, dove la differente concentrazione di levoglucosano modifica gli andamenti relativi delle curve. A differenza dei casi precedenti, la variazione nella composizione iniziale produce una seppur lieve modifica nel residuo solido finale, come indicato nel Grafico 31.

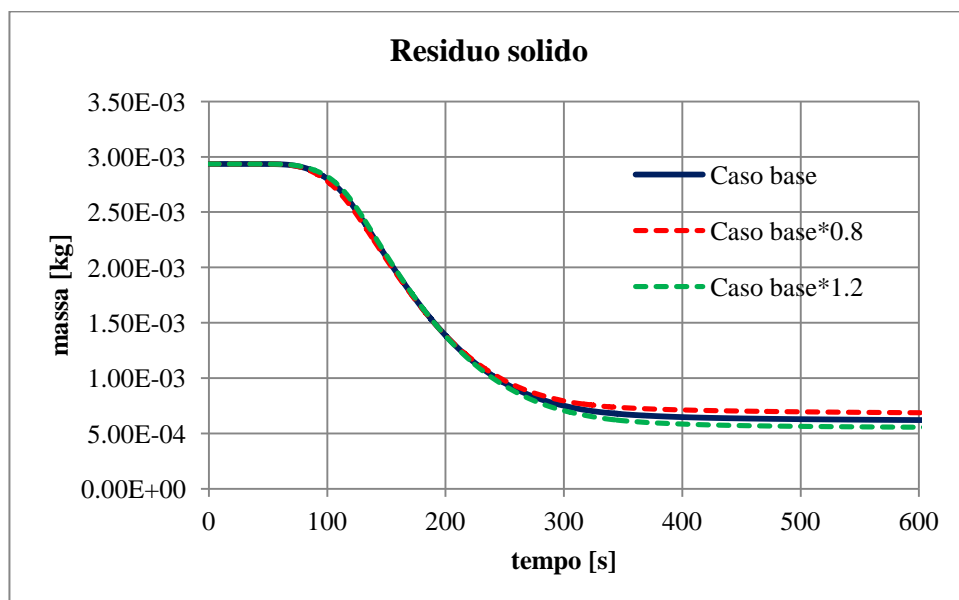


Grafico 31: influenza sul residuo solido

In questo caso si evidenzia dunque come la produzione di char relativa alla presenza di emicellulosa sia superiore rispetto a quella dovuta alla sola cellulosa. Se si trascurano le ceneri, specie inerte e comunque che non partecipa in modo attivo al processo, il char è infatti l'unica specie classificabile come *residuo solido* all'interno del sistema.

Nel Grafico 32 è invece riportato l'esempio comparativo della pirolisi di 3 diverse particelle, la cui composizione è indicata nella relativa legenda, mentre nel Grafico 33 sono rappresentate le rispettive curve di perdita di massa.

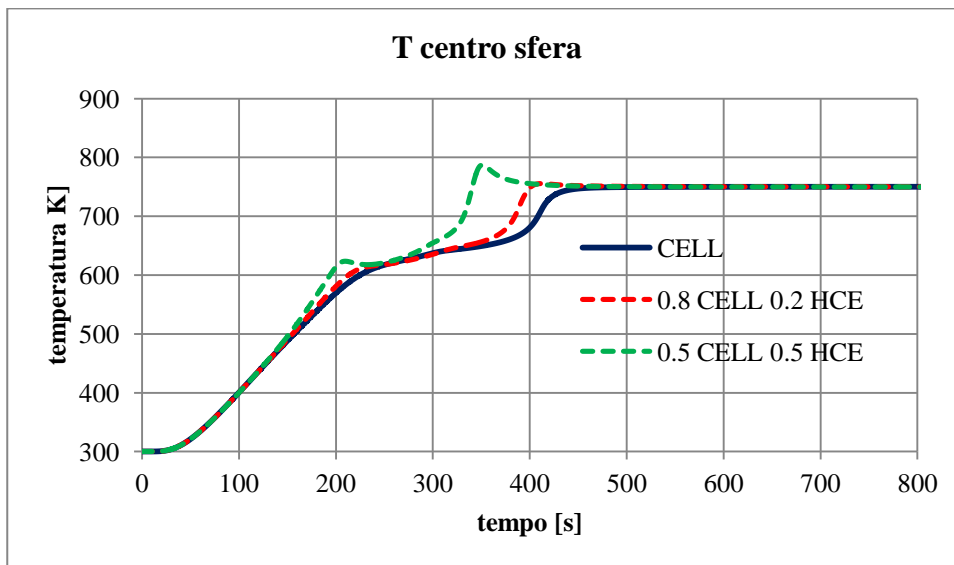


Grafico 32: profilo termico per particelle aventi composizioni diverse

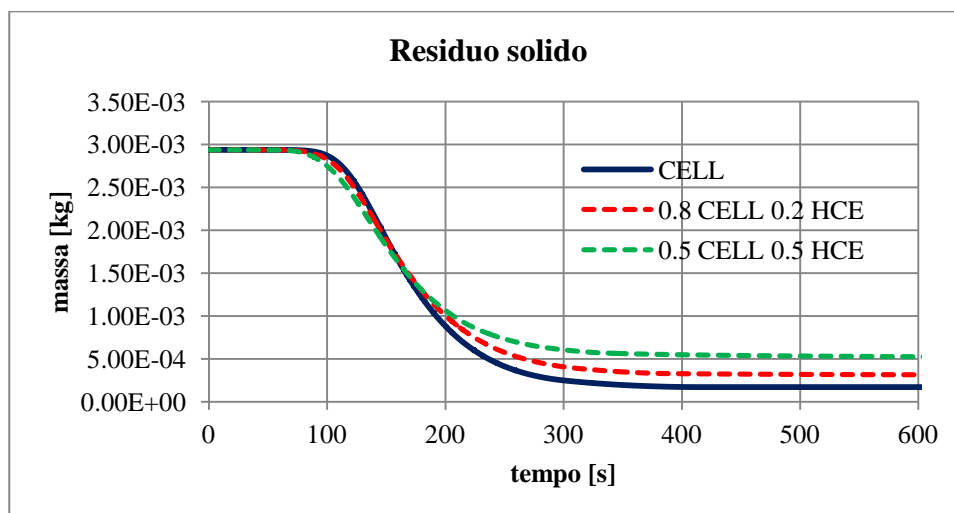


Grafico 33: residuo solido per particelle aventi composizioni diverse

6.11 Analisi di sensitività: dimensioni della particella

La dimensione della particella, come visto in precedenza, è un aspetto di fondamentale importanza all'interno di uno studio come quello in questione. Nell'analisi dell'influenza del diametro sull'andamento del profilo termico interno sono state prese in considerazione 4 sfere, con valori del raggio rispettivamente di 0.1 cm, 0.5 cm, 1 cm e 2 cm. La temperatura esterna è esattamente come nei casi precedenti e la composizione è per tutte e 4 quella del legno utilizzata finora. Nel Grafico 34 sono riportati i risultati dell'analisi comparativa.

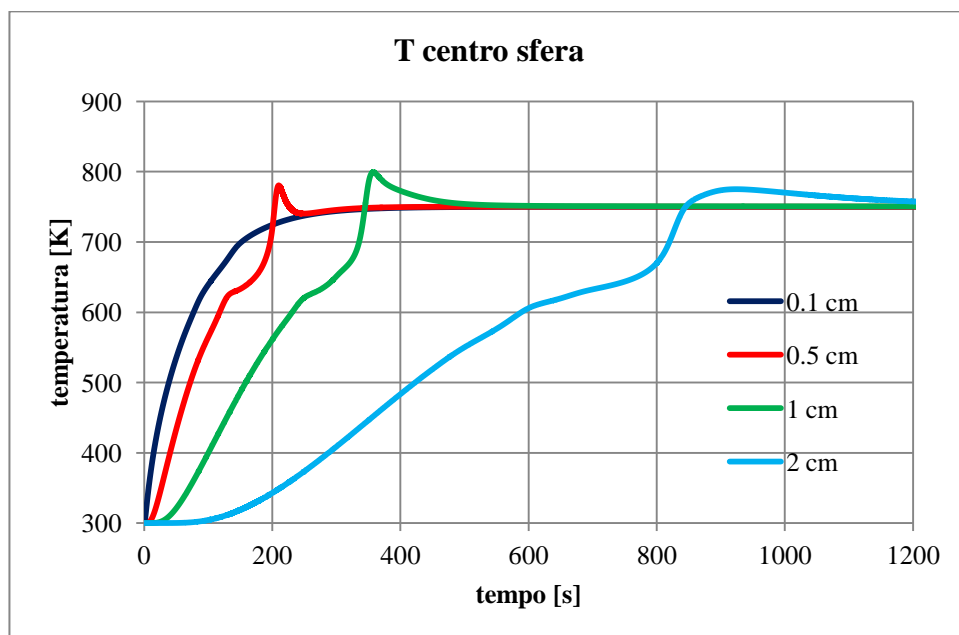


Grafico 34: profilo termico al variare del diametro

L'aspetto che appare subito evidente è l'andamento della curva blu scura, ossia quella relativa alla particella più piccola, rispetto a quello di tutte le altre. Con riferimento alla Figura 77, infatti, si nota come tale andamento sia esattamente quello della temperatura superficiale del solido, e ciò testimonia come in queste condizioni tale particella sia l'unica a lavorare in *condizioni isoterme*. Al crescere del diametro, infatti, appare evidente come l'andamento della temperatura sia completamente diverso fra i diversi solidi, sia in termini di valore assoluto che di andamento nel tempo. La sfera più grande mostra una risposta decisamente più lenta delle altre, come d'altronde è lecito aspettarsi, e vede pertanto al suo interno elevate differenze di temperatura. Da un punto di vista pratico appare pertanto evidente quanto le dimensioni caratteristiche abbiano un'importanza fondamentale in un processo del genere. Si immagini ad

esempio di introdurre due particelle di diametro diverso all'interno di un reattore e di mantenerle in condizioni operative per lo stesso lasso di tempo. Anche da un'analisi estremamente semplificata come questa è evidente come esse si comporteranno in modo tanto più diverso quanto differenti sono i valori dei loro diametri, e come le migliori condizioni operative per una delle due non potranno corrispondere anche a quelle dell'altra. Il Grafico 34 è peraltro la conferma di quanto affermato all'interno del paragrafo relativo ai numeri di Biot e di pirolisi: considerare nulli o trascurabili i gradienti di temperatura all'interno di particelle di biomassa in processi del genere può essere un'approssimazione assolutamente non accettabile, che se utilizzata senza criterio può allontanare anche in modo decisivo dalla possibilità di ottenere risultati validi. A corredo di quanto detto si aggiunga anche l'osservazione del Grafico 35:

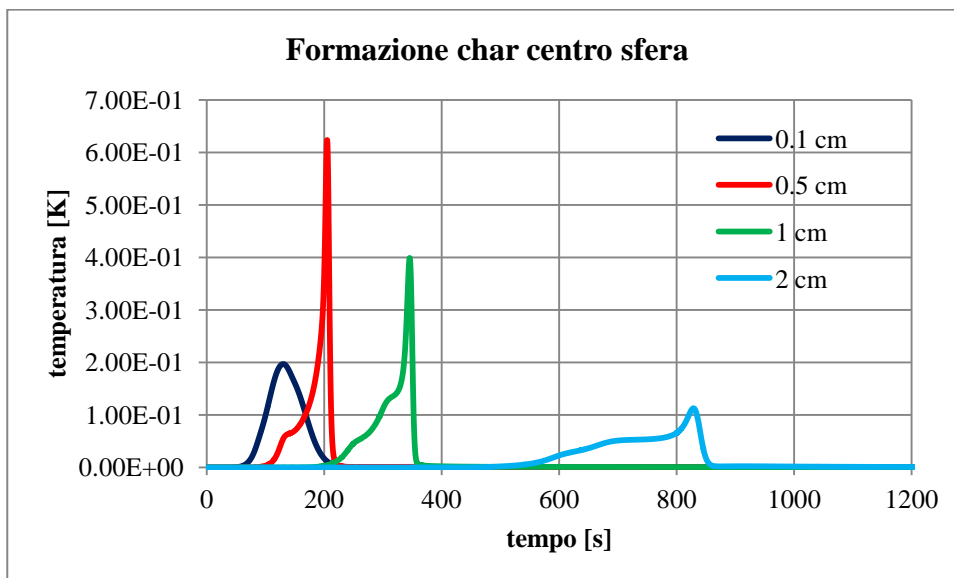


Grafico 35: influenza sulla velocità di formazione del char

In un processo volto alla produzione di char, ad esempio, trattenere la particella più grande per meno di 600 secondi all'interno del reattore significherebbe in pratica essere riusciti a convertire solo parte del solido, perché le zone interne risulterebbero ancora non del tutto reagite e dunque il materiale grezzo non sarebbe stato sfruttato al massimo delle sue possibilità.

In definitiva, dunque, per ottenere una caratterizzazione fedele di un processo di pirolisi di biomassa appare di primaria importanza riuscire ad effettuare una valutazione corretta delle caratteristiche e delle proprietà termiche del sistema, basi necessarie nella valutazione dei profili di temperatura interni e conseguentemente della reattività complessiva del sistema nel suo insieme.

6.12 Analisi di sensitività: griglia di calcolo

All'interno di quest'ultimo paragrafo viene analizzata brevemente la sensibilità del modello alla griglia di calcolo. Dal momento che la suddivisione della particella viene effettuata secondo il metodo dei volumi finiti, infatti, è interessante andare ad investigare su quale sia il limite massimo di gusci oltre il quale i risultati forniti non subiscono più variazioni consistenti, ossia su quando il metodo di discretizzazione vada effettivamente a convergenza.

Per la realizzazione di questo test si è scelto di partire da un minimo di 3 gusci, per arrivare fino ad un massimo di 100. Il raggio della particella di legno utilizzata vale 1 cm, mentre tutte le altre condizioni operative rimangono invariate.

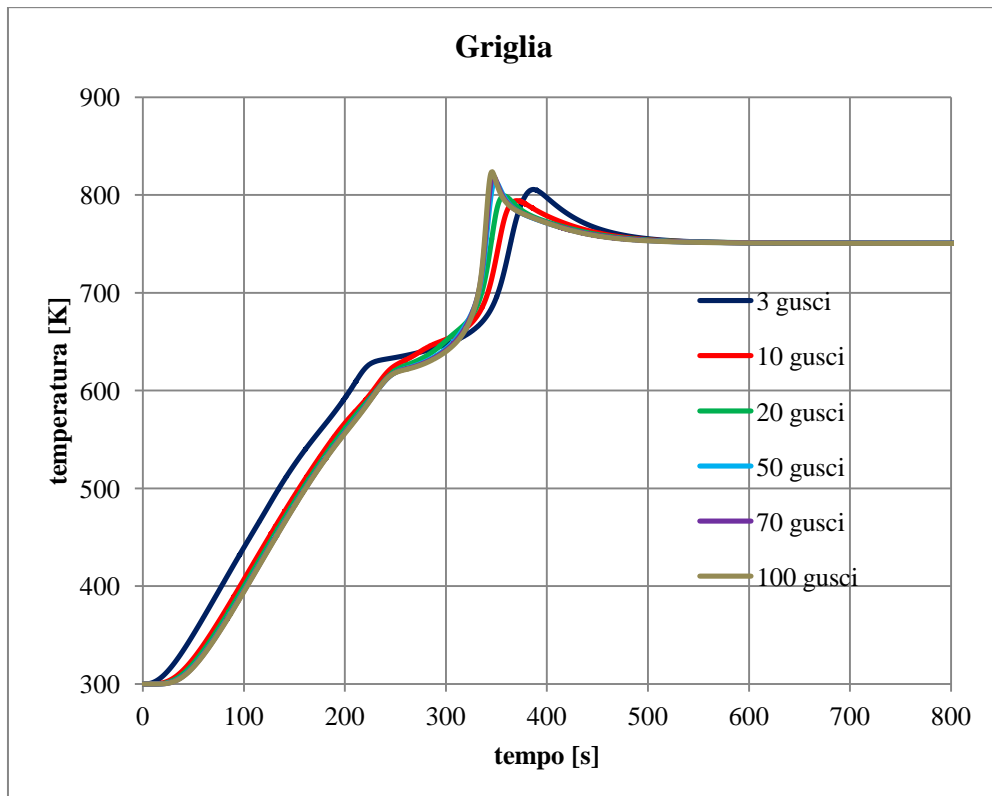


Grafico 36: sensitività alla griglia

Nel Grafico 37 è inserita per maggior chiarezza una visione ingrandita della parte centrale del processo, tra i 250 ed i 500 s.

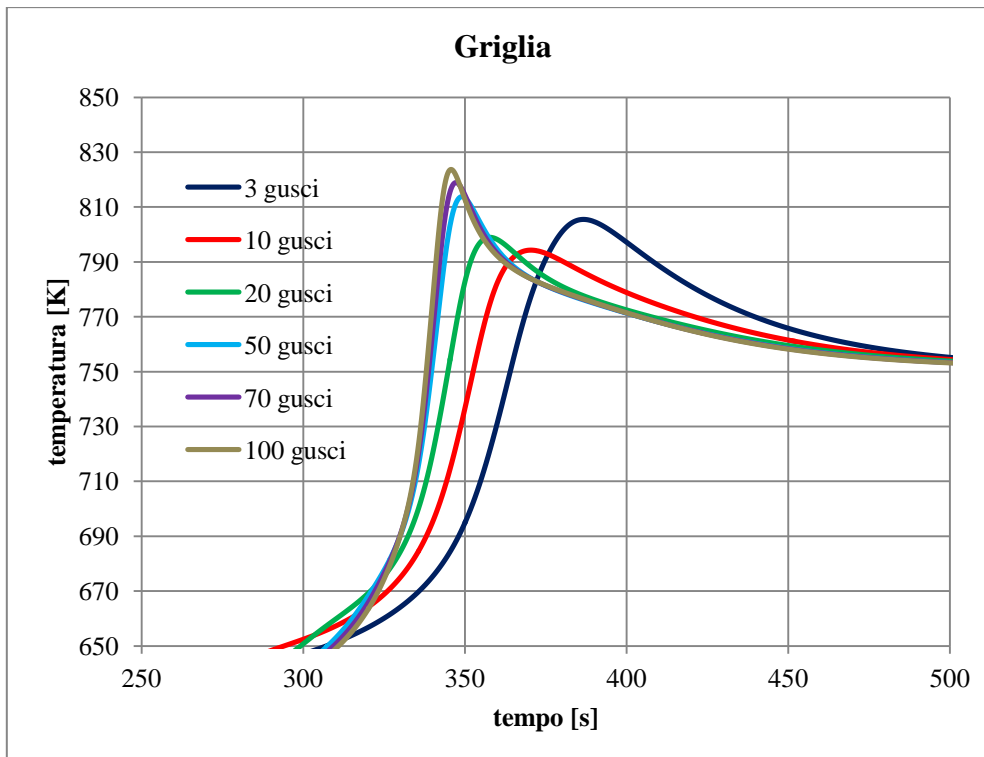


Grafico 37: zoom sulla parte centrale

Se si esclude la prova con 3 gusci, eccessivamente approssimativa, si nota senza problemi come le serie di dati convergano verso una direzione ben precisa, con il picco di temperatura localizzato intorno ai 350 s. Oltre i 50 gusci la sostanza del processo non viene modificata più di tanto, le temperature in gioco così come l'andamento generale della curva rimangono infatti praticamente invariati. Da questo punto in poi, dunque, è possibile affermare che la griglia è arrivata a *convergenza*. A tale proposito occorre far presente come, all'aumentare del numero di intervalli di discretizzazione, aumenti in modo considerevole la potenza di calcolo richiesta all'elaboratore, e se questo per un potente pc fisso può non essere un problema per un computer portatile può incidere invece in modo sostanziale sui tempi di calcolo. Per l'utilizzo di BioSMOKE in simili condizioni, dunque, una discretizzazione di 20-25 intervalli può essere più che sufficiente per cogliere in modo accettabile i vari aspetti del processo. Durante tutti i test eseguiti in questo capitolo, peraltro, si è utilizzato un numero di gusci pari a 20.

Conclusioni

Oggetto della presente tesi è quello di sviluppare un modello predittivo in grado di simulare correttamente l'evoluzione di una particella di biomassa in condizioni di pirolisi. Per fare questo è stato implementato un codice in ambiente C++ basato sull'utilizzo di materiale altamente specialistico reso disponibile grazie al continuo lavoro del "CRECK Modeling Group" (<http://creckmodeling.chem.polimi.it/>) del Dipartimento di Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano.

Attraverso la risoluzione di bilanci materiali e di energia il modello è in grado di eseguire una valutazione qualitativa e quantitativa dei fenomeni in atto nel corso del processo, come ad esempio il calcolo dei profili di temperatura interni, la variabilità della struttura del solido e la perdita di massa con l'avanzare della conversione.

Per la validazione del modello sono stati eseguiti test di due tipi, sia per particelle isoterme che per solidi caratterizzati da elevati gradienti di temperatura interni. In entrambi i casi il modello si è dimostrato pienamente in grado di riprodurre in modo fedele i risultati sperimentali, come si ha modo di osservare dalle analisi presentate all'interno del Capitolo 6.

In particolare, le analisi termogravimetriche effettuate per particelle sia monocomponente (cellulosa, emicellulosa) che caratterizzate da composizioni più varie forniscono risultati decisamente corrispondenti alla realtà rilevata sperimentalmente, a testimonianza di un'ottima rappresentazione del fenomeno in condizioni di controllo cinetico.

Per quanto riguarda la caratterizzazione termica, i risultati del confronto hanno fornito anche in questo caso indicazioni più che valide riguardo la capacità del modello di rappresentare in modo corretto i profili di temperatura interni del solido, nonostante la difficoltà intrinseca nel modellare gli aspetti termici e di trasporto presenti all'interno di un simile processo sia notevole.

Per quanto riguarda lo sviluppo della porosità interna, aspetto estremamente critico del modello, si è cercato di riprodurre nel modo più fedele possibile l'andamento di tale parametro con l'avanzare della conversione utilizzando un metodo di aggiornamento della geometria del solido del tutto predittivo, che ha dimostrato di riuscire a cogliere con sufficiente precisione l'evoluzione di tale caratteristica strutturale della particella e di fornire valori finali di porosità confrontabili con quelli disponibili in letteratura.

Possibili sviluppi futuri del lavoro potranno coinvolgere il miglioramento della caratterizzazione geometrica del sistema, focalizzandosi in particolare sull'analisi dettagliata dello sviluppo della geometria dei pori, vero scoglio da superare per arrivare ad una comprensione globale dei processi di trasporto

interno. Passo successivo sarà poi quello di aggiungere al modello la possibilità di includere all'interno dello schema cinetico gli opportuni set per la risoluzione della fase gas, aspetto non considerato all'interno del presente lavoro di tesi. In ultima fase il lavoro consisterà nell'allargare l'orizzonte operativo del sistema ad un insieme di più particelle immerse all'interno di un ambiente fluido, grazie all'utilizzo di opportuni codici CFD che ne analizzeranno il comportamento globale.

Bibliografia

- [1] E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, and S. Sommariva, “Chemical kinetics of biomass pyrolysis,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4292–4300, 2008.
- [2] P. Basu, *Biomass Gasification Design Handbook*. Elsevier, 2010, pp. 27–63.
- [3] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Elsevier, 1998, pp. 51–90.
- [4] V. Mettanant, P. Basu, and J. Butler, “Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 87, no. 5, pp. 656–684, 2009.
- [5] P. Basu, *Biomass Gasification Design Handbook*. Elsevier, 2010, pp. 65–96.
- [6] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, and A. Gómez-Barea, “Characterization and prediction of biomass pyrolysis products,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 611–630, Sep. 2011.
- [7] A. Debdoubi, A. El Amarti, E. Colacio, M. J. Blesa, and L. H. Hajjaj, “The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 30, no. 15, pp. 1243–1250, 2006.
- [8] P. Basu, *Biomass Gasification Design Handbook*. Elsevier, 2010, pp. 117–165.
- [9] C. Di Blasi, “Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 121–140, Apr. 2009.
- [10] J. (Roel) Moors, “Pulverised char combustion and gasification at high temperatures and pressures,” 1999.
- [11] H. . Sørensen, P. Rosenberg, H. . Petersen, and L. . Sørensen, “Char porosity characterisation by scanning electron microscopy and image analysis,” *Fuel*, vol. 79, no. 11, pp. 1379–1388, Sep. 2000.

- [12] E. Bar-Ziv and I. I. Kantorovich, "Role of porous structure in char oxidation," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 18, no. 11, pp. 991–1003, Nov. 1998.
- [13] I. I. Kantorovich, "Role of the Pore Structure in the Fragmentation of Highly Porous Char Particles," vol. 653, pp. 532–541, 1998.
- [14] Q. Chen, R. He, X. Xu, Z. Liang, and C. Chen, "Experimental Study on Pore Structure and Apparent Kinetic Parameters of Char Combustion in Kinetics-Controlled Regime," vol. 41, no. 13, pp. 1562–1568, 2004.
- [15] A. C. Lua, F. Y. Lau, and J. Guo, "Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 76, no. 1–2, pp. 96–102, Jun. 2006.
- [16] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control," *AIChE J.*, vol. 26, no. 3, pp. 379–386, 1980.
- [17] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects," *AIChE J.*, vol. 27, no. 2, pp. 247–254, 1981.
- [18] R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, and R. Kaitano, "The random pore model with intraparticle diffusion for the description of combustion of char particles derived from mineral- and inertinite rich coal," *Fuel*, vol. 90, no. 7, pp. 2347–2352, Jul. 2011.
- [19] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, and R. K. Saha, "Characterization of porous structure of coal char from a single devolatilized coal particle: Coal combustion in a fluidized bed," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 5, pp. 692–700, May 2009.
- [20] I. I. Kantorovich and E. Bar-ziv, "The effect of microstructural transformation on the evolution of thermal conductivity of highly porous chars during oxidation," *Combust. Flame*, vol. 109, no. 4, pp. 521–535, Jun. 1997.
- [21] Incropera, DeWitt, Bergman, and Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer - Sixth Edition*, 6th ed. .

- [22] A. D. Paulsen, M. S. Mettler, and P. J. Dauenhauer, "The Role of Sample Dimension and Temperature in Cellulose Pyrolysis," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 2126–2134, Apr. 2013.
- [23] E. I. B. Hemings, "Detailed kinetic models for the thermal conversion of biomass," 2011.
- [24] F. Stoeckli and T. a. Centeno, "On the determination of surface areas in activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 6, pp. 1184–1190, May 2005.
- [25] X. Meng, M. Foston, J. Leisen, J. DeMartini, C. E. Wyman, and A. J. Ragauskas, "Determination of porosity of lignocellulosic biomass before and after pretreatment by using Simons' stain and NMR techniques.," *Bioresour. Technol.*, vol. 144, pp. 467–76, Sep. 2013.
- [26] P. Fu, S. Hu, J. Xiang, L. Sun, S. Su, and J. Wang, "Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 98, pp. 177–183, Nov. 2012.
- [27] S. L. Singer and A. F. Ghoniem, "Comprehensive gasification modeling of char particles with multi-modal pore structures," *Combust. Flame*, vol. 160, no. 1, pp. 120–137, Jan. 2013.
- [28] G. Gauthier, T. Melkior, M. Grateau, S. Thiery, and S. Salvador, "Pyrolysis of centimetre-scale wood particles: New experimental developments and results," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 521–530, Nov. 2013.
- [29] N. E. L. Haugen, M. B. Tilghman, and R. E. Mitchell, "The conversion mode of a porous carbon particle during oxidation and gasification," *Combust. Flame*, vol. 161, no. 2, pp. 612–619, Feb. 2014.
- [30] J. Blondeau and H. Jeanmart, "Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle," *Biomass and Bioenergy*, vol. 41, pp. 107–121, Jun. 2012.
- [31] I. Milosavljevic and E. M. Suuberg, "Cellulose thermal decomposition kinetics: Global mass loss kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 1081–1091, 1995.

- [32] M. J. Antal Jr., G. Várhegyi, and E. Jakab, "Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 1267–1275, 1998.
- [33] J. A. Caballero, J. A. Conesa, R. Font, and A. Marcilla, "Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions," vol. 2370, no. 97, 1997.