



Consiglio Nazionale delle Ricerche

# **Piano Annuale della Ricerca CNR PAR 2013-2014**

---

III Accordo di Programma MSE/CNR

**CONSUNTIVO DELLE ATTIVITÀ CNR**

**RELAZIONE TECNICA PROGETTO EFFICIENZA ENERGETICA**

Dipartimento di Ingegneria,  
ICT e Tecnologie per  
l'Energia e i Trasporti

1 Aprile 2014  
28 febbraio 2016

Il presente documento è stato creato dall'Unità di coordinamento del Dipartimento di Ingegneria, ICT e Tecnologie per l'Energia e i Trasporti con il contributo dei Coordinatori Scientifici di Progetto e dei Responsabili Amministrativi delle unità operative degli Istituti CNR e delle Università.

Si ringraziano tutti coloro che hanno attivamente e pazientemente collaborato . Un particolare ringraziamento va ai colleghi che operano negli uffici amministrativi degli Istituti CNR e delle Università.

Ideazione, realizzazione grafica e impaginazione a cura della sig.ra Silvia Presello.  
La costruzione del documento in PDF è a cura della sig.ra Silvia Presello  
Redazione finale delle tabelle amministrative riassuntive a cura della dott.ssa Valentina Cozza

# Progetto:

## Miglioramento dell'efficienza energetica dei sistemi di conversione locale di energia

---

### Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

Sebbene per quel che concerne gli impianti di generazione di energia locale di piccola e media scala l'orientamento sia verso sistemi che utilizzano fonti rinnovabili quali solari ed eoliche, i sistemi di generazione di energia da fonti fossili tradizionali sono comunque necessari a supporto e/o complementazione, a causa dei problemi di intermittenza della disponibilità delle fonti rinnovabili. Tali impianti operano prevalentemente in condizioni di bassa efficienza energetica, e di conseguenza con elevato impatto ambientale, a causa del loro limitato sviluppo tecnologico, di gran lunga inferiore a quello che ha caratterizzato i grandi impianti di produzione di energia elettrica. Così come analizzato nelle indagini e roadmaps proposte per le diverse applicazioni di combustione è auspicabile il miglioramento dell'efficienza energetica di sistemi di generazione locale di energia "flessibili", ovvero sia in grado di sfruttare sia fossili, anche di scarso pregio, che biomasse/rifiuti - impiegati direttamente o trattati per produrre biocombustibili gassosi o liquidi - derivanti da filiere corte locali. Ciò ai fini di un ciclo virtuoso in termini di riduzione dei costi di generazione elettrica, massima efficienza energetica e uso diversificato delle risorse.

La variabilità e complessità sia delle miscele di origine fossile che di quelle derivanti da rifiuti/biomasse comporta problematiche specifiche relativamente all'effetto delle caratteristiche di questi combustibili sull'efficienza del processo e sull'impatto ambientale, anche a causa della loro incidenza sulle fluttuazioni temporali e sulle condizioni locali di reazione che determinano il rilascio di calore. Pertanto, il monitoraggio puntuale e istantaneo (real-time) degli indicatori di efficienza energetica e di impatto ambientale di un sistema di produzione di energia, già importante per i sistemi di grossa taglia, costituisce un fattore critico ed essenziale per il miglioramento dell'efficienza e la riduzione dell'impatto ambientale degli impianti di generazione di energia locale, nonché per lo sviluppo di sistemi quali quelli combinati di generazione di energia elettrica e calore (combined heat and power, CHP), questi ultimi preferenzialmente utilizzati su impianti di piccola scala in ragione della loro flessibilità ed adattabilità a condizioni di carico variabili e intermittenti.

Nel contesto dell'ottimizzazione energetico-ambientale dei sistemi di generazione locale di energia, in coerenza con il Piano triennale della Ricerca di Sistema Elettrico 2012-2014, il presente progetto prevede un approccio integrato di: i) attività di ricerca inquadrabili nell'area d'intervento "C1-Risparmio di energia elettrica", dedicate alla messa a punto di tecniche di monitoraggio/controllo dell'efficienza energetica nonché allo sviluppo di un sistema di cogenerazione ad alta efficienza, e ii) attività di ricerca che riguardano la messa a punto di tecniche di misura di inquinanti specifici dei combustibili derivanti da biomasse/rifiuti e dell'effetto della composizione dei combustibili sulla qualità delle emissioni, contestualizzate nell'area d'intervento denominata "B1.1 Energia elettrica da biomasse".

### Obiettivi generali del Progetto

Le attività di ricerca rientrando nell'ambito delle aree prioritarie d'intervento del Piano Triennale 2012-2014 della ricerca di sistema elettrico nazionale denominate: B1.1 Energia elettrica da biomasse e C.1 Risparmio dell'energia elettrica, e hanno i seguenti obiettivi.

-la messa a punto di diagnostiche degli indicatori di efficienza del processo di conversione energetica ai

fini del controllo del funzionamento e del monitoraggio dell'impatto ambientale di sistemi per la generazione locale di energia;

-la messa a punto di diagnostiche degli inquinanti specifici dei biocombustibili prodotti da rifiuti/biomasse;

-lo studio di fattibilità e definizione delle potenzialità, configurazioni e modalità di processo ottimali per la realizzazione di un sistema di cogenerazione CHP ad alta efficienza energetica.

Coerentemente con gli obiettivi generali il progetto è articolato in tre linee progettuali:

#### **Linea progettuale 1**

Diagnostiche di controllo e monitoraggio dell'efficienza energetica di sistemi di conversione locale di energia

#### **Linea progettuale 2**

Diagnostiche di controllo e monitoraggio dell'impatto ambientale dei sistemi di conversione locale di energia che utilizzano biomasse/rifiuti

#### **Linea progettuale 3**

Componenti e processi per la generazione CHP ad alta efficienza energetica basati su sistemi di combustione MILD

*Sulla base delle competenze tecnico/scientifiche nel settore dell'energia, l'Istituto di Ricerche Combustione (IRC) e l'Istituto Energetica Interfasi (IENI) del CNR con unità del Dipartimento di Ing. Chimica, Materiali e Prod. Ind. dell'Univ. degli Studi di Napoli Federico II sono i partecipanti al progetto.*

#### **Elenco dei Partecipanti al Progetto**

CNR-Istituto Ricerche Combustione (IRC)
CNR- Istituto per l'energetica e le interfasi (IENI)
Università di Napoli Federico II – Dip. Ing. Chimica, Materiali e Prod. Industriale (DICMAPI-UNINA)

#### **Partecipazione a progetti su tematiche affini**

Nessuna attività Nazionale e/o Internazionale cofinanzia le attività.

#### **Coordinamento tra le attività del presente PAR e le attività condotte dagli altri due beneficiari (ENEA ed RSE spa) nell'ambito dei rispettivi AdP**

Le attività svolte e le competenze sviluppate nel presente progetto, avente per oggetto ricerca fondamentale su tecniche avanzate di diagnostica e sistemi di combustione prototipali, non hanno nessuna sovrapposizione con le attività ENEA e RSE, come altresì verificato nel corso degli incontri con i colleghi ENEA e RSE in occasione dei meeting nazionali e delle riunioni sulle tematiche della Ricerca di Sistema Elettrico.

#### **Contributi incrementali e proseguimento nel Piano triennale successivo**

Il progetto nel suo complesso valorizza e sfrutta le pregresse competenze sperimentali e di modellazione acquisite dai partecipanti nel corso dei precedenti programmi focalizzati sulla cattura della CO<sub>2</sub>. Tuttavia, non sono evidenziabili contributi incrementali del progetto rispetto ai precedenti in quanto il progetto riguarda attività di ricerca totalmente nuove rispetto al precedente programma PAR2011-2012 intitolato "Utilizzo pulito dei combustibili fossili ai fini del risparmio energetico" che ha riguardato il completamento delle attività svolte dal CNR nel settore della cattura della CO<sub>2</sub> durante il precedente PAR (2009-2010).

*Essendo il progetto ai suoi inizi e suscettibile di ulteriori sviluppi tutte le linee (1, 2 e 3) del progetto proseguiranno nel prossimo Piano Triennale inquadrandosi nelle tematiche di Bioenergia e di Efficienza Energetica.*

## Linea progettuale 1: Diagnostiche di controllo e monitoraggio dell'efficienza energetica di sistemi di conversione locale di energia

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Attività
CNR Istituto Ricerche Combustione (IRC)	1.1 - 1.2
CNR Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI)	1.1 - 1.2
Università di Napoli Federico II, Dip. Ing. Chimica, Materiali e Produzione Industriale (DICMAPI-UNINA)	1.1 - 1.3

### Stato dell'arte

Prerequisito fondamentale per ottenere alte efficienze energetiche dei sistemi di produzione di energia è un adeguato livello di miscelazione del combustibile e del comburente ottenibile variando la quantità di aria in eccesso e la fluidodinamica delle correnti di alimentazione, ovvero il livello di turbolenza del sistema nell'intervallo di infiammabilità della miscela. Allo stadio attuale l'analisi dei gas di alimentazione e dei prodotti di combustione è effettuata, rispettivamente in ingresso e in uscita al sistema, per regolare la quantità di aria in eccesso da alimentare al bruciatore in modo da ottenere la massima resa di prodotti di combustione completa e il minimo livello di emissioni inquinanti (CO, NOx, particolato). Tuttavia, la mera misura delle specie emesse dal sistema di combustione costituisce una descrizione mediata sia rispetto alle condizioni di transitorio e/o di malfunzionamento temporaneo che rispetto alle condizioni locali di miscelazione e di combustione e non permette di intervenire sulle impostazioni del sistema per regolare e/o ripristinare le condizioni ottimali di funzionamento né di individuare le configurazioni impiantistiche più opportune per ridurre le situazioni che localmente determinano condizioni di bassa efficienza del processo di conversione. Il controllo continuo e istantaneo del livello di miscelazione e dell'efficienza del processo di ossidazione sia localmente che allo scarico del sistema di combustione, è utile a determinare le criticità del processo, attuarne il controllo e l'ottimizzazione e sviluppare configurazioni più efficienti, flessibili e affidabili. Esso può essere ottenuto utilizzando diagnostiche spettroscopiche in-situ che offrono i necessari requisiti di risoluzione spaziale e temporale per monitorare istantaneamente l'ossigeno residuo, la CO<sub>2</sub> prodotta e tipici intermedi di reazione quali OH, C<sub>2</sub>, CH, prodotti ossigenati, ecc. [1-2]. Peraltro, la recente introduzione sul mercato di sorgenti di luce e sistemi di rilevazione economici e di facile utilizzo rende ora più fattibile l'utilizzo delle tecniche spettroscopiche, fino a poco tempo fa proibitivo per i costi elevati e la sofisticazione degli apparati. In definitiva, le caratteristiche di risoluzione spaziale e temporale e di non intrusività delle tecniche spettroscopiche sono promettenti per seguire le fluttuazioni e instabilità all'interno del sistema che sono la principale sorgente di malfunzionamenti e che possono addirittura portare il sistema fuori controllo con danni termici e meccanici ed eventualmente all'arresto del sistema. Per l'implementazione delle tecniche spettroscopiche dedicate alla misura di specifici parametri fisici e chimici in un sistema termicamente, fluidodinamicamente e chimicamente complesso quale è il processo di conversione energetica, è necessaria attività di studio e di ricerca dedicata a questo scopo.

Questo tipo di attività investe il settore multidisciplinare dell'ingegneria chimica, dell'ingegneria meccanica, della fisica e della chimica per l'interpretazione e la calibrazione dei segnali spettroscopici misurati richiedendo anche il supporto di tecniche di campionamento e di analisi convenzionali per rendere selettive e quantitative le tecniche spettroscopiche [3-4].

[1]. Ballester J., Garcia-Armingol, T., Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames, Progress Energy Combust. Sci., 2010, 36:375-411.

- [2]. Applied Combustion Diagnostics, Kohse-Hoinghaus, K., Jeffries, J. Eds., CRC Press Taylor & Francis, 2002.
- [3]. D'Alessio A., D'Anna A., D'Orsi A., Minutolo P., Barbella R., Ciajolo A., Precursors formation and soot inception in premixed ethylene flames, Proc. Combust Inst. 2992, 24:973-980.
- [4]. D'Anna A., Combustion-formed Nanoparticles-an invited topical review, Proc. Combust. Inst. 2009, 32:593-613.

### Obiettivi della linea 1

La finalità della Linea 1 è mettere a punto diagnostiche avanzate applicabili all'interno e allo scarico di un sistema di combustione per il monitoraggio istantaneo e in continuo degli indicatori di efficienza del processo di conversione energetica quali i radicali OH, CH e CO<sub>2</sub> utili a:

- i) individuare le condizioni e/o configurazioni impiantistiche più opportune per il funzionamento ottimale del sistema e il miglioramento dell'efficienza energetica;
- ii) permettere il controllo in continuo dell'efficienza e dell'impatto ambientale di sistemi per la generazione locale di energia.

Come precisato nelle Integrazioni al programma presentato, la Linea 1 è stata così articolata:

<b>LINEA 1: Diagnostiche di controllo e monitoraggio dell'efficienza energetica di sistemi di conversione locale di energia</b>
Sviluppo di diagnostiche per la determinazione in sistemi di conversione energetica da laboratorio del rapporto di miscelamento (CH/OH, C2/CH) e dell'efficienza di conversione (CO <sub>2</sub> ).
Studio dell'effetto dei parametri di combustione (velocità dei flussi e rapporto di alimentazione combustibile/comburente) sul livello di miscelazione e sull'efficienza di conversione in fiamme turbolente mediante la diagnostica di chemiluminescenza e di laser induced emission (LIE).
Modellazione cinetica dettagliata del processo di ossidazione in regime laminare e/o turbolento

#### 1.1 – Sviluppo di diagnostiche per la determinazione in sistemi di conversione energetica da laboratorio del rapporto di miscelamento (CH/OH, C2/CH) e dell'efficienza di conversione (CO<sub>2</sub>).

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI
- CNR IRC
- DICMAPI-UNINA

#### 1.2 – Studio dell'effetto dei parametri di combustione (velocità dei flussi e rapporto di alimentazione combustibile/comburente) sul livello di miscelazione e sull'efficienza di conversione in fiamme turbolente mediante diagnostica di chemiluminescenza e di laser induced emission (LIE).

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI
- CNR IRC
- DICMAPI-UNINA

#### 1.3. - Modellazione cinetica dettagliata del processo di ossidazione in regime laminare e/o turbolento

Unità di ricerca coinvolte:

- DICMAPI-UNINA

### Attività 1.1 – Sviluppo di diagnostiche per la determinazione in sistemi di conversione energetica da laboratorio del rapporto di miscelamento (CH/OH, C2/CH) e dell'efficienza di conversione (CO2).

#### Obiettivi

Messa a punto di diagnostiche avanzate per il controllo istantaneo e in continuo degli indicatori di efficienza del processo di conversione energetica utili a determinare il rapporto di equivalenza locale e l'efficienza di conversione energetica.

#### Risultati conseguiti

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IENI
- CNR IRC
- DICMAPI-UNINA

In questa attività di ricerca sono state sviluppate e implementate tecniche di chemiluminescenza e di laser induced breakdown (LIBS) per valutare il rapporto di equivalenza locale (rapporto tra la miscela combustibile e comburente locale e la miscela combustibile e comburente stechiometrica) che determina l'efficienza di conversione in sistemi di combustione.

#### Tecniche di chemiluminescenza e LIBS per la valutazione del rapporto di equivalenza locale

L'attività di ricerca sviluppata in collaborazione tra lo IENI/CNR di Milano, l'IRC/CNR di Napoli e il DICMAPI/UNINA di Napoli ha riguardato lo sviluppo e l'applicazione delle tecniche di chemiluminescenza e di LIBS in diverse condizioni di fiamma ed ha portato alla realizzazione di una procedura per la determinazione locale e istantanea, all'interno dei combustori, del livello di miscelazione in termini di rapporto di equivalenza locale che determina l'efficienza di conversione. Il rapporto delle emissioni di specie chemiluminescenti,  $CH^*/OH^*$  o  $C2^*/CH^*$ , è un indicatore del rapporto di equivalenza locale, mentre la tecnica di LIBS determina la concentrazione degli elementi attraverso la produzione di un plasma prodotto da una sorgente laser impulsata nel volume di misura.

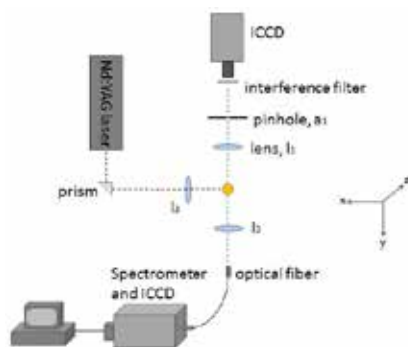


Figura 1. Apparato sperimentale per le misure LIBS e di chemiluminescenza

L'attività di ricerca sviluppata presso lo IENI/CNR di Milano ha riguardato l'applicazione delle tecniche di chemiluminescenza e di LIBS in fiamme premiscelate per la calibrazione dei segnali e in fiamme a diffusione a flussi paralleli per la verifica della fattibilità.

In Fig. 1 è riportato l'apparato sperimentale utilizzato per le misure di chemiluminescenza e di LIBS. La chemiluminescenza dei radicali  $OH^*$ ,  $CH^*$  and  $C2^*$  è stata misurata separatamente utilizzando filtri interferenziali centrati sulle lunghezze d'onda di emissione dei radicali. Per le misure LIBS è stato utilizzato un laser pulsato Nd:YAG laser (Quanta System, 7 ns FWHM, 1064 nm) che genera un plasma nel volume di misura. Allo scopo di calibrare le misure di LIBS e di chemiluminescenza per la valutazione quantitativa, è stata analizzata la fiamma premiscelata metano/aria variando il rapporto di equivalenza globale.

Nelle Figg.2 e 3 sono riportati i rapporti  $C_2^*/CH^*$  e  $CH^*/OH^*$  al variare del rapporto di equivalenza ( $F$ ).

Parimenti, è possibile stimare il rapporto di equivalenza locale con le misure LIBS. La Fig.4 riporta un tipico spettro LIBS misurato nella fiamma premiscelata con le linee di emissione atomica delle specie in esame, vale a dire H, O e N. I rapporti H/O misurati e riportati al variare del rapporto di equivalenza in Fig.5, mostrano una correlazione lineare.

Per verificare l'affidabilità delle tecniche di chemiluminescenza e di LIBS in situazioni variabili di rapporto di equivalenza locale che vanno dallo stechiometrico alla condizione ricca di combustibile sono state studiate due fiamme a diffusione di metano a

due diverse portate di combustibile per una fissata portata di aria esterna 35.5 l/min. Queste due fiamme sono caratterizzate da un diverso tempo di residenza e quindi da una diversa altezza di fiamma (28 e 65mm). E' stata anche analizzata una fiamma di etilene - altezza di fiamma 65mm - in quanto l'etilene è l'idrocarburo che si forma rapidamente come intermedio di combustione da combustibili pratici di più elevato numero di atomi di carbonio, tipicamente contenuti in combustibili fossili liquidi, ed è quindi rappresentativo dei combustibili pratici stessi. Le misure sperimentali relative a tutte le condizioni analizzate sono riportate nel Report tecnico della Linea 1. Per brevità, solo a titolo di esempio si riportano qui i dati ottenuti nella fiamma a diffusione di metano (28 mm) e di etilene accoppiando chemiluminescenza e LIBS.

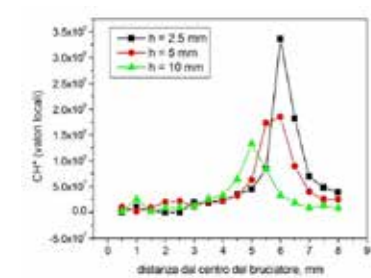


Figura 6. Profili radiali del segnale (valori puntuali) di  $CH^*$  nella fiamma a diffusione di metano (28 mm).

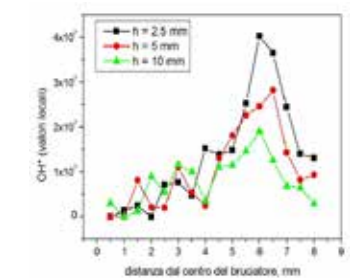


Figura 7. Profili radiali del segnale (valori puntuali) di  $OH^*$  della fiamma a diffusione di metano (28 mm).

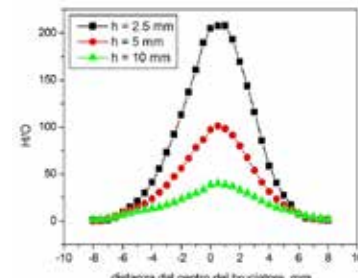


Figura 8. Profili radiali del rapporto H/O, ottenuto tramite LIBS nella fiamma a diffusione di metano 28 mm.



Nella fiamma di metano 28mm, misure di chemiluminescenza e di LIBS sono state effettuate in funzione del raggio a tre altezze dal bordo del bruciatore: 2,5, 5 e 10 mm. Al fine di ottenere i valori locali dei segnali di  $\text{CH}^*$  e  $\text{OH}^*$  lungo il raggio della fiamma, ai segnali integrali di chemiluminescenza del  $\text{CH}^*$  e  $\text{OH}^*$  ottenuti è stata applicata una procedura matematica di inversione (trasformata di Abel). I valori locali di chemiluminescenza del  $\text{CH}^*$  e  $\text{OH}^*$  sono riportati, rispettivamente, nelle Figure 6-7.

Misure di LIBS sono state eseguite nelle stesse posizioni spaziali delle misure di chemiluminescenza. I corrispondenti rapporti H/O sono riportati in Fig.8 in funzione della distanza dal centro del bruciatore, alle tre diverse altezze indagate. Per ottenere il rapporto di equivalenza  $F$  locale nelle diverse posizioni indagate della fiamma a diffusione è stata utilizzata la curva di calibrazione ottenuta nella fiamma premiscelata (Fig.5). Il rapporto  $F$  così calcolato, sovrapposto agli andamenti del segnale di chemiluminescenza del  $\text{CH}^*$  e  $\text{OH}^*$  per le tre altezze indagate, è riportato nella Fig.9. Il valore massimo del segnale di chemiluminescenza del  $\text{CH}^*$  corrisponde alla posizione di fiamma caratterizzata da  $F=1$ . Da queste misure si evince quindi che sia le misure di chemiluminescenza che quelle di LIBS consentono di localizzare il fronte di fiamma e ricavare il rapporto locale aria/combustibile. In particolare, mentre le misure di chemiluminescenza possono dare informazioni in prossimità del fronte di fiamma, le misure LIBS consentono di ottenere il rapporto di equivalenza anche in zone distanti dal fronte di fiamma.

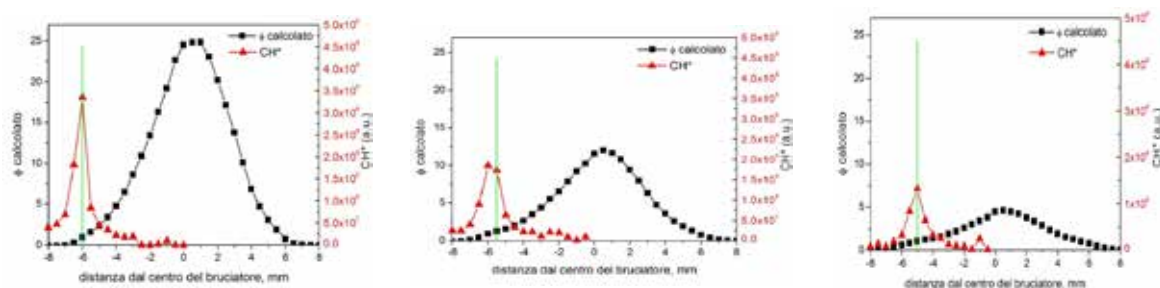


Figura 9. Confronto tra il rapporto di equivalenza  $\phi$  calcolato e l'andamento di  $\text{CH}^*$  (valori locali) a 2,5 (sinistra), 5mm (centro) e 10mm (destra) di altezza in funzione della distanza dal centro della fiamma a diffusione di metano (28mm).

E' stata anche studiata la fiamma di etilene in quanto l'etilene è il prodotto di conversione rapida di idrocarburi di elevato peso molecolare (maggiori del butano) e tipicamente contenuti nei combustibili fossili. L'elevata quantità di fuliggine in questo tipo di fiamma non ha consentito una soddisfacente misurazione con la tecnica di chemiluminescenza. Sono invece riportati in questa sezione i risultati ottenuti con la tecnica LIBS. In particolare, la Fig.10 riporta i risultati ottenuti per la fiamma di etilene in termini del rapporto di equivalenza in funzione della distanza dal centro del bruciatore. Il valore unitario del rapporto di equivalenza è ottenuto a una distanza radiale di circa 3.5 mm.

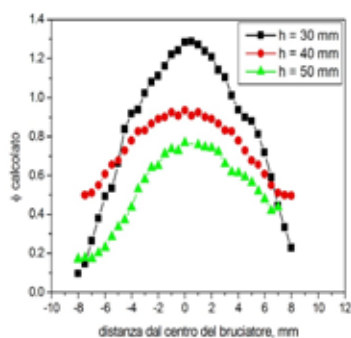


Figura 10. Profili radiali del rapporto di equivalenza nella fiamma a diffusione di etilene.

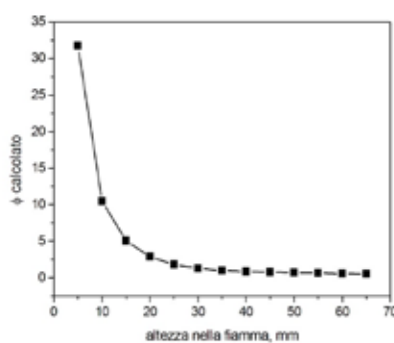


Figura 11. Andamento assiale del rapporto di equivalenza nella fiamma a diffusione di etilene.

L'andamento assiale del rapporto di equivalenza calcolato è mostrato in Fig.11. Il valore di  $F$  unitario è ottenuto per un'altezza in fiamma di circa 35 mm.

In sintesi, i risultati dell'attività dimostrano l'applicabilità delle tecniche di chemiluminescenza e di LIBS in sistemi premiscelati e a diffusione per il controllo fine del rapporto di equivalenza locale, ovvero

della miscelazione ai fini della massima conversione ed efficienza energetica. L'accuratezza dei dati ottenuti permette, peraltro, il loro utilizzo come database per l'attività di modellazione svolta nell'attività 1.3 e di seguito descritta.

La sperimentazione effettuata ha anche mostrato che l'impiego delle misure di chemiluminescenza è utile per rilevare il fronte di fiamma e misurare il rapporto di equivalenza in condizioni non fuliginose. La tecnica LIBS è di utilizzo più generale in quanto le misure sono fattibili in qualsiasi posizione nel combustore, anche in presenza di fuliggine o laddove la temperatura dei gas è bassa, come ad esempio nelle zone di premiscelazione e allo scarico del combustore.

- [1] Migliorini, F., et al. "Analysis of chemiluminescence measurements by grey-scale ICCD and colour digital cameras." *Measurement Science and Technology* 25.5 (2014): 055202.
- [2] Kojima, Jun, Yuji Ikeda, and Tsuyoshi Nakajima. "Spatially resolved measurement of OH\*, CH\*, and C2\* chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane/air premixed flames." *Proceedings of the Combustion Institute* 28.2 (2000): 1757-1764.

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

In linea con il programma e gli obiettivi previsti sono stati sviluppati e implementati sistemi diagnostici spettroscopici in-situ per il controllo dell'efficienza dei sistemi di conversione locale di energia. Le problematiche di applicazione delle diagnostiche nelle diverse condizioni sperimentali sono state verificate su sistemi di combustione premiscelate a diffusione di metano ed etilene.

Sono state sviluppate e applicate tecniche di chemiluminescenza e di laser induced breakdown (LIBS) in condizioni di fiamma premiscelate e a diffusione che riproducono le diverse condizioni di miscelazione e di eccesso d'aria che caratterizzano i sistemi reali di conversione energetica. L'attività ha portato alla realizzazione di una procedura per la determinazione, locale e istantanea, all'interno dei combustori del livello di miscelazione in termini di rapporto di equivalenza locale (rapporto tra la miscela combustibile e comburente locale e la miscela combustibile e comburente stechiometrica) che determina l'efficienza di conversione.

### **Deliverable Linea 1.1**

Nel Report tecnico della Linea 1 si riporta la descrizione dettagliata delle diagnostiche e dei protocolli di misura degli indicatori del livello di efficienza di conversione energetica che sono il deliverable della linea 1.1.

E' stato verificato su sistemi da laboratorio premiscelati e a diffusione che il controllo del processo di conversione a livello locale può essere ottenuto mediante diagnostiche di emissione spontanea (chemiluminescenza) sensibile ai radicali OH quali segnatura del fronte di fiamma, e di LIBS che determina la concentrazione degli elementi, in particolare H e O, da cui determinare il rapporto di equivalenza. Le tecniche hanno valore quantitativo per la determinazione del rapporto di equivalenza locale mediante opportuna calibrazione dei segnali che è stata effettuata nel corso della sperimentazione.

## 1.2 – Studio dell’effetto dei parametri di combustione (velocità dei flussi e rapporto di alimentazione combustibile/comburente) sul livello di miscelazione e sull’efficienza di conversione in fiamme turbolente mediante la diagnostica di chemiluminescenza e di laser induced emission (LIE).

### Obiettivi

Studio e valutazione dell’effetto dei parametri di esercizio (velocità e rapporto di alimentazione combustibile/aria) che influenzano il miscelamento e la completa conversione energetica.

### Risultati conseguiti

In considerazione della turbolenza che caratterizza la gran parte dei sistemi reali di conversione energetica le tecniche sviluppate e implementate in fiamme a diffusione sono state preliminarmente testate su quella che rappresenta la struttura elementare di una fiamma turbolenta, ovvero la fiamma a controdiffusione [1]. Nella fiamma a controdiffusione, combustibile e comburente sono alimentati da due getti contrapposti posizionati ad una distanza e con portate fissate; la miscelazione dei due flussi determina l’instaurarsi di tre regioni: una zona caratterizzata dall’incontro dei due flussi contrapposti, chiamata piano di stagnazione, e due zone, a destra e a sinistra del piano di stagnazione, caratterizzate dalla presenza di solo combustibile e dalla presenza di combustibile miscelato con il comburente. Il reattore fiamma a controdiffusione è perciò un reattore monodimensionale in cui è possibile seguire il progresso della reazione chimica lungo la coordinata spaziale che va da un condotto di adduzione all’altro. La Fig.1 riporta il sistema sperimentale utilizzato e la schematizzazione della fiamma in tre zone.

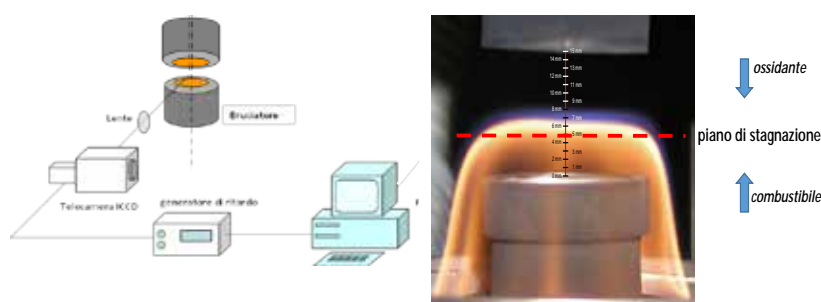


Figura 1. Sistema sperimentale per la misura di OH\* e schematizzazione delle zone tipiche della fiamma a controdiffusione.

Misure di chemiluminescenza di OH sono state effettuate in una fiamma di etilene utilizzando come detector dell’emissione spontanea una telecamera intensificata e misurando lo spettro di emissione da 200 a 600nm (attività IRC/CNR e DICMAPI/UNINA). Così come già verificato nelle fiamme a

diffusione a flussi paralleli la misura di segnali di chemiluminescenza ha rilevanza per la misura di OH nelle zone di fiamme caratterizzate da una bassa concentrazione di inquinanti. I dati sperimentali raccolti nella fiamma a controdiffusione sono alla base dell’attività di sviluppo e implementazione del modello sviluppato nella linea 1.3, utilizzato per ottenere numericamente le mappe di stabilità in funzione della strain rate - intesa come il gradiente assiale di velocità - e della concentrazione di combustibile.

Nel caso di sistemi di combustione dove le regioni di ossidazione e pirolisi non sono ben distinte e coesistono radicali OH e composti particellari, questi ultimi che emettono in un ampio intervallo di lunghezze d’onda, è stata messa a punto una tecnica di emissione indotta da laser (LIE) per la misura simultanea di OH, indicatore di efficienza di combustione e di prodotti ad alta massa molecolare

(fuliggine e composti organici di alta massa molecolare) rappresentativi di un basso grado di conversione. La tecnica LIE, implementata su fiamme a diffusione è stata così utilizzata per lo studio dell’effetto dei parametri di

Parametri delle fiamme turbolente

	Combustibile	D (mm)	v (m/s)	Q (cm <sup>3</sup> /s)	Re
Fiamma Etilene (A)	Etilene	3	52	367,4	20710
Fiamma Etilene (B)	Etilene	3	22,4	158,3	8921
Fiamma Metano	Metano	2,5	24,4	119,7	4245

combustione sul livello di miscelazione e sull'efficienza di conversione in fiamme turbolente di metano ed etilene i cui parametri operativi sono riportati in tabella.

Lo schema dell'apparato sperimentale è riportato in Fig.2 mentre la Fig.3 riporta lo schema del bruciatore e due tipiche immagini di fiamme turbolente di etilene e di metano prodotte.

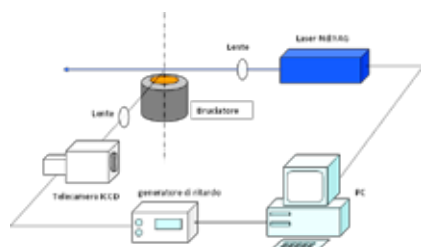
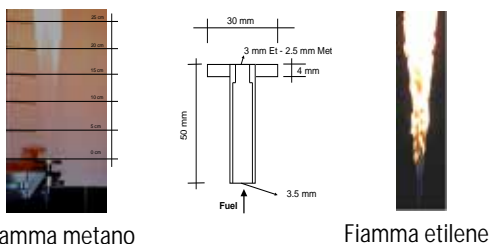


Figura 2. Apparato sperimentale per le misure di emissione indotta da laser.



Fiamma metano

Fiamma etilene

Figura 3. Schema del bruciatore a fiamma turbolenta e fotografie di tipiche fiamme prodotte.

La tecnica LIE è in grado di eccitare sia i radicali OH dal livello fondamentale ad un livello eccitato, sia molecole aromatiche. Un tipico spettro di emissione è riportato in Fig.4.

Esso mostra tre contributi principali: il primo contributo, cioè la banda di emissione del radicale OH a circa 315 nm, è sovrapposto ad un fondo di emissione dovuto alla fluorescenza nell'intervallo 300-400nm di specie carboniose di elevata massa molecolare e all'incandescenza della fuliggine (>400nm). Questi due ultimi segnali sono ottenuti per deconvoluzione dello spettro misurato.

In Fig.5 sono riportati i profili radiali di OH misurati nella fiamma turbolenta di etilene denominata Fiamma A (vedi condizioni operative in tabella), a due differenti altezze di fiamma riportati in termini del parametro adimensionale dato rispettivamente da  $r/D$  e  $x/D$  con  $r$  raggio,  $x$  distanza dal bruciatore e  $D$  diametro del bruciatore.

Una valutazione dell'efficienza di conversione è fornita dalla misura delle concentrazioni delle specie prodotte dalla combustione incompleta del combustibile causata dalla non perfetta miscelazione. Traccianti di scarsa efficienza sono le particelle di fuliggine, responsabili dell'emissione di radiazione per incandescenza (LII), insieme alla classe di composti responsabili del segnale di fluorescenza a larga banda (LIF), che comprende gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) fino a composti di elevata massa molecolare precursori della fuliggine presenti in forma di nanoparticelle di carbonio organico (NOC).

Dal segnale di fluorescenza è stata valutata la frazione di volume delle specie fluorescenti sulla base di

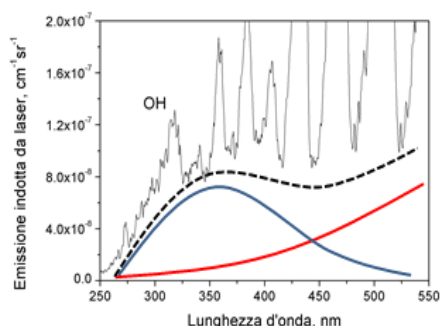


Figura 4. Spettro di emissione indotta da laser a 213nm misurato in una fiamma turbolenta di etilene. In rosso il segnale di incandescenza, in blu il segnale di fluorescenza, tratteggiato il segnale ricostruito di emissione totale.

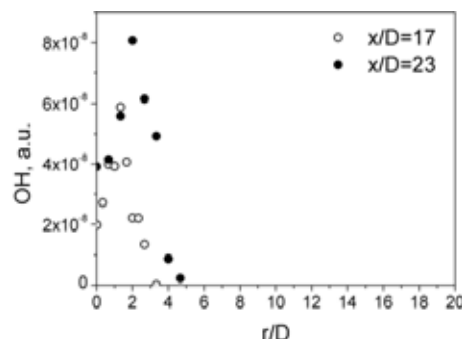


Figura 5. Profilo radiale di OH misurato nella fiamma turbolenta A di etilene a due altezze di fiamma.

calibrazioni effettuate in fiamme laminari premiscelate confrontando l'intensità dei segnali di fluorescenza con dati di assorbimento di luce ed utilizzando valori di letteratura per l'indice di

rifrazione. In Figura 6 sono riportati i profili di concentrazione di NOC e di fuliggine, indicatori della bassa efficienza di miscelazione e di conversione, misurati nella Fiamma A di etilene. La formazione di NOC è in stretta correlazione con il profilo di OH indicando che proprio in prossimità del fronte di fiamma, a causa delle elevate temperature lato combustibile, si innescano i processi pirolitici responsabili della formazione di notevoli quantità di IPA e NOC.

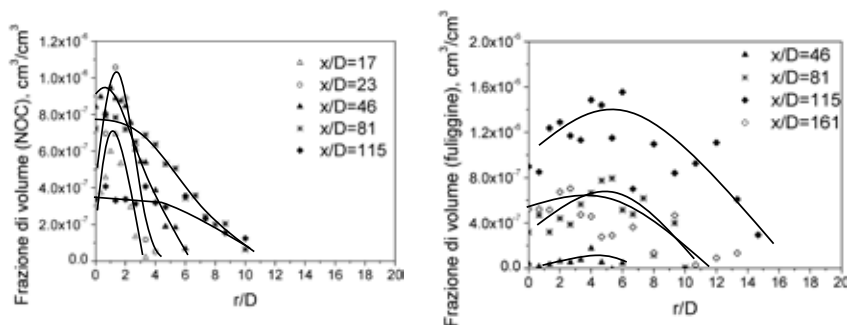


Figura 6. Concentrazione di NOC (sinistra) e di fuliggine (destra) ottenuta da LIE a quattro altezze nella fiamma A di etilene.

Il secondo indicatore di una riduzione dell'efficienza di conversione è dato dal segnale di incandescenza dal quale è stata valutata la frazione di volume di fuliggine attraverso un'analoga calibrazione a quella già fatta nel caso del segnale di fluorescenza. La fuliggine è in parte prodotta dalla trasformazione e

crescita del NOC ed in parte dall'aggiunta di massa per crescita superficiale da parte di composti molecolari. I profili assiali delle concentrazioni di NOC e fuliggine mostrano la rapida comparsa di prodotti ad alta massa molecolare e nanoparticelle già a piccole distanze dal bordo del bruciatore indicando che la formazione di tali composti non è controllata dalla cinetica chimica, ma dalla miscelazione turbolenta. E' stata riscontrata una minore formazione di fuliggine nella fiamma con un più alto grado di turbolenza, Fiamma A rispetto alla B, a dimostrazione che la turbolenza influisce notevolmente sulle modalità con cui si attua la combustione, aumentando la miscelazione, e di conseguenza l'efficienza di conversione. *I dati raccolti nelle fiamme turbolente sono stati utilizzati per validare il modello numerico messo a punto nella Linea 1.3.*

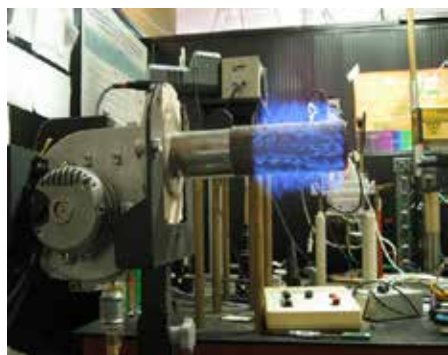
Confrontando i profili assiali di NOC e fuliggine nelle due fiamme A e B, è stato anche osservato che nella zona che precede la formazione della fuliggine, la formazione di NOC è simile nelle due fiamme perché in questa zona di fiamma il grado di miscelazione è basso e prevalgono fenomeni di coagulazione e deidrogenazione dei precursori controllati dalla cinetica chimica. A quote più alte, un aumento del grado di miscelazione comporta una differenza nel processo di formazione della fuliggine nelle due fiamme particolarmente per quanto riguarda la crescita superficiale e l'ossidazione, processi che sono maggiormente dipendenti dalla concentrazione delle specie e dalla temperatura, pertanto qui la concentrazione di prodotti di combustione risente della frazione di miscelamento.

### Diagnostica di controllo dell'efficienza in bruciatori per caldaie domestiche

Le specie carboniose di alta massa molecolari rappresentando un indice di un processo di combustione poco efficiente, sono state successivamente misurate attraverso la LIE, anche in bruciatori reali di piccola taglia al variare della potenza e del tipo di bruciatore utilizzato. In particolare sono state prese in considerazione due tipologie base di bruciatori: uno di tipo premiscelato e l'altro a diffusione, di seguito descritti.

Negli ultimi anni i bruciatori a gas ad aria soffiata hanno subito importanti innovazioni seguendo l'evoluzione delle normative di settore. In particolare, la richiesta di consumi elettrici sempre più bassi, oltre alla necessità di ridurre le emissioni di inquinanti abbinata a quella di modulare il carico, soprattutto in applicazioni a condensazione, hanno indotto all'utilizzo di tecnologie di combustione premiscelata. Infine la costante richiesta di riduzione di ingombri e ottimizzazione dei costi ha portato a progettare camere di combustione a sempre più alta intensità di combustione, come i bruciatori radianti ed in particolare i bruciatori in tessuto metallico. Nel bruciatore a fiamma premiscelata

utilizzato per la sperimentazione, mostrato in Fig.7, la combustione avviene al di sopra di una maglia metallica. La portata di alimentazione del metano determina la potenza esercita, mentre il funzionamento e l'ottimizzazione del bruciatore sono stabiliti in funzione della portata d'aria alimentata.



**Figura 7** Bruciatore a gas a fiamma premiscelata installato presso il laboratorio dell'IRC-CNR.

Nel settore del riscaldamento la maggioranza dei bruciatori a combustibile liquido utilizza invece i bruciatori a diffusione con caratteristiche molto simili alle fiamme a diffusione a flussi paralleli, precedentemente descritte. Il funzionamento del bruciatore utilizzato, mostrato in Fig.8, si basa sostanzialmente su quello di un bruciatore a flussi paralleli, con la differenza, che nel caso in esame, la testa del bruciatore presenta una serie di sei ugelli di uscita del metano, ciascuno con un diametro di circa 4.5mm per una più corretta e ottimale distribuzione dei flussi di combustibile e di comburente, e pertanto una più corretta miscelazione dei flussi. Anche in questo caso la portata di alimentazione del metano determina la potenza esercita, mentre il funzionamento e l'ottimizzazione del bruciatore sono stabiliti in funzione della portata d'aria alimentata.



**Figura 8:** Bruciatore per gas/liquidi a diffusione a flussi paralleli installato presso il laboratorio del IRC-CNR.

Dalle misure di LIF e LII usando le costanti A e B determinate su fiamme premiscelate e correlazioni del tipo:

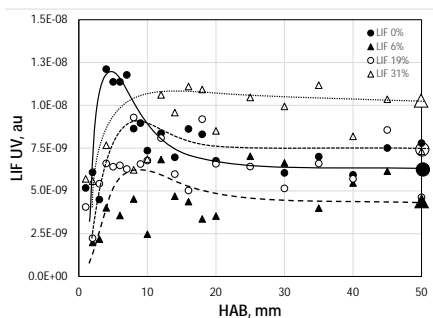
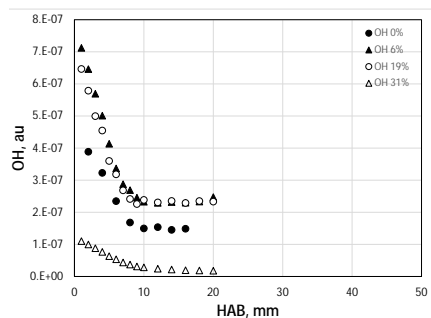
$$LIF = A \times F_{V \text{ NOC}}$$

$$LII = B \times F_{V \text{ Soot}}$$

sono state determinate le frazioni di volume di nanoparticelle di carbonio organico e di fuliggine ( $F_{V \text{ NOC}}$  e  $F_{V \text{ Soot}}$ ). Dalle misure

effettuate, entrambi i sistemi, sia quello diffusivo che quello premiscelato eserciti con metano hanno mostrato avere un basso impatto ambientale in termini di emissione di fuliggine.

La Fig.9 riporta i profili di emissione spontanea (chemiluminescenza), dovuta a radicali OH, e di fluorescenza, indicativa di prodotti incombusti, misurati nel bruciatore premiscelato con potenza di 8 kW in funzione dell'eccesso d'aria alimentata. Misure analoghe sono state ottenute operando il bruciatore con una potenza di 16kW.



**Figura 9** Profili di OH e LIF dall'altezza dal bordo del bruciatore in funzione dell'eccesso d'aria a 8kW.

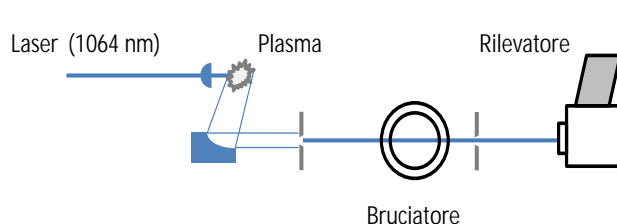
Grazie all'analisi del profilo di OH è stato determinato l'intervallo di eccesso d'aria (6-19%) che determina la massima conversione e/o efficienza del sistema. Con un eccesso d'aria del 31% la concentrazione di OH diminuisce fino ad ottenere il completo spegnimento

della fiamma per eccessi di aria superiori. A valle del fronte di fiamma sono formati anche prodotti di combustione incompleta rilevabili dalle misure di LIF. La concentrazione di tali composti raggiunge il massimo valore nella fiamma con lo 0% di eccesso di aria. Tali composti sono un indice dell'inefficienza del processo di conversione energetica e la loro concentrazione in prossimità del fronte di fiamma diminuisce per effetto dell'aumento dell'eccesso di aria. In particolare, la minima concentrazione di tali prodotti di combustione incompleta è misurata nella condizione di 6% di eccesso di aria a conferma che la condizione di fiamma più efficiente si realizza con un valore intermedio di eccesso d'aria rispetto allo stechiometrico. Risultati analoghi sono stati ottenuti aumentando la potenza del bruciatore. In particolare, a 16kW di potenza, la massima conversione energetica si ottiene con un eccesso di aria del 19% e che in corrispondenza di tale valore si registra la minima concentrazione di prodotti di combustione incompleta.

Pertanto, si può concludere che le tecniche di diagnostica ottica basate su emissione indotta da laser nell'UV consentono di effettuare misure puntuali con risoluzione spaziale abbastanza elevata per valutare l'efficienza del sistema di combustione localmente evidenziando eventuali inhomogeneità del processo di combustione siano esse dovute ad una specifica configurazione reattoristica o ad una situazione sperimentale contingente.

### ***Tecnica spettroscopica UV-Vis di misura dell'efficienza di conversione***

Come metodo di valutazione dell'efficienza di conversione di combustione, alternativo alla misura di chemiluminescenza e di emissione indotta da laser, è stata messa a punto una procedura di valutazione in-situ della concentrazione locale di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> basata su misure spettrali di assorbimento della luce incidente nel campo 190-400nm ottenuto dal plasma formato per effetto della luce laser focalizzata nell'UV. Tali attività hanno riguardato preliminarmente fiamme laminari premiscelate di etilene/aria stabilizzate su di un bruciatore standard di tipo McKenna. Lo schema sperimentale è mostrato in Fig.10.

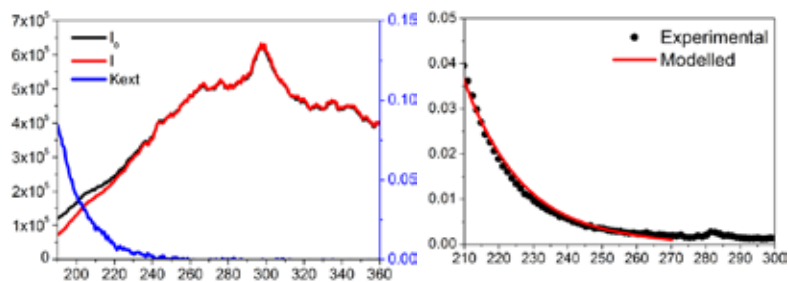


**Figura 10** Lay-out sperimentale per le misure di assorbimento della luce laser focalizzata nell'UV.

Per la determinazione del coefficiente di assorbimento ( $K_\lambda$ ) si è proceduto a misurare lo spettro della luce trasmessa attraverso la fiamma premiscelata ( $I$ ) e lo spettro di riferimento ottenuto a fiamma spenta ( $I_0$ ). Il coefficiente di assorbimento può essere così ottenuto secondo quanto previsto dalla ben nota legge di Lambert-Beer attraverso l'equazione:  $I = I_0 \exp(-K_\lambda L)$  Tipici spettri

misurati in ( $I$ ) e in ( $I_0$ ) sono mostrati in Fig.11 insieme al coefficiente di assorbimento.

In condizioni stechiometriche o povere di combustibile, il principale contributo all'assorbimento è rappresentato dalla CO<sub>2</sub> e dall'O<sub>2</sub> che contribuiscono allo spettro di assorbimento in particolare nell'intervallo 190-250nm. Precedenti studi volti alla determinazione delle caratteristiche di assorbimento della CO<sub>2</sub> e dell'O<sub>2</sub> ad alta temperatura hanno portato alla formulazione di relazioni empiriche in grado di ricavare il contributo all'assorbimento di queste due specie, note la concentrazione e la temperatura [2].

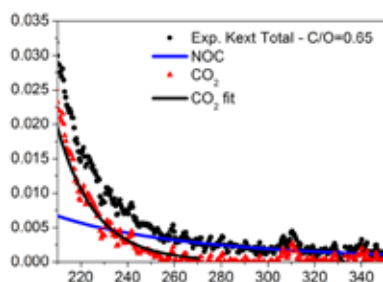


**Figura 11** Intensità di assorbimento e coefficiente di assorbimento spettrale misurata in una fiamma premiscelata stechiometrica di etilene/aria.

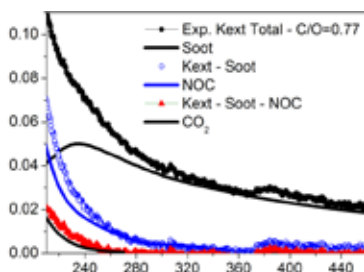
**Figura 12** Spettro di assorbimento misurato e modellato in una fiamma premiscelata stechiometrica di etilene/aria.

Da queste relazioni è possibile valutare le concentrazioni della  $\text{CO}_2$  in fiamma, misurando lo spettro di assorbimento per determinare  $K_{\text{ext}}$  e misurando la temperatura con una termocoppia. Tipici spettri a fiamma accesa ( $I$ ) e a fiamma spenta ( $I_0$ ) sono mostrati in Fig.11 insieme al coefficiente di assorbimento ottenuto dalla legge di Lambert-Beer.

La Fig.12 mostra lo spettro di assorbimento in una fiamma premiscelata in condizioni stechiometriche, insieme all'andamento ottenuto dalla relazione empirica con il parametro  $T$  pari alla temperatura misurata,  $T=1660$  K, ed una concentrazione di  $\text{CO}_2$  pari a  $N_{\text{CO}_2}=3\text{E}17$  molecole/ $\text{cm}^3$ . Si può osservare che il valore di  $N_{\text{CO}_2}$  che fornisce un'espressione di  $K_{\text{ext}}$  in accordo con i dati sperimentali è in ottimo accordo con il valore di equilibrio di  $\text{CO}_2$  che per le nostre condizioni di fiamma è pari a  $5.5\text{E}17$  molecole/ $\text{cm}^3$ . In condizioni di combustione non stechiometriche per utilizzare tale metodo di misura della  $\text{CO}_2$  è necessario applicare tecniche di deconvoluzione spettrale per sottrarre le interferenze dovute all'assorbimento di altre specie quali NOC e fuliggine. La Fig.13 riporta a titolo di esempio uno spettro di assorbimento misurato in una fiamma premiscelata di etilene con rapporto di equivalenza maggiore dello stechiometrico, ma inferiore al rapporto critico a partire dal quale si ha formazione di fuliggine ( $\text{C/O}=0.65$ ). In questo caso si può osservare che per lunghezze d'onda  $>270$  nm, dove la  $\text{CO}_2$  non assorbe, si misura un significativo assorbimento attribuibile a NOC, il cui spettro di assorbimento si estende anche a lunghezze d'onda inferiori sovrapponendosi all'assorbimento delle specie da misurare, i.e., la  $\text{CO}_2$ . Lo spettro completo del NOC è stato valutato in una condizione di fiamma in cui era già noto il contributo delle specie gassose ed è utilizzato come standard di riferimento da utilizzare per la valutazione della  $\text{CO}_2$ . Interpolando il contributo di assorbimento della  $\text{CO}_2$  con la legge precedentemente illustrata per il caso stechiometrico si ottiene un valore di  $\text{CO}_2$  pari al 5 % della frazione volumetrica.



**Figura 13** Spettro di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda misurato in una fiamma premiscelata operata in condizioni ricche ma non-sooting ( $\text{C/O}=0.65$ ). Sono riportati il contributo dei NOC e della  $\text{CO}_2$ .



**Figura 14** Spettro di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda misurato in una fiamma premiscelata operata in condizioni sooting ( $\text{C/O}=0.77$ ). Sono riportati il contributo della fuliggine, dei NOC e della  $\text{CO}_2$ .

In condizioni di combustione ancora più ricche di combustibile, overrossia in condizioni di ridotto livello di miscelazione, si ha un ulteriore contributo allo spettro di assorbimento dovuto alla fuliggine. In tal caso lo spettro si estende nel visibile per  $\lambda > 300$  nm, dove risultano trascurabili i contributi di  $\text{CO}_2$  e NOC. Per separare i contributi spettrali del NOC, della fuliggine e della  $\text{CO}_2$  in tali condizioni di combustione si è pertanto valutato l'assorbimento in distinte regioni spettrali come

dettagliato in seguito. In Fig.14 è riportato un tipico spettro di assorbimento in queste condizioni di combustione. La procedura di deconvoluzione prevede di valutare inizialmente il contributo dell'assorbimento della fuliggine nel visibile dal quale si ricava il corrispondente spettro della fuliggine nell'intero campo spettrale, nota dalla letteratura la sezione d'urto di assorbimento alle varie



lunghezze d'onda. Per sottrazione si ottiene lo spettro riportato in Fig.14 denominato  $K_{\text{ext-soot}}$ . In analogia alla procedura utilizzata nel caso della condizione di fiamma precedente, nella regione spettrale  $270 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$  si valuta il contributo all'assorbimento dovuto al NOC il cui spettro quindi sottratto nell'intero intervallo spettrale ottenendo così per differenza lo spettro della  $\text{CO}_2$ . Il valore di  $\text{CO}_2$  così ottenuto è pari al 4 % in frazione volumetrica.

È stato altresì verificato che è possibile usare la tecnica di misura dell'assorbimento spettrale in fiamma come pratica comune per ottenere una valutazione qualitativa immediata ed in-situ del livello di efficienza energetica del processo senza ricorrere alla procedura di deconvoluzione. In particolare, si può realizzare un monitoraggio/controllo di massima del rapporto di equivalenza della fiamma valutando l'assorbimento UV-Visibile in campi ristretti di lunghezze d'onda caratteristici delle tre classi di composti, i.e.,  $\text{CO}_2$ , NOC e fuliggine. In sintesi, rapporti di equivalenza maggiori di 2 (condizioni inefficienti) sono valutabili nelle condizioni in cui si rileva l'assorbimento della fuliggine nel visibile ( $>400 \text{ nm}$ ). In assenza di assorbimento nel visibile, ma di un persistente assorbimento nel campo  $270 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$ , dovuto ai NOC, si riscontrano rapporti di equivalenza tra 1.5 e 2 (condizioni di bassa efficienza). In assenza di assorbimento da NOC e fuliggine, le condizioni di rapporto di equivalenza della fiamma di etilene sono prossime al valore stechiometrico con la massima conversione energetica.

[1]. Peters, Norbert. Turbulent combustion. Cambridge university press, 2000.

[2]. Joutsenoja, T., et al. "Ultraviolet absorption spectra of carbon dioxide and oxygen at elevated temperatures." Applied Spectroscopy 55.2 (2001): 130-135.

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

L'attività 1.2 ha riguardato l'applicazione di tecniche di laser induced emission (LIE), incandescenza e fluorescenza, allo studio dell'effetto della velocità dei flussi relativi e del rapporto di alimentazione sul livello locale di miscelazione in sistemi da laboratorio laminari, in sistemi turbolenti più vicini alle condizioni di sistemi pratici e infine in bruciatori domestici. Oltre alle tecniche di LIE sono state sviluppate e implementate tecniche di assorbimento UV-Vis in grado di realizzare un monitoraggio/controllo di massima del rapporto di equivalenza della fiamma valutando l'assorbimento UV-Visibile in campi ristretti di lunghezze d'onda, caratteristici delle tre classi di composti, i.e.,  $\text{CO}_2$ , NOC e fuliggine.

I dati sono stati utilizzati come database per le simulazioni dell'efficienza di conversione di fiamme in regime laminare e turbolento, sviluppando un codice di calcolo CFD nell'attività di modellazione 1.3. Come programmato sono stati individuati i parametri di combustione (combustibile, eccesso d'aria, potenza termica) che determinano il miglioramento dell'efficienza energetica. In conseguenza del campo limitato di variabilità dei parametri di combustione realizzabili nelle condizioni sperimentali di laboratorio e della limitazione delle tecniche sperimentali di rilevazione degli OH, si è fatto ricorso alla modellazione cinetica dettagliata per determinare i regimi di miscelamento e le mappe di stabilità di fiamma e di conversione energetica in un ampio intervallo di condizioni operative. A tale scopo è stato utilizzato il modello cinetico messo a punto nella Linea 1.3 a valle della sua validazione nelle condizioni sperimentali analizzate in questa linea di ricerca. Nel programma futuro, tecniche di rilevazione più accurate e la realizzazione di sistemi sperimentali in grado di operare in un ampio intervallo di condizioni operative saranno messe a punto per validare i risultati della modellazione anche nelle condizioni operative attualmente non realizzabili.

### Deliverable Linea 1.2

Nel Report tecnico della Linea 1 si riporta la descrizione dettagliata delle diagnostiche e dei protocolli di misura utilizzati per definire i regimi di miscelamento che massimizzano l'efficienza di conversione energetica dei sistemi di conversione che sono il deliverable della linea 1.2.

Tecniche di emissione indotta da laser e di assorbimento UV-Vis sono stati utilizzati per individuare le condizioni di miscelamento, di concentrazione di combustibile e di eccesso di aria che determinano il miglioramento dell'efficienza energetica di sistemi di combustione da laboratori in regime laminare e turbolento e di bruciatori utilizzabili per la generazione locale di energia. Le mappe di stabilità di fiamma e di conversione energetica in un ampio intervallo di condizioni operative sono state ricavate utilizzando il modello cinetico messo a punto nella Linea 1.3 a valle della sua validazione nelle condizioni sperimentali analizzate.

### 1.3 – Modellazione cinetica dettagliata del processo di ossidazione in regime laminare e/o turbolento.

Unità di ricerca coinvolte:

- DICMAPI-UNINA

La caratterizzazione di tipo qualitativo o semi-quantitativo dei sistemi di combustione si avvale di modelli cinetici sempre più dettagliati in grado di predire sia il comportamento della fase gassosa che la struttura di fiamma. Grazie alle maggiori capacità di calcolo, infatti, molti e significativi progressi sono stati fatti nella comprensione della chimica delle fiamme in generale e dei processi di pirolisi e formazione di composti aromatici in particolare. Lo sviluppo di meccanismi di reazione che descrivano l'ossidazione e la pirolisi di combustibili può essere considerato come un processo gerarchico [1]: il meccanismo di pirolisi di una specie può essere parte del meccanismo di pirolisi di una specie più complessa. Ad esempio il meccanismo di reazione del sistema  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$  è parte del meccanismo di ossidazione del metano. Di conseguenza il meccanismo cinetico di una specie chimica può essere costruito sulla base di meccanismi di reazione ottenuti per specie più semplici.

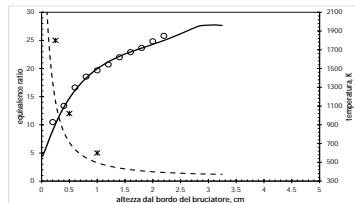
La modellazione corretta dell'evoluzione di specie complesse, come i composti aromatici e i composti provenienti dalla trasformazione delle biomasse, rimane ancora di non facile attuazione.

Il meccanismo proposto in questa attività di ricerca è basato sullo schema cinetico del GRI per le specie C1 e C2 [2] ed è costituito da 120 specie e 600 reazioni elementari. I dati termodinamici e di trasporto sono ricavati da database disponibili in letteratura [3].

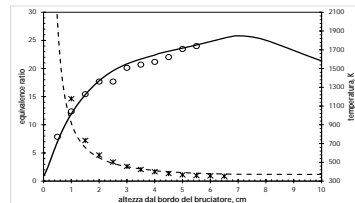
Il processo di ossidazione di un idrocarburo coinvolge molte reazioni radicaliche di estrazione di idrogeno ed addizione di ossigeno (OH e O) che portano alla formazione di composti parzialmente ossidati come aldeidi e CO e aldeidi. Questi prodotti sono successivamente ossidati a  $\text{CO}_2$  prima di lasciare le zone principali di reazione. In condizioni di combustione ricca di combustibile, percorsi di reazione alternativi a quelli già descritti complicano notevolmente il meccanismo di reazione. La mancanza di ossigeno sufficiente per le reazioni di ossidazione attiva le reazioni di ricombinazione dei radicali idrocarburici che portano alla formazione di composti di alta massa molecolare. CO diventa il prodotto finale dell'ossidazione degli idrocarburi (non ci sono abbastanza radicali OH per ossidare CO a  $\text{CO}_2$ ) e rimangono incombusti notevoli quantità di idrocarburi insaturi.

Il modello cinetico è stato utilizzato per simulare le fiamme a diffusione a getti coassiali studiate dal gruppo IENI-CNR (Linea 1.1). Per queste fiamme sono disponibili profili di temperatura e rapporto di equivalenza. Nelle Figg.1-3 si riportano i profili di temperature e di rapporto di equivalenza sperimentali e modellati per due fiamme di metano e per la fiamma di etilene. Le fiamme di metano si distinguono per una diversa velocità di uscita del combustibile – ovvero sia una diversa portata – che si riflette in un'altezza di fiamma e di conseguenza un tempo di residenza significativamente differenti. La fiamma più "lenta" (4cm/s) (Fig.1) ha il massimo di temperatura a circa 35mm dal bordo del bruciatore mentre la fiamma più "veloce" (8cm/s) (Fig.2) ha il massimo di temperatura a circa 65mm dal bordo del bruciatore. Si può notare che, per entrambe le fiamme, la modellazione ben riproduce sia il profilo di

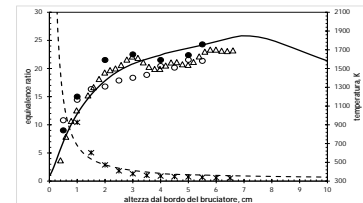
temperatura sia il rapporto di equivalenza nella prima parte della fiamma. In questa zona sia l'ossidazione che la pirolisi del combustibile sono attive e determinano la formazione dei primi radicali. La corretta modellazione di tale zona è fondamentale per una corretta modellazione della zona di ossidazione nella zona finale della fiamma. Il modello è in grado di predire correttamente la zona del massimo di temperatura sia per la fiamma "lenta" che per quella "veloce", indicando una buona capacità predittiva per quanto riguarda le reazioni principali di combustione.



**Figura 1** Profilo di temperatura e di rapporto di equivalenza predetto dal modello cinetico e confrontato con i dati sperimentali riportati nella Linea 1.1 per la fiamma di metano "lenta".



**Figura 2** Profilo di temperatura e di rapporto di equivalenza predetto dal modello cinetico e confrontato con i dati sperimentali riportati nella Linea 1.1 per la fiamma di metano "veloce".



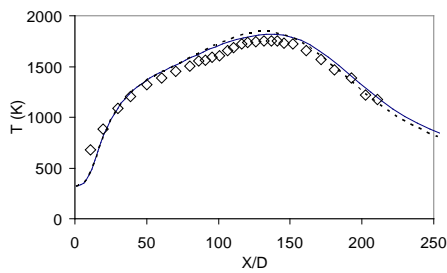
**Figura 3** Profilo di temperatura e di rapporto di equivalenza predetto dal modello cinetico e confrontato con i dati sperimentali riportati nella Linea 1.1 per la fiamma di etilene.

La fiamma di etilene è stata scelta opportunamente per ottenere un'altezza di fiamma simile a quella di metano. Infatti i dati sperimentali indicano il massimo di temperatura intorno ai 65mm dal bordo del bruciatore. I profili modellati riportati in Fig.3 predicono correttamente sia la temperatura sia il rapporto di equivalenza in prossimità del bordo del bruciatore come nella zona del massimo di temperatura. La capacità predittiva del modello per la struttura di fiamma è un tassello fondamentale per la corretta predizione della formazione di inquinanti. Gli inquinanti gassosi e particellari sono infatti fortemente influenzati dalle condizioni locali di miscelazione (rapporto di equivalenza) e di temperatura: l'utilizzo di schemi cinetici dettagliati per la predizione della formazione di tali inquinanti sarebbe inapplicabile senza una corretta predizione della struttura di fiamma.

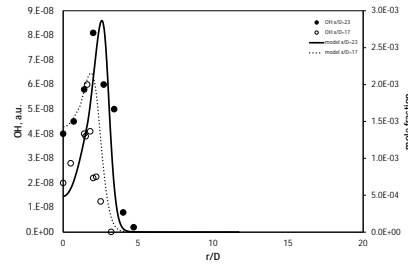
Il modello è stato anche utilizzato per simulare le fiamme turbolente di combustibili gassosi descritte nella linea 1.2. E' stato adottato un approccio RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) per la modellazione della turbolenza attraverso il trasporto di due quantità: l'energia turbolenta ( $k$ ) e la dissipazione di turbolenza ( $\epsilon$ ). Queste quantità determinano la viscosità effettiva turbolenta che governa le velocità di trasporto di materia. L'approccio flamelet scalare è stato utilizzato per accoppiare una cinetica dettagliata al campo di moto turbolento. Tale approccio fornisce un ragionevole compromesso tra costi di implementazione e la precisione del calcolo. Quando le reazioni chimiche sono limitate a regioni molto sottili, simili a una fiamma laminare, piccole rispetto alla scala di turbolenza, e i tempi chimici sono brevi se confrontati con le più piccole scale convettive, è possibile definire una struttura di fiamma che è trasportata dalle strutture di flusso. In questo caso un singolo scalare conservativo, la frazione di miscelamento  $Z$ , è sufficiente a descrivere il flusso termo-chimico e disaccoppiare la modellazione della turbolenza da quella dei fenomeni reattivi. La dipendenza funzionale della composizione, temperatura e densità da  $Z$  può essere ottenuta da un calcolo di fiamma a priori. Poiché le scale temporali della chimica della formazione di inquinanti come fuliggine e  $\text{NO}_x$  sono molto più grandi delle scale temporali della turbolenza in sistemi di combustione pratici, la simulazione di questi ultimi può essere effettuata con un post-processamento del campo di moto turbolento.

L'approccio RANS-flamelet è stato messo a punto in un codice di calcolo in-house e utilizzato per modellare la struttura delle fiamme turbolente analizzate sperimentalmente nella Linea 1.2. In Fig.4 si riporta il confronto tra i profili assiali di temperatura misurati con una termocoppia nella fiamma

turbolenta di etilene A e i risultati della modellazione. Il modello è in grado di simulare il profilo medio di temperatura in maniera adeguata.



**Figura 4** Profilo di temperatura lungo l'asse della fiamma turbolenta di etilene A. (punto: dati sperimentali; linee: risultati del modello al variare dei parametri di turbolenza).



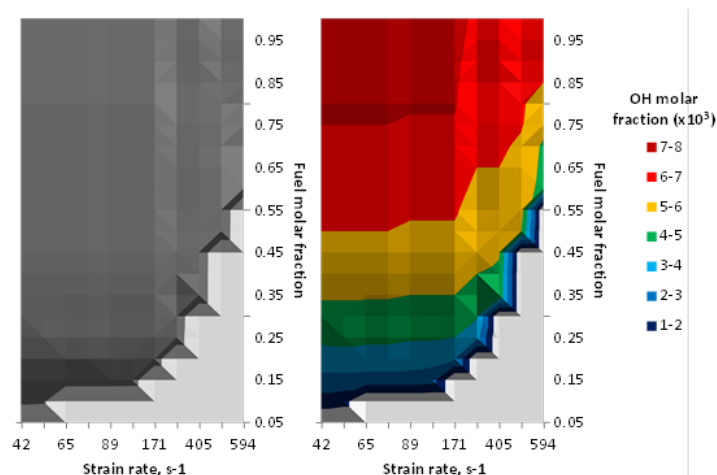
**Figura 5** Profili radiali di OH a due altezze nella fiamma turbolenta di etilene A (punto: dati sperimentali; linea: risultati del modello).

Il modello riproduce con un buon livello di accuratezza anche i profili di OH nella fiamma A così come mostrato in Fig.5.

Pertanto si può concludere che il modello cinetico messo a punto in questa linea di ricerca è in grado di simulare la struttura sia di fiamme laminari che di fiamme turbolente e quindi

può essere un valido strumento per individuare le condizioni e/o configurazioni impiantistiche più opportune per il funzionamento ottimale del sistema e il miglioramento dell'efficienza energetica.

Utilizzando lo schema cinetico di ossidazione e pirolisi è stato possibile stabilire i limiti di stabilità per l'etilene quando esso viene bruciato con aria in una struttura di fiamma a controdiffusione che rappresenta la struttura elementare di una fiamma turbolenta.



**Figura 6** Mappe di stabilità e di concentrazione di OH per l'etilene in funzione della strain-rate al variare della frazione di etilene nella corrente combustibile.

In Fig.6 si riportano le mappe di stabilità per l'etilene in funzione della strain-rate (velocità di stiramento, espressa come l'inverso del tempo di residenza nel reattore), al variare della frazione di etilene nella corrente combustibile. Tale mappa è stata ottenuta nella configurazione di fiamma a controdiffusione per la quale sono state misurate le concentrazioni di radicali OH – Linea1.1. In Fig.6 sono separate le zone in cui la fiamma risulta stabile (grigio scuro) da quelle in cui non si riesce a stabilizzare fiamma (grigio chiaro). Si può notare come all'aumentare della strain-rate la concentrazione minima di etilene per

raggiungere il limite di stabilità della fiamma cresce fino a superare il 50% della miscela comburente. L'utilizzo di tale mappa permette di individuare i livelli di miscelazione combustibile etilene/aria per i quali è possibile avere una fiamma stabile e quindi individuare le condizioni operative di combustione efficiente.

Nel riquadro a destra della Fig.6 si riportano i valori modellati della frazione molare del radicale OH nelle stesse condizioni operative. Si nota come la concentrazione di OH aumenti all'aumentare della concentrazione di combustibile e al diminuire della strain rate (aumento del tempo di residenza). L'aumento però non è indefinito e approssima un valore massimo determinato dall'equilibrio termodinamico. La fenomenologia della combustione dell'etilene in fiamme a controdiffusione è di grande aiuto nella comprensione dei meccanismi che governano la formazione dei prodotti ossidati così come dei prodotti parzialmente ossidati e potenzialmente dannosi.

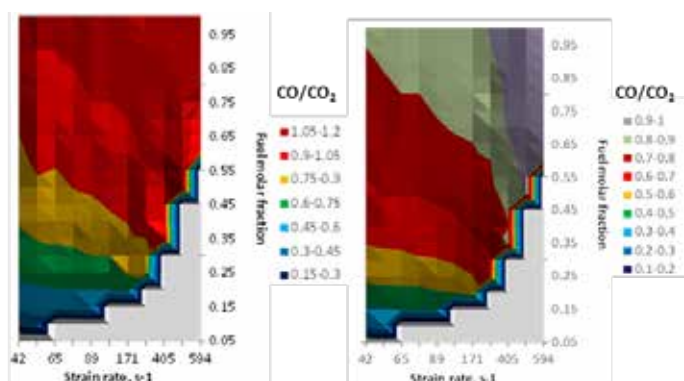


Figura 7 Mappe di rapporto CO/CO<sub>2</sub> per l'etilene in funzione della strain-rate al variare della frazione di etilene nella corrente combustibile (la mappa di sinistra è calcolata all'uscita del reattore, quella di destra sul punto di massima concentrazione di CO e CO<sub>2</sub>).

Le mappe di efficienza energetica ottenute nelle stesse condizioni operative sono riportate in Fig.7. Esse riportano il rapporto CO/CO<sub>2</sub> al variare della strain rate e della percentuale di etilene nella miscela combustibile e mostrano le zone in cui la concentrazione di CO è trascurabile (massima efficienza di conversione a CO<sub>2</sub>) e quelle in cui le reazioni di conversione del CO a CO<sub>2</sub> sono meno efficienti. Le mappe di CO/CO<sub>2</sub> sono calcolate sia al punto di stagnazione della fiamma, cioè nelle condizioni in cui i gas di reazioni escono dal reattore, che nelle condizioni di massima

concentrazione delle specie.

Tali mappe di stabilità e di efficienza sono un valido strumento per individuare le condizioni e/o configurazioni impiantistiche più idonee per la progettazione di sistemi di conversione di energia efficienti.

[1] Westbrook CK, Dryer FL. Chemical kinetics and modelling of combustion processes. Eighteen Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 749-767, 1981.

[2] [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/index.html](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/index.html), Smith, G.P.; Golden, D.M.; Frenklach, M.; Moriarty, N.W.; Eiteneer, B.; Goldenberg, M.; Bowman, C.T.; Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, Jr., W.C.; Lissianski, V.V.; Qin, Z.

[3] <http://burcat.technion.ac.il/dir/> e [http://combustion.berkeley.edu/gri\\_mech/data/nasa\\_plnm.html](http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/data/nasa_plnm.html)

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

L'attività 1.3 ha riguardato lo sviluppo di un modello cinetico dettagliato del processo di combustione di idrocarburi mediante il confronto delle simulazioni con i dati sperimentali di temperatura e del rapporto di equivalenza ottenuti in fiamme da laboratorio in regime laminare e turbolento, ottenuti dalle attività 1.1 e 1.2.

Non ci sono stati scostamenti rilevanti tra le attività svolte e i risultati attesi. Il modello è stato utilizzato per determinare i regimi di miscelamento e le mappe di stabilità di fiamme di etilene e di individuare le condizioni di massima conversione energetica.

### Deliverable Linea 1.3

Il codice di calcolo CFD in regime laminare e/o turbolento accoppiato a modello cinetico dettagliato del processo di ossidazione è il deliverable è descritto nel Report tecnico della linea 1. Esso riporta una descrizione dettagliata dello schema cinetico e delle condizioni in cui è stato validato. Nello stesso report sono riportate le mappe quantitative di stabilità e di efficienza energetica di fiamme di etilene al variare dei parametri operativi ottenute con il codice sviluppato.

### Benefici per gli utenti finali della Linea 1

Le diagnostiche spettroscopiche, il modello cinetico e il codice di calcolo messi a punto nel progetto per il controllo dell'efficienza di conversione energetica, nonché la sperimentazione svolta sui parametri che influenzano l'efficienza di conversione, costituiscono la base conoscitiva necessaria a successive attività di ricerca industriale e sviluppo di sistemi di controllo e monitoraggio del funzionamento e delle configurazioni impiantistiche migliorative dell'efficienza/conversione.

## Diffusione

1. D. Bartos, M. Dunn, M. Sirignano, A. D'Anna, A.R. Masri, "Tracking the evolution of soot particles and precursors in turbulent flames using laser induced emission", Proc. Combust. Inst. 36, submitted, 2016.
2. A. D'Anna, "Kinetics of Soot Formation". In: Reedijk, J. (Ed.) Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Waltham, MA: Elsevier, 2015.
3. M. Sirignano, L. Merotto, R. Dondè, F. Migliorini, S. De Luliis, A. D'Anna, "Modelling flame structure and pollutant formation in a coflowing burner", Combustion Theory and Modelling, submitted, 2016.
4. L. Merotto, R. Dondè, F. Migliorini, and S. De Luliis, "LIBS and Chemiluminescence Measurements for Fuel/Oxidizer Mixing Monitoring", Proceeding of the 38<sup>o</sup> Meeting of the Italian section of the Combustion Institute, Lecce, 20-23 Settembre 2015.
5. D Bartos, M Dunn, A Masri, A D'Anna, M Sirignano, "In-Situ Detection of Nanoparticles in Turbulent Flames Using Laser Induced Emissions", 19th Australasian Fluid Mechanics Conference, Melbourne, Australia, 8-11 December 2014.
6. M. Sirignano, J. Kent, A. D'Anna, "Modelling turbulent flames of ethylene by multisectional approach", International Sooting Flame 2014, August 2nd - Aug 3 2014, Pleasanton Hilton, Pleasanton, California, 2014.
7. N. Palazzo, F. Migliorini, R. Dondè, S. Maffi, S. De Luliis, "Effect of oxygen addition to the bath gas on Laser-Induced Breakdown signal of different analytes aerosols", 8th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Linz (Austria), 14-18 Settembre 2015.
8. F. Migliorini, N. Palazzo, S. De Luliis, G. Zizak, "Applicability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for monitoring of micropollutants in combustion", Proceeding of the 8th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Beijing (Cina), 8-12 Settembre 2014.
9. F. Migliorini, S. De Luliis, G. Zizak, "Soot optical properties investigation by two-color laser-induced incandescence", Proceedings of the 6th International Workshop and Meeting on Laser-induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modeling, Application, Ven, (Svezia), 8-11 Giugno 2014.
10. F. Migliorini, S. Maffi, N. Palazzo, S. De Luliis, R. Dondè, G. Zizak, "Carbonaceous particles detection by Laser-Induced Incandescence technique", Proceeding del Sesto Convegno sul Particolato Atmosferico, Genova, 20-23 Maggio 2014.
11. F. Migliorini, S. Maffi, S. De Luliis, "Investigation of carbonaceous particles by using laser-induced incandescence measurements", Proceeding of the Joint Meeting: French and Italian Sections – IFRF and The Combustion Institute, Pisa, 23-24 Aprile 2014.
12. R. Dondè, F. Migliorini, S. De Luliis, "Applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for local equivalence ratio measurements", Proceedingof the Joint Meeting: French and Italian Sections – IFRF and The Combustion Institute, Pisa, 23-24 Aprile 2014.

## Apparecchiature disponibili e acquisite

### Apparecchiature disponibili:

- ü Laser Nd:YAG (Quanta System)
- ü Telecamera intensificata
- ü Bruciatori per fiamme premiscelate e a diffusione
- ü CCD intensificata DICAM Pro
- ü Laser Nd:YAG Big Sky Quantel Spa
- ü Spettrografo e CCD intensificata LOT Oriel
- ü Bruciatore per fiamme premiscelate McKenna;
- ü Bruciatore per fiamme a diffusione co-flow;
- ü Termocoppie Tipo R (Pt - 13% Rd/Pt);
- ü Cluster di 64 processori

### Apparecchiatura acquistata nell'ambito del progetto:

- ü Oscilloscopio Digitale Lecroy WaveRunner 640Zi (utilizzato per entrambe le linee progettuali 1 e 2)
- ü Spettrografo e CCD intensificata

DESCRIZIONE DELIVERABLE Linea 1	Risultati quantitativi	Utilità per gli utenti finali
Diagnostiche e protocolli di misura degli indicatori del livello di efficienza di conversione energetica basati sulla rilevazione di specie chemiluminescenti e sulla misura della fluorescenza e dell'assorbimento della luce nell'UV.	Curve di calibrazione dei rapporti di miscelamento e di efficienza di conversione in funzione dei segnali di chemiluminescenza.	Le diagnostiche e i protocolli di misura degli indicatori del grado di efficienza di conversione energetica messi a punto nella Linea progettuale 1 insieme alla sperimentazione sui parametri che influenzano l'efficienza di conversione di sistemi di combustione costituiscono la base conoscitiva per successive attività di ricerca industriale e per lo sviluppo di sistemi di controllo e monitoraggio del funzionamento e delle configurazioni impiantistiche migliorative dell'efficienza/conversione dei sistemi di conversione locale di energia.
Definizione dei regimi di miscelamento che massimizzano l'efficienza di conversione energetica dei sistemi di conversione locale di energia.	Mappe sperimentali di efficienza energetica in funzione dei regimi di miscelamento.	
Codice di calcolo CFD in regime laminare e/o turbolento accoppiato a modello cinetico dettagliato del processo di ossidazione.	Simulazioni CFD dell'efficienza di conversione di fiamme da laboratorio in regime laminare e turbolento.	

## Linea progettuale 2: Diagnostiche di controllo e monitoraggio dell'impatto ambientale dei sistemi di conversione locale di energia che utilizzano biomasse/rifiuti

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Attività
CNR Istituto Ricerche Combustione (IRC)	2.1, 2.2
CNR Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI)	2.1, 2.2
Univ. di Napoli Federico II - Dip. Ing. Chim., Mat. e Prod. Industriale (DICMAPI-UNINA)	2.1- 2.3

### Stato dell'arte

La bioenergia, ovvero l'energia prodotta dall'utilizzo di biomasse, scarti di lavorazione e/o rifiuti e combustibili da questi derivati, rappresenta attualmente la principale fonte di energia rinnovabile in sostituzione (od integrazione) di combustibili tradizionali di natura fossile quali idrocarburi, carbone e gas naturale [1]. L'ulteriore diffusione di questa fonte energetica, soprattutto per i sistemi di generazione di piccola e media taglia, è legata allo sviluppo di sistemi di conversione di energia efficienti che siano flessibili rispetto alla varietà dei biocombustibili e a basso impatto ambientale. Infatti, sebbene l'uso di biomasse/biocombustibili sia opportuno per ridurre l'emissione di gas serra, le particolari proprietà dei combustibili derivanti da biomasse e/o rifiuti in termini di composizione, volatilità, viscosità, ecc., possono determinare, da un lato, instabilità di combustione che comportano la riduzione dell'efficienza e dall'altro, l'emissione pronunciata di inquinanti peculiari come i nanoparticolati e composti ossigenati. L'emissione di questo tipo di inquinanti è legata alle proprietà chimiche dei biocombustibili (contenuto di ossigeno e elementi inorganici) che ne influenzano le cinetiche di combustione rispetto a quelle degli idrocarburi [2]. In particolare, l'attenzione della comunità scientifica si sta attualmente concentrando sullo studio sperimentale e di modellazione dell'effetto della composizione dei biocombustibili sulla dimensione e composizione delle polveri, in quanto proprio queste caratteristiche ne determinano la reattività e la nocività nonché la successiva trasformazione in inquinanti secondari. A tale scopo, e così come indicato per il settore d'intervento B1.1 Energia elettrica da biomasse del PT-RSE 2012-2014, è perciò importante verificare la qualità e quantità di inquinanti emessi dai biocombustibili prodotti da sistemi di conversione energetica che utilizzano biomasse/rifiuti e/o biocombustibili derivati attraverso lo sviluppo di tecniche di misura degli inquinanti.

- [1]. IPCC, 2011: IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (Eds), Cambridge University Press, Cambridge, USA, 1075.
- [2]. K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland, Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel, Angewandte Chemie International Edition, 49 (21), 3572-3597, 2010.

### Obiettivi generali della Linea progettuale 2

Le attività di ricerca previste nella linea progettuale 2 hanno la finalità di mettere a punto diagnostiche di monitoraggio per il controllo degli inquinanti caratteristici dei derivati di biomasse e/o rifiuti e di studiare l'effetto di componenti tipici dei biocombustibili sulla qualità e quantità degli inquinanti emessi.

Come precisato nelle Integrazioni al programma presentato, la linea progettuale 2 è così articolata:



<b>LINEA 2: Diagnostiche di controllo e monitoraggio dell'impatto ambientale dei sistemi di conversione locale di energia che utilizzano biomasse/rifiuti</b>
Caratterizzazione off-line chimica e spettroscopica delle fasi gassose e condensate campionate in fiamme premiscelate e a diffusione.
Sviluppo di sensori "a basso costo" per la misura veloce della concentrazione del particolato fine e ultrafine basati su misure di temperatura, "temperature particle densitometry" e di conducibilità e sulla pre-separazione per effetto di forze esterne.
Modellazione cinetica dettagliata del processo di formazione di inquinanti ossigenati e carboniosi

### **2.1 – Caratterizzazione off-line chimica e spettroscopica delle fasi gassose e condensate campionate in fiamme premiscelate e a diffusione.**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IRC
- CNR IENI
- DICMAPI-UNINA

### **2.2 – Sviluppo di sensori "a basso costo" per la misura veloce della concentrazione del particolato fine e ultrafine basati su misure di temperatura, "temperature particle densitometry" e di conducibilità e sulla pre-separazione per effetto di forze esterne.**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IRC
- DICMAPI-UNINA

### **2.3 – Modellazione cinetica dettagliata del processo di formazione di inquinanti ossigenati e carboniosi**

Unità di ricerca coinvolte:

- DICMAPI-UNINA

## 2.1 Caratterizzazione off-line chimica e spettroscopica delle fasi gassose e condensate campionate in fiamme premiscelate e a diffusione.

### Obiettivi

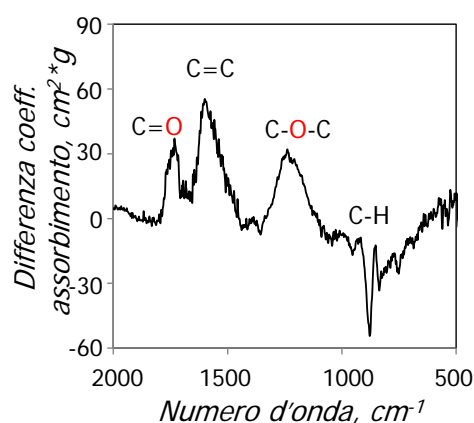
In relazione all'uso dei biocombustibili, ciò che desta maggiori preoccupazioni è l'emissione di particolari inquinanti (e.g. nano-particolati, composti ossigenati) che possono essere prodotti da questa nuova categoria di combustibili a causa delle loro particolari proprietà chimico-fisiche (struttura chimica, reattività, contenuto di inorganici) che ne modificano il processo di trasformazione/conversione in confronto con i combustibili fossili. Nell'area di intervento B1.1 Energia elettrica da biomasse del PT-RSE 2012-2014 è perciò considerato importante lo sviluppo di tecniche di misura degli inquinanti prodotti da sistemi di conversione energetica che utilizzano biomasse/rifiuti e/o biocombustibili derivati. In questo contesto e nell'ambito dell'obiettivo generale della linea 2, l'attività 2.1 ha specificamente riguardato la messa a punto delle tecniche più opportune per la caratterizzazione dettagliata degli inquinanti prodotti nell'utilizzo di componenti tipici dei biocombustibili.

### Risultati conseguiti

L'attività di ricerca relativa allo sviluppo di tecniche di analisi off-line delle fasi gassose e condensate prodotte nella combustione di biocombustibili è stata svolta dall'IRC-CNR. Essa ha riguardato in particolare la determinazione degli inquinanti contenenti funzionalità inorganiche, principalmente ossigenate, già tipicamente contenute e/o prodotte dalla combustione dei biocombustibili. Come evidenziato nello stato dell'arte, più che per quel che riguarda le emissioni gassose, l'esigenza di tecniche di monitoraggio specifiche degli inquinanti da biocombustibili è pressante per quello che concerne le fasi condensate e, in special modo, il particolato carbonioso e le sue proprietà chimico-fisiche. L'emissione di particolato carbonioso meglio noto come polveri sottili, o polveri fini, o fuliggine è un problema ancora attuale per tutti i sistemi di conversione energetica tradizionali di piccola, media a grossa taglia, per i mezzi di trasporto e per tutti i sistemi di trasformazione energetica ad alta temperatura. Tale problema può essere acuito dall'utilizzo di biocombustibili il cui effetto sulla qualità e quantità di queste emissioni è misconosciuto. E' ben documentata in letteratura una maggiore reattività della fuliggine derivata da biocarburanti che si associa ad una tossicità più elevata per tale particolato legata a diversi fattori, come ad esempio l'ossigeno legato alla superficie delle particelle, la loro granulometria e il tenore di carbonio amorfo. Tuttavia, la maggior parte degli studi sulla relazione tra la nanostruttura della fuliggine e le caratteristiche dei biocarburanti è stata condotta su sistemi di combustione pratici come i motori a combustione interna. In questa linea di ricerca, per la caratterizzazione dettagliata delle composizioni e delle funzionalità organiche e inorganiche dei prodotti inquinanti in forma di tar e di solidi carboniosi prodotti da biocombustibili sono state messe a punto tecniche avanzate di stretta pertinenza della chimica analitica (cromatografia in fase gassosa e liquida, termogravimetria, spettrometria di massa) nonché tecniche quantitative di spettroscopia Raman, FT-IR, UV-Visibile e infrarosso specifiche per determinare l'aromaticità e le funzionalità idrocarburiche e ossigenate (aldeidi, chetoni, ecc.) presenti nelle fasi condensate. Tecniche avanzate per l'analisi strutturale degli inquinanti sono state sviluppate e provate su sistemi di combustione di differente complessità (reattori premiscelati, fiamme a controdiffusione, fiamme da spray in scala pilota). I risultati ottenuti usando combustibili fossili sono stati confrontati con quelli ottenuti da biocombustibili (puri o addizionati) come nel caso dell'etilene puro ed etilene addizionato con un composto modello dei biocombustibili derivati da biomasse tipo lignine, come il dimetilfurano (DMF), gasoli e oli vegetali.

## Tecniche di Spettroscopia (UV-Vis, Raman, FT-IR) per la determinazione delle funzionalità aromatiche e ossigenate del particolato e dell'effetto dell'addizione di biocombustibili modello sulla qualità e quantità di inquinanti carboniosi

Metodi di spettroscopia UV-Visibile e Raman sono stati messi a punto per determinare l'aromaticità del particolato prodotto da fiamme laminari premiscelate di etilene e di etilene con l'addizione di componenti modello tipici dei biocombustibili come il dimetilfurano (DMF). Gli spettri UV-visibile e Raman del particolato prodotto nella fiamma di etilene e di etilene/DMF non presentano differenze dimostrando che l'addizione di combustibili ossigenati non modifica l'evoluzione (aromatizzazione e



**Figura 1** Spettro ottenuto per differenza tra lo spettro IR del particolato prodotto nella fiamma di etilene/DMF e di etilene.

crescita) delle particelle. Lo studio FT-IR dei gruppi funzionali del particolato ha invece messo in evidenza il più alto contenuto di gruppi ossigenati (OH) nel particolato prodotto dalla fiamma di etilene/DMF, come mostrato nello spettro ottenuto come differenza tra gli spettri del particolato prodotto nelle fiamme di etilene/DMF e di etilene nella regione  $600-2000\text{cm}^{-1}$ , riportato in Fig.1.

nell'organismo e sui suoi possibili effetti genotossici, sono fattori come l'area della superficie e la funzionalizzazione con gruppi sostituenti inorganici.

Il più alto contenuto di ossigeno incorporato nella struttura del particolato potrebbe essere all'origine della maggiore reattività verso l'ossidazione delle particelle derivanti da biocarburanti e la causa di più forti interazioni con i sistemi biologici. Infatti, le dimensioni sono sicuramente un parametro chiave ai fini della valutazione dell'impatto ambientale del particolato ma per quanto riguarda l'interazione con i tessuti biologici oltre alla dimensione, a svolgere un ruolo decisivo sulla sua diffusione

## Tecniche di fluorescenza per il monitoraggio degli aromatici presenti nel combustibile e prodotti in combustione (Confronto tecniche in-situ e off-line)

Le fasi condensate prelevate in fiamma sono state caratterizzate con la spettroscopia di fluorescenza. Tale tecnica è stata implementata dall'IRC-CNR ed è propedeutica all'attribuzione dei segnali di fluorescenza misurati *in-situ* alle diverse specie inquinanti prodotte quali aromatici leggeri e aromatici ossigenati, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), IPA sostituiti con gruppi alchilici o gruppi ossigenati e azotati. La tecnica di fluorescenza è una diagnostica sensibile e selettiva per il monitoraggio di traccianti del processo di ossidazione, intermedi ossigenati e IPA. Le fasi condensate, che si formano in condizioni ricche di fiamme laminari premiscelate e a diffusione, sono state caratterizzate mediante tale tecnica applicata sia "off-line" (in soluzione) che "in situ" (in fiamma), per studiare l'effetto dell'addizione di biocombustibili sulla composizione degli inquinanti prodotti.

Il confronto tra gli spettri di fluorescenza misurati "off-line" in soluzione su fasi condensate campionate in sistemi di combustione e la fluorescenza indotta da laser (Laser-Induced Fluorescence, LIF) applicata direttamente "in situ" negli stessi sistemi, ha consentito di attribuire i segnali LIF a specifiche classi di inquinanti. Spettri LIF sono stati acquisiti in fiamme indicate di seguito come "Fiamma 1" ( $C/O=0.5$ ,  $v=3\text{ cm/sec}$ ) e "Fiamma 2" ( $C/O=0.8$ ,  $v=4\text{ cm/sec}$ ). Gli spettri LIF misurati a varie altezze (HAB, Height Above the Burner) di fiamme laminari premiscelate di etilene/ossigeno risultano molto diversi tra loro come mostrato in Fig.2 che riporta gli spettri di fluorescenza misurati in situ nella Fiamma 1 (sinistra) e Fiamma 2 (destra). Le due fiamme sono a basso e medio contenuto di IPA, rispettivamente, come determinato mediante campionamento e gascromatografia delle fasi condensate.

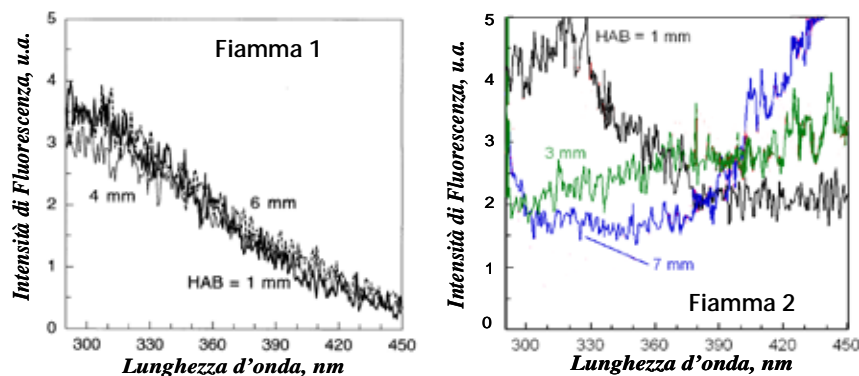


Figura 2: Spettri di fluorescenza misurati in-situ a varie HAB nella Fiamma 1 e nella Fiamma 2

Il segnale di fluorescenza è focalizzato nell'UV nella zona principale di ossidazione (HAB < 3mm), ma tale picco è più significativo nella Fiamma 1 in cui gli IPA sono meno abbondanti indicando che in queste condizioni le specie ossigenate sono i principali fluorofori. Viceversa nella zona di pirolisi (HAB > 3mm) della Fiamma 2 il segnale di

fluorescenza nell'UV scompare e appare un segnale di fluorescenza nel visibile attribuibile agli IPA. Il confronto con gli spettri di fluorescenza misurati su una miscela standard di IPA e sulle fasi condensate campionate conferma queste attribuzioni.

Sono state messe a punto tecniche in-situ basate sull'interazione della luce di un laser operato nell'UV con l'aerosol generato in combustione. Tale attività è stata svolta su due reattori di combustione: una fiamma spray di combustibili liquidi ed una fiamma a controdiffusione alimentata con combustibili prevaporizzati. L'attività su fiamma da spray è stata svolta dal IRC-CNR mentre quella su fiamma a controdiffusione dal DICMAPI-UNINA.

La tecnica LIF applicata in fiamme da spray di kerosene e gasolio è risultata utile a monitorare il combustibile residuo e quindi l'efficienza di combustione per combustibili come il kerosene e il gasolio che contengono già in origine significative quantità di IPA che fluorescono nell'UV. Le fiamme spray utilizzate sono state ottenute atomizzando i combustibili in un bruciatore a tre flussi da 100KW, inserito in una fornace di fibra ceramica (0.36 m ID e altezza 2.5 m). Le misure di fluorescenza "in situ" sono state effettuate lungo l'asse della fiamma utilizzando la quarta armonica di un laser Nd:YAG ( $\lambda_{exc} = 266$  nm). Nel caso di kerosene e gasolio, la concentrazione di IPA è elevata nella zona di pirolisi ed il segnale di fluorescenza *in-situ* è molto alto nel visibile. L'interpretazione, analogamente al caso delle fiamme premiscelate, è che la fluorescenza sia attribuibile agli IPA, con spostamento dei segnali in condizioni di alta temperatura e/o alle specie aromatiche più pesanti. La fluorescenza nell'UV nella zona iniziale è invece dovuta in larga parte alla fluorescenza del combustibile, come confermato anche dalle misure sulle fasi condensate prelevate "off-line".

Nel caso dell'olio di colza, biocombustibile privo di IPA, i profili di fluorescenza *in-situ* e off-line riportati in Fig.3 mostrano che la fluorescenza è completamente spostata nel visibile, così come trovato nel caso

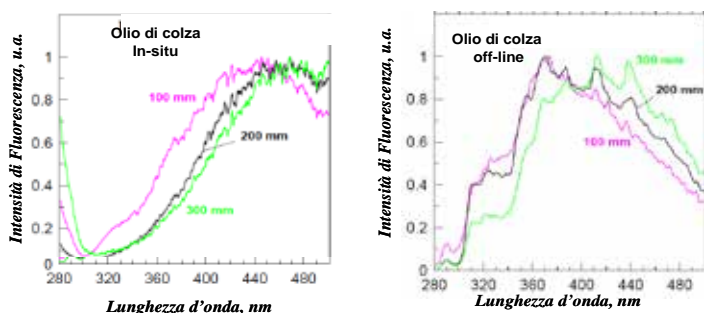


Figura 3: Spettri di fluorescenza in-situ e su fasi condensate prelevate da una fiamma da spray che brucia olio di colza a varie altezze fiamma.

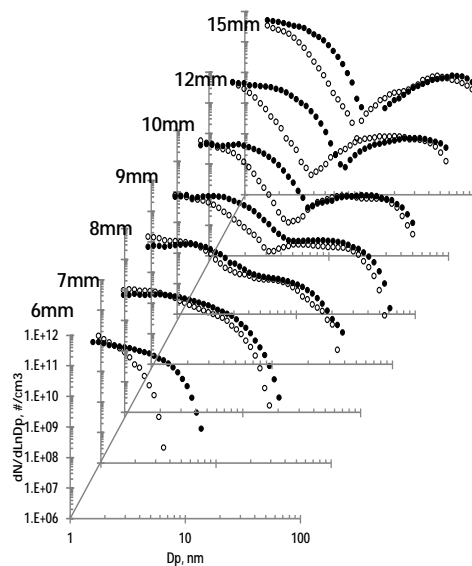
del kerosene e del gasolio ed è attribuita agli IPA e/o alle specie aromatiche di peso molecolare maggiore. Tuttavia l'interferenza dell'emissione nel visibile da parte del particolato può influenzare il profilo di fluorescenza. Pertanto, per distinguere la fluorescenza degli IPA dall'emissione dovuta al particolato è stata applicata un tecnica di misurazione di emissione della luce laser, che include la fluorescenza e l'incandescenza, ad una fiamma a

controdiffusione alimentata con etilene e differenti concentrazioni di componenti tipici di biocombustibili derivanti da biomasse quali: etanolo (EtOH), dimetiletere (DME), furano (F), metilfurano (MF) e dimetilfurano (DMF).

Così come in condizioni di combustione reale, combustibile e comburente nella fiamma a controdiffusione sono alimentati da due getti contrapposti posizionati ad una distanza e con portate fissate. I composti ossigenati in fase liquida sono stati preventivamente vaporizzati e miscelati con la corrente di etilene. Misure di fluorescenza (LIF) ed incandescenza (LII) indotta da laser nell'UV a 266nm sono state effettuate con una telecamera intensificata per la raccolta dei vari segnali ottenuti sia sincronizzando l'acquisizione del segnale all'impulso laser che ritardando l'acquisizione del segnale di 100ns per misurare l'incandescenza delle particelle di fuliggine formate in fiamma.

L'aggiunta di componenti ossigenati ha un effetto che dipende dalla zona di fiamma, dall'additivo utilizzato e dalla quantità. In condizioni pirolitiche, la presenza di composti ossigenati nel combustibile aumenta i segnali di fluorescenza nell'UV (UV-LIF) e nel visibile (VIS-LIF) attribuiti a IPA e nano particelle di carbonio organico (NOC) indicando che la presenza di ossigeno nel combustibile favorisce le reazioni di crescita molecolare e la nucleazione delle particelle. Anche il segnale di incandescenza (LII) aumenta per effetto della presenza di composti ossigenati a testimonianza che oltre alle reazioni che portano alla nucleazione di particelle è favorita anche la formazione della fuliggine per basse concentrazioni di composti ossigenati nella miscela combustibile. In condizioni ossidative EtOH e DME mostrano sempre una riduzione dei segnali indipendentemente dalla quantità di biocombustibile addizionato mostrando una notevole riduzione degli inquinanti associati ai segnali misurati. Un andamento differente è mostrato dai componenti della classe dei furani. Infatti, l'aggiunta di furani all'etilene comporta sempre un aumento dei segnali di luce emessa.

Si può concludere che in condizioni di fiamma a diffusione la presenza di componenti tipici di biocombustibili derivanti dalla trasformazione delle biomasse ha effetti positivi o negativi in dipendenza della classe di biocombustibili utilizzati.

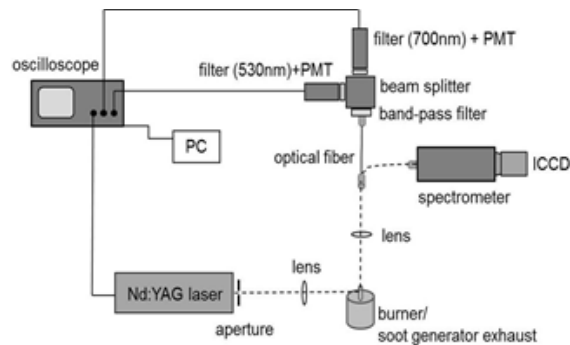


**Figura 4:** Funzioni di distribuzione delle particelle misurate a varie altezze in una fiamma di etilene e di etilene/DMF.

L'effetto dell'aggiunta di componenti tipici dei prodotti delle biomasse è stato analizzato anche in fiamme premiscelate al variare del rapporto di alimentazione della miscela reagente nell'intervallo che va dalle fiamme ricche che non producono fuliggine a fiamme ricche molto fuliginose. L'aggiunta di ossigenati riduce la formazione di NOC (LIF-UV e LIF-VIS) di circa il 30% e la formazione di fuliggine (LII) di più del 50%. In queste fiamme oltre alla misura dei segnali di fluorescenza ed incandescenza sono state misurate anche le funzioni di distribuzione delle dimensioni delle polveri mediante il campionamento in fiamma, diluizione dell'aerosol per evitarne la coagulazione e la misura della funzione di distribuzione con un misuratore di mobilità differenziale. Un esempio è riportato in Fig. 4. Tale attività è stata svolta dal DICMAPI-UNINA.

L'effetto principale dell'aggiunta del DMF è la riduzione delle particelle fini e grossolane (diametro superiore a 10nm) che contribuiscono alla concentrazione in massa del particolato, mentre invece resta significativa l'emissione di particelle sub-10nm che contribuiscono al numero di particelle emesse.

Parallelemente alle misure di emissione indotta da laser nell'UV per lo studio dell'effetto dei biocombustibili sulla formazione di inquinanti è stato studiato l'effetto della temperatura e del combustibile sulle proprietà ottiche delle particelle prodotte. Tale attività è stata condotta dallo IENI-CNR. Sono state studiate sia particelle in fiamma (temperature di circa 2000 K) che allo scarico di un generatore di particolato carbonioso (temperatura di circa 600 K). In entrambi i casi sono stati utilizzati etilene e metano come combustibili. In particolare sono state eseguite misure di incandescenza indotta da laser e misure di assorbimento a varie lunghezze d'onda.



**Figura 5.** Apparato sperimentale per le misure di incandescenza indotta da laser.

L'apparato sperimentale per le misure di LII è riportato in Fig. 5. La tecnica di incandescenza

indotta da laser è uno strumento molto potente per ottenere una misura della concentrazione di particolato carbonioso nanometrico, risolta nel tempo e nello spazio. Le misure di incandescenza sono state eseguite su fiamme a diffusione a pressione atmosferica e allo scarico di un generatore di particolato carbonioso realizzato presso il laboratorio IENI-CNR dove è possibile variare la quantità e la qualità di particolato prodotto. Sia per la fiamma che per il soot generator sono state utilizzate fiamme di etilene e metano di altezza pari a 65 mm. Le misure di incandescenza sono state effettuate variando la densità di energia del laser. Dalle varie misure effettuate nei due sistemi si conclude che per la misura del particolato con la LII è importante operare a densità di energia maggiori di  $300 \text{ mJ/cm}^2$  in quanto questo valore permette di evitare che le misure siano influenzate da proprietà ottiche diverse delle particelle a seconda delle condizioni in analisi. Viceversa, analizzare il comportamento del segnale LII e della temperatura a basse densità di energia del laser risulta un potente strumento d'indagine per dare informazioni sulle proprietà di assorbimento delle particelle e quindi sulla loro composizione in termini di aromaticità. Per comprendere il ruolo del combustibile sulle proprietà di assorbimento del particolato, le misure eseguite utilizzando i due combustibili sono state confrontate tra loro.

In Fig.6 sono riportate le misure nelle fiamme di etilene e metano (a) e allo scarico del soot generator (b), dalle quali si può osservare l'effetto del combustibile e della temperatura delle particelle sulle proprietà di incandescenza. A basse densità di energia laser si registra una differenza significativa dei valori della temperatura di incandescenza in funzione della densità di energia del laser riportati in Fig.6, in particolare nelle condizioni a freddo dello scarico del soot generator.

Questi effetti (tipo di combustibile, temperatura dell'ambiente in cui si pratica la misura LII, tempo di residenza, ecc.) vanno considerati per un corretto utilizzo della tecnica LII ai fini diagnostici. Infatti, calibrando i segnali di incandescenza per ottenere i valori di frazione volumetrica del particolato carbonioso,  $f_v$ , sono stati misurati valori diversi di  $f_v$  al variare della densità di energia del laser. Tale andamento è in contraddizione con il fatto che la concentrazione di particelle prodotte per ogni condizione sperimentale è costante e non deve variare al variare della densità di energia del laser. Ciò si giustifica solo con un cambiamento dei parametri di assorbimento delle particelle carboniose, ed in particolare con la variazione delle proprietà ottiche, in particolare dell'assorbimento, delle particelle stesse. Il differente assorbimento in un intervallo spettrale che va da 400 a 900 nm del particolato derivante da combustione di etilene e di metano è stato osservato nel generatore di particolato usando l'apparato sperimentale costituito da una lampada e da uno spettrometro con telecamera per le misure di assorbimento.

Dopo aver testato le tecniche di LII e di assorbimento su combustibili tradizionali (metano ed etilene) le tecniche saranno utilizzate nel prosieguo del progetto per provare l'effetto dell'etanolo come tipico biocombustibile nel generatore di particolato. Trattandosi di un combustibile liquido, è stato necessario mettere a punto un sistema per la vaporizzazione e la successiva combustione.

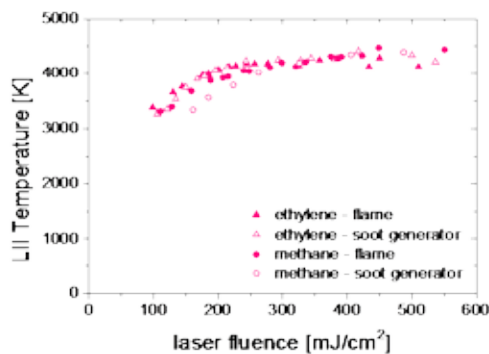


Figura 6. Temperatura di incandescenza in funzione della densità di energia misurata in fiamma e allo scarico del soot generator utilizzando etilene e metano come combustibili.



Figura 7. Sistema di vaporizzazione accoppiato ad un generatore di soot

parametri e condizioni operative per controllare le rese dei prodotti derivanti dalla pirolisi dei pneumatici fuori uso (PFU).

In Fig.7 è riportata un'immagine del sistema di vaporizzazione accoppiato al generatore di particolato. Attualmente si sta lavorando per migliorare la stabilità della fiamma alimentata con etanolo. A stabilità raggiunta si intende condurre lo stesso tipo di analisi presentata per il caso dei combustibili tradizionali.

### Studio sperimentale della pirolisi di scarti solidi ad alto contenuto di carbonio per ottenere la massima resa in biocombustibili

Parallelamente all'attività di messa a punto delle diagnostiche di monitoraggio ed in linea con quanto previsto nel programma, sono state determinate le condizioni operative di pirolisi più opportune per ottenere la massima resa in prodotti gassosi e liquidi mediante pirolisi a bassa-media temperatura da scarti solidi ad alto contenuto di carbonio e sono state caratterizzate le loro proprietà in termini di volatilità/distillazione, contenuto di idrogeno e carbonio, aromaticità e contenuto di inorganici. I processi di pirolisi a bassa-media temperatura di scarti solidi possono rappresentare un modo per ottenere combustibili dalle caratteristiche più controllate rispetto al materiale di partenza. Ciò permette di raggiungere, insieme agli obiettivi di riduzione dei rifiuti e valorizzazione energetica, anche un più accurato controllo delle emissioni derivanti dai processi di conversione energetica.

L'attività è stata svolta da IRC-CNR ed ha previsto una serie di sperimentazioni allo scopo di stabilire

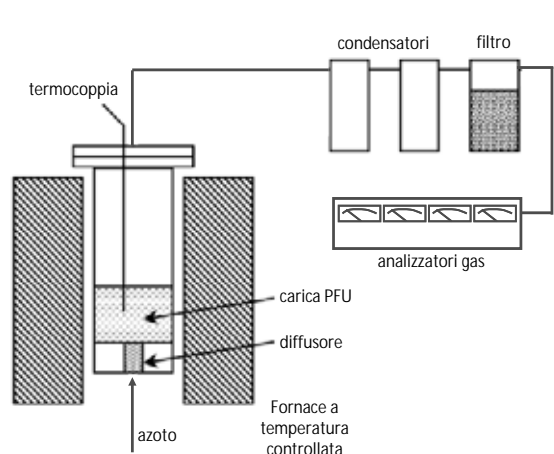


Figura 8 Apparato sperimentale per la pirolisi di PFU.

I PFU costituiscono una frazione non trascurabile dei rifiuti in aree urbane comportando un serio problema in termini di gestione e smaltimento. L'alto contenuto di carbonio e il conseguente alto potere calorifico suggeriscono l'utilizzo dei PFU come combustibile alternativo. Sono state effettuate prove di pirolisi del PFU in una fornace a temperatura controllata equipaggiata con un reattore in quarzo a "letto fluido". In Fig.8 è riportato uno schema dell'apparato sperimentale. In base ai risultati delle analisi di caratterizzazione del PFU si è scelto di effettuare prove di pirolisi in un intervallo di temperatura tra i 500 e i 700°C. Sugli oli e sul residuo solido prodotti nelle prove di pirolisi sono state effettuate misure di C/H/N (Analisi elementare), spettroscopia all'infrarosso con trasformata di Fourier (FT-IR),

spettroscopia UV-visibile, gascromatografia con spettrometria di massa (GC-MS) e termogravimetria in azoto. Sul solo residuo è stato determinato il contenuto in metalli utilizzando un ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometer) Agilent 7500CE.

Tabella 1 Risultati dell'analisi elementare C/H/N sui campioni di olio e residuo solido derivanti dalla pirolisi del PFU a temperature diverse, la prova 4pyr-PFU si riferisce ad una pezzatura della carica di 1-2mm.

Prova	T, °C	OLIO					RESIDUO SOLIDO				
		C, %	H, %	N, %	Tot	H/C	C, %	H, %	N, %	Tot	H/C
1pyr-PFU	500	85.31	10.42	<0.1	95.73	1.47	76.66	0.13	<0.1	76.79	0.02
2pyr-PFU	600	77.05	10.30	<0.1	87.35	1.60	74.60	0.04	<0.1	74.64	0.01
3pyr-PFU	700	67.55	8.60	<0.1	76.15	1.53	78.13	0.06	<0.1	78.19	0.01
4pyr-PFU	600	79.75	10.73	<0.1	90.48	1.61	84.78	0.39	<0.1	85.17	0.06

In Tabella 1 sono riportati i risultati relativi all'analisi elementare effettuata sui campioni di olio e di residuo solido derivanti dalle prove di pirolisi del PFU. Sia nell'olio che nel residuo solido il rapporto H/C non varia significativamente con la temperatura, nell'olio, però, all'aumentare di questa si nota

una apprezzabile diminuzione della somma di carbonio e idrogeno nel campione.

L'analisi FT-IR su oli e residui e l'UV-visibile, la gascromatografia con spettrometria di massa e la termogravimetria in azoto sugli oli non hanno rivelato sostanziali differenze nei prodotti derivanti dalla pirolisi alle diverse temperature e pertanto non sono riportate nel dettaglio. Si nota la cospicua presenza di dl-limonene e quantità apprezzabili di acidi grassi saturi. Dall'analisi ICP-MS i metalli presenti in maggior quantità nel residuo solido sono risultati essere zinco (5.36%), ferro (0.32%) e alluminio (0.20%). La presenza di una alta percentuale di zinco è giustificata dall'uso di ossido di zinco come attivatore del processo di vulcanizzazione durante la produzione dei pneumatici.

Non sono state apprezzate sensibili variazioni nelle rese al variare della temperatura e non si sono altresì rilevate apprezzabili modifiche nelle caratteristiche chimico-fisiche dei prodotti ottenuti dai processi di pirolisi a temperature diverse. Si può pertanto concludere che nel campo operativo tipico della pirolisi di questi materiali la carica utilizzata fornisce prodotti con caratteristiche relativamente stabili.

E' stato così individuato un processo ed campo operativo di pirolisi di questi materiali che fornisce prodotti, principalmente liquidi (rese del 60% circa) assimilabili ad oli combustibili e pertanto riutilizzabili. Nel residuo solido si concentrano le impurezze metalliche del processo che vanno considerate nella fase di smaltimento e/o di riutilizzo del residuo.



### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Le attività di ricerca della linea progettuale 2.1 sulla messa a punto di diagnostiche di monitoraggio degli inquinanti caratteristici dei derivati di biomasse e/o rifiuti è stata svolta in parallelo allo studio dell'effetto di componenti tipici dei biocombustibili sulla qualità e quantità di inquinanti emessi.

Non ci sono stati scostamenti rilevanti tra le attività svolte e i risultati attesi. In linea con quanto previsto nel programma, sono state sviluppate una serie di diagnostiche off-line per la caratterizzazione chimica e spettroscopica della fasi gassose e condensate prodotte durante la combustione di biocombustibili in miscela con combustibili fossili e di biocombustibili commerciali. Tali diagnostiche comprendono la spettroscopia UV-visibile e infrarosso, la spettroscopia Raman e la fluorescenza. Sono stati utilizzati reattori di differente complessità: da una fiamma premiscelata laminare, ad una fiamma a controdiffusione fino ad una fiamma da spray in scala pilota. L'utilizzo di differenti reattori ha permesso di individuare elementi diagnostici caratterizzanti l'emissione da biocombustibili in reattori in scala di laboratorio da utilizzare in fiamme di complessità maggiori come la fiamma da spray. I risultati ottenuti attraverso la caratterizzazione off-line sono stati di supporto all'interpretazione dei segnali ottenuti con tecniche di misura in-situ che permettono di ottenere una più veloce caratterizzazione del processo al fine di un controllo delle emissioni e delle condizioni di combustione. A tale scopo sono state sviluppate tecniche di fluorescenza ed incandescenza indotta da laser nell'UV in grado di seguire il processo di formazione di inquinanti particellari prodotti dalla combustione di biocombustibili rilevando la formazione di tre classi di composti in base alle loro caratteristiche di fluorescenza e di incandescenza. L'effetto dell'addizione di componenti modello di biocombustibili in differenti condizioni operative, in particolare di perfetta miscelazione, di combustione diffusiva in condizioni di forte eccesso di combustibile e di basso eccesso di combustibile, ha permesso di identificare condizioni di combustione che riducono l'emissione di inquinanti durante la combustione di biocombustibili. L'utilizzo di biocombustibili riduce notevolmente la formazione di particolato fuliginoso in condizioni di perfetta miscelazione mentre può addirittura aumentarne la formazione in condizioni di fiamma a diffusione indipendentemente dal biocombustibile utilizzato. Le caratteristiche del biocombustibile e la quantità miscelata con i combustibili fossili influenzano notevolmente la formazione di inquinanti, in particolare la classe dei furani promuove notevolmente la formazione di inquinanti in condizioni di combustione diffusiva. E' interessante notare che anche riducendo la formazione di particolato fuliginoso fine e grossolano, l'addizione di biocombustibili non comporta la riduzione della formazione di particelle sub-10nm che pur non contribuendo all'emissione in massa del particolato posso avere un ruolo cruciale sull'ambiente e sulla salute.

Parallelamente all'attività di messa a punto delle diagnostiche di monitoraggio ed in linea con quanto previsto nel programma, sono state determinate le condizioni operative di pirolisi più opportune per ottenere la massima resa in prodotti gassosi e liquidi mediante pirolisi a bassa-media temperatura da scarti solidi ad alto contenuto di carbonio e sono state caratterizzate le loro proprietà in termini di volatilità/distillazione, contenuto di idrogeno e carbonio, aromaticità e contenuto di inorganici.

#### Deliverable Linea 2.1

Il deliverable della Linea 2.1 è descritto nel Report Tecnico Linea 2. Esso riporta una descrizione dettagliata delle diagnostiche off-line e on-line per la caratterizzazione chimica e spettroscopica della fasi gassose e condensate prodotte durante la combustione di biocombustibili. Le diagnostiche sono state focalizzate sulla emissione di particolato, sulla determinazione di particelle sub-10nm e sulle caratteristiche funzionali specifiche derivanti dal biocombustibile utilizzato, che possono avere un ruolo cruciale sull'ambiente e sulla salute.

## Attività 2.2 Sviluppo di sensori “a basso costo” per la misura veloce della concentrazione del particolato fine e ultrafine basati su misure di temperatura, “temperature particle densitometry” e di conducibilità e sulla pre-separazione per effetto di forze esterne.

### Obiettivi

L'attività 2.2 ha come obiettivo lo sviluppo di sensori a basso costo atti al controllo e al monitoraggio dell'impatto ambientale di impianti di combustione reali.

### Risultati conseguiti

Attualmente, la maggior parte delle tecniche diagnostiche on-line e off-line del particolato richiede l'utilizzo di apparecchiature di laboratorio generalmente molto costose e non sempre di facile utilizzo specialmente in condizioni di funzionamento pratico o come diagnostica di bordo. D'altro canto, specialmente per lo sviluppo di reti di monitoraggio è necessario l'impiego di un elevato numero di sensori operanti in condizioni di esercizio non ideali, per i quali sono richiesti bassi costi, semplicità di utilizzo e la possibilità di sviluppo di sistemi miniaturizzati e possibilmente implementabili in sistemi di monitoraggio automatizzati.

Nell'ambito della presente linea progettuale si è proceduto ad attività di ricerca volte alla realizzazione di sensori a basso costo per la misurazione veloce e istantanea del particolato mediante tecniche basate sulla misura della temperatura e della conducibilità elettrica.

Nel corso delle attività sperimentali, entrambe le tecniche, hanno mostrato di essere particolarmente sensibili sia alla misurazione di basse concentrazioni di particolato sia alla determinazione della “qualità” o tipologia di particolato depositato sul sistema di analisi.

La prima parte delle attività ha riguardato lo sviluppo di un sensore di particolato basato sulla misura della temperatura dei gas mediante una termocoppia veloce, “temperature particle densitometry (TPD)” [1]. Tale attività è stata svolta da IRC-CNR. Di seguito si riporta una breve descrizione teorica alla base del principio di funzionamento di tale sistema di misurazione. Una volta inserita rapidamente in fiamma, la termocoppia si porta ad un valore di temperatura,  $T_j$ , che differisce per difetto dal valore reale dei gas di combustione,  $T_g$ , per effetto dello scambio termico convettivo dall'ambiente verso la termocoppia bilanciato dallo scambio termico radiativo della termocoppia verso l'ambiente. In una zona contenente particolato, il profilo temporale di temperatura,  $T_j(t)$ , dopo aver raggiunto un massimo inizia più o meno rapidamente a decrescere. Tale riduzione è dovuta al deposito per termoforesi del particolato sul giunto della termocoppia; tale ricoprimento agisce in un primo momento sul valore di emissività del giunto della termocoppia,  $\epsilon$ , e successivamente sul diametro,  $d_j$ . Una volta avvenuto il ricoprimento, ed al raggiungimento di un valore costante di emissività, la temperatura continua a decrescere, con pendenza inferiore, in seguito all'aumento della dimensione del diametro del giunto della termocoppia. In Fig.1a è mostrato un tipico andamento del profilo di temperatura misurato in fiamma; la transizione fra i due suddetti regimi è identificata dal tempo in cui la derivata inizia ad avere un andamento costante nel tempo. Misurando il valore di temperatura a tale tempo ed utilizzando il bilancio termico sulla termocoppia si ottiene il valore di emissività del particolato prodotto in fiamma.

In aggiunta all'emissività delle particelle, la frazione di volume di particelle è ottenuta dall'analisi del segnale di temperatura risolta nel tempo mediante un bilancio di massa sulla termocoppia e tenendo in considerazione il flusso di massa termoforetico. I risultati così ottenuti sono stati confrontati con la frazione di volume valutata dalle funzioni di distribuzioni delle particelle misurate mediante un analizzatore di mobilità differenziale (DMA) (Fig.1b).

Un prototipo di sensore è stato costruito mediante una termocoppia tipo R (Pt/Pt-13%Rh) con raggio della giunzione di 250  $\mu\text{m}$  collegata ad una scheda di acquisizione veloce dei segnali.

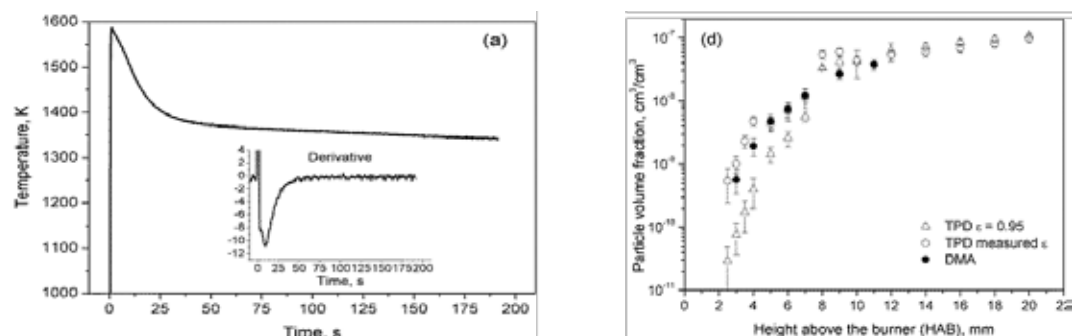


Figura 1 Profilo di temperatura nel tempo in una zona di fiamma contenente fuliggine e la sua derivata riportata come inserto (a); frazione di volume delle particelle misurate mediante TPD, e DMA

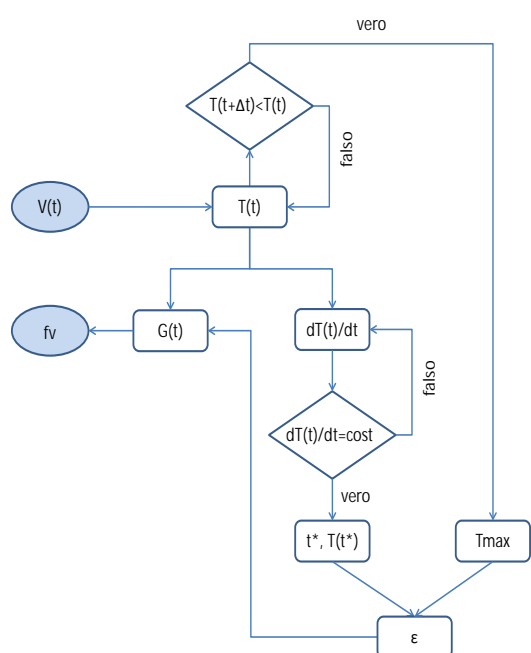


Figura 2 Diagramma di flusso del funzionamento del sensore per la misura di particolato in combustione mediante tecnica TPD.

L’ottimo accordo dei risultati ottenuti con il sensore di TPD e DMA ha mostrato che il sensore TPD ha una buona sensibilità alla misura di frazione di volume anche per particelle il cui diametro è inferiore a 10 nm. Misure TPD sono state eseguite in una fiamma a diffusione per verificare l’applicabilità del sensore al monitoraggio in un sistema di combustione pratico. Tale attività è stata svolta da IRC-CNR. I risultati di temperatura dei gas, emissività e frazione di volume di particolato hanno mostrato che il sensore è in grado di seguire le variazioni di emissività delle particelle anche nella fiamma a diffusione. Per ottenere una accurata misurazione della frazione di volume di particolato anche in ambiente ossidativo l’attività di ricerca è stata focalizzata sulla possibilità, nota la concentrazione di specie ossidanti (O<sub>2</sub> e radicali OH), di intervenire sulle equazioni di bilancio al fine di includere un termine di ossidazione. Tale attività è stata svolta dal DICMAPI-UNINA.

Le attività di ricerca effettuate ed i risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare le potenzialità di questa tecnica ai fini di un monitoraggio in continuo di un processo di combustione, ponendo, inoltre, le basi per lo sviluppo di un sensore che, attraverso la misura della

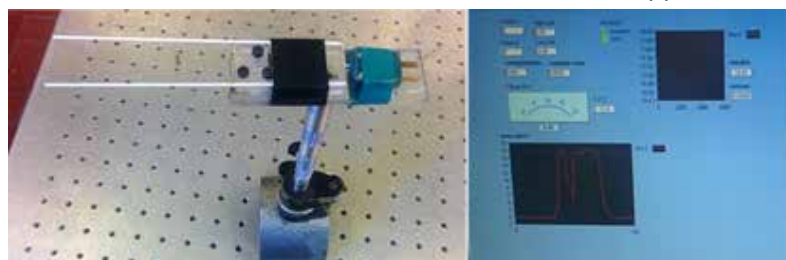


Figura 3 Sensore TPD e interfaccia di controllo.

temperatura risolta nel tempo, sia in grado di misurare la concentrazione volumetrica/massica di particolato sia localmente all’interno del sistema di combustione che nei fumi di scarico. In Fig.2 è riportato l’algoritmo, mediante diagramma di flusso, di funzionamento del sensore per la

misura di particolato in combustione mediante tecnica TPD mentre in Fig.3 è riportata una immagine del sensore e l’interfaccia di controllo.

Parallelamente alle attività di ricerca incentrate sulla definizione delle caratteristiche di funzionamento del sensore TPD, sono state svolte attività basate sulla misurazione della conducibilità elettrica di film

di particelle depositate per termoforesi per lo sviluppo di sensori di particolato di tipo conduttometrico. Tale attività è stata svolta da IRC-CNR.

Il principio di funzionamento di un sensore conduttometrico è basato sulla variazione della risposta di un circuito elettrico a seguito della deposizione dell'analita (il particolato) sul circuito stesso. Alcuni studi recentemente pubblicati hanno evidenziato la possibilità di utilizzare i sensori conduttometrici per il rilevamento di particelle di fuliggine. Ed è stato anche osservato che le caratteristiche conduttometriche sono dipendenti dalle caratteristiche chimico-fisiche delle polveri così come dalle dimensioni delle particelle stesse.

È stata perciò condotta preliminarmente un'indagine dettagliata della dipendenza della risposta elettrica dalla morfologia, composizione e proprietà ottiche di differenti classi di particelle prodotte in fiamme di etilene/aria premiscelata al variare delle condizioni operative di combustione in modo da produrre diverse classi di particolato carbonioso rappresentative delle diverse frazioni di particolato atmosferico generate da processi di combustione. Il particolato prodotto è stato dapprima caratterizzato mediante un analizzatore di mobilità differenziale (DMA) per determinare la distribuzione dimensionale delle particelle prodotte mediante campionamento dei prodotti di combustione con sonda di diluizione. Per studiare le caratteristiche elettriche delle tre classi dimensionali di particelle individuate con il DMA, sono state prelevate le particelle in tre differenti

**Tabella 1** Caratteristiche elettriche delle classi dimensionali di particelle esaminate.

campione	D, nm	r, Ohm m	s, S/m
I-HAB6	<2nm	>2E+06	<6E-07
II-HAB10	2 - 10 nm	4E+03	3E-04
III-HAB14	>>10 nm	3E+02	3E-03
submicronico	< 1 μm	2	5E-01

zone di fiamma inserendo nel punto di fiamma prescelto una sonda di diluizione tubolare e depositando le particelle su di un filtro posizionato lungo la linea. I campioni consistenti in film di nanoparticelle su filtro sono stati analizzati mediante un microscopio a scansione di sonda, NTEGRA NT-MDT, dotato di punte AFM di silicio conduttive

per effettuare misure di Spreading Resistance, SSRM.

La classe di particelle con dimensione  $D < 2\text{nm}$  presentava caratteristiche tipiche di un composto isolante. Debolmente più conduttrici sono le particelle costituenti la mode con  $2\text{ nm} < D < 10\text{ nm}$ , mentre sensibilmente più conduttiva è la terza classe con diametri più elevati  $>> 10\text{ nm}$ .



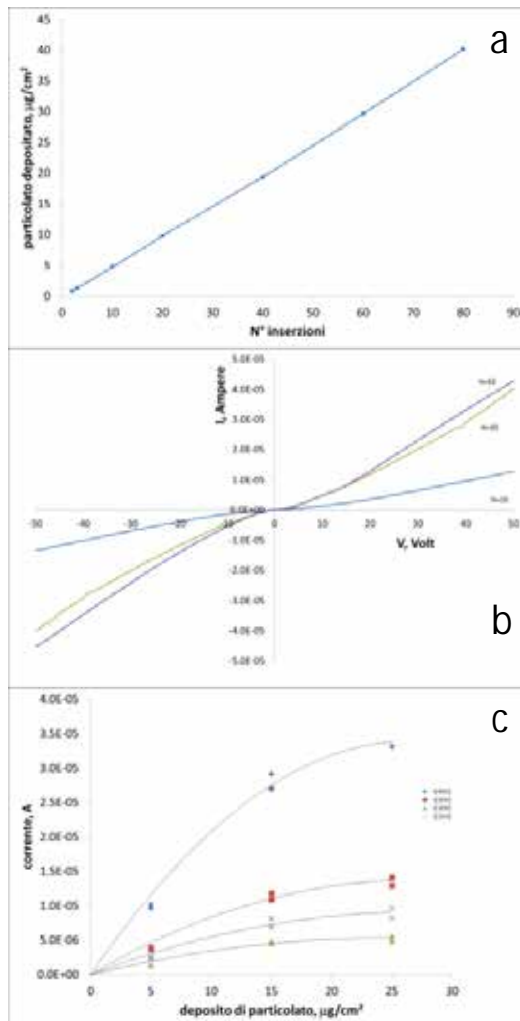
**Figura 4** Prototipo di sensore conduttometrico

La tabella 1 dove sono riportate le resistività e conducibilità delle particelle esaminate, mostra come la misura di conducibilità sia molto sensibile alla classe di particolato analizzata variando di diversi ordini di grandezza tra le particelle nanometriche e il particolato submicronico. La misura di spreading resistance ha consentito di ottenere delle accurate misure della conducibilità anche in campione debolmente conduttivi, tuttavia poiché tale tecnica misura la resistenza nel punto di contatto con la punta AFM, non dipende dalla quantità di materiale depositato sul substrato.

Per la realizzazione di un sensore di particolato si è pertanto progettato un dispositivo costituito da un substrato isolante di ossido di silicio su cui sono depositati due elettrodi di argento di lunghezza  $L=5\text{ mm}$  posti a distanza  $d=1\text{ mm}$ . In

Fig.4 è riportata una foto del prototipo di sensore conduttometrico. Nella Fig.5 è riportata la curva di calibrazione ottenuta (Fig.5a). È stata infine valutata la risposta del sensore al variare della quantità di materiale depositato misurando le curve I-V mediante un picoamperometro, al variare della quantità di

particolato depositato (Fig.5b). In tale grafico è riportata la risposta del sensore per 5, 15 e 25  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  da cui si può osservare una buona sensibilità alla quantità di particolato depositato pur presentando una lieve deviazione da un comportamento lineare tipo ohmico. Il sensore è stato calibrato in termini di corrente misurata per una fissata tensione applicata al variare della quantità di particolato depositato. Le curve di calibrazione sono riportate in Fig.5c.



**Figura 5:** Caratteristiche del sensore conduttimetrico; (a) Curva di calibrazione della quantità di particolato depositato sul sensore per inserzione; (b) Caratteristica I-V del sensore al variare del numero di inserzioni, N; (c) Corrente misurata a varie tensioni di alimentazione in funzione della quantità di particolato depositato

Per sfruttare la diversa conducibilità elettrica in funzione delle diverse dimensioni e caratteristiche chimico/fisiche delle particelle si è studiato un sistema per pre-separare le particelle in differenti classi dimensionali per effetto di forze esterne specifiche, ed in particolare delle forze fotoforetiche. Tale attività è stata svolta dal DICMAPI-UNINA.

In generale particelle di piccole dimensioni, quando sospese in un mezzo gassoso ed esposte ad un intenso fascio luminoso, migrano parallelamente alla direzione della luce. Questo fenomeno, diretta conseguenza del riscaldamento non uniforme delle particelle (e delle molecole di gas ad esse adiacenti) a seguito di un assorbimento della luce incidente, viene definito "fotoforesi". L'effetto fotoforetico (o termo-fotoforetico) può essere spiegato ricorrendo alla teoria cinetica dei gas: le molecole ad alta energia (che si trovano nella regione calda del gas disperdente) impattano contro le particelle che si trovano nella regione fredda nel gas, a più bassa energia cinetica, facendole migrare in direzione opposta a quella del gradiente termico generatosi. La forza di fotoforesi che agisce su una particella sospesa in un mezzo gassoso, quindi, può seguire la direzione del fascio di luce (fotoforesi diretta o positiva) oppure seguirne la direzione opposta (fotoforesi indiretta o negativa), dipendentemente dalle caratteristiche ottiche della particella. La forza di fotoforesi può essere più intensa della forza di gravità per particelle le cui dimensioni sono comparabili al libero cammino medio delle molecole del gas in cui sono disperse, causando dunque un movimento contro la gravità stessa.

Per valutare la velocità di fotoforesi di una particella carboniosa è in primo luogo necessario conoscerne le caratteristiche fisiche ed ottiche, dunque è necessario valutarne le forze ottiche a cui è sottoposta.

Un'espressione della velocità di fotoforesi di una particella di fissate dimensioni è riportata in Niessner et al. (2008) [2], dove ai fini della valutazione di tale parametro è fondamentale la conoscenza della velocità del gas trasportatore, le sue caratteristiche chimico-fisiche nonché la sua temperatura, l'intensità del fascio luminoso e le caratteristiche di assorbimento delle particelle al fascio utilizzato.

Per valutare dunque tale velocità per particelle di differenti dimensioni immerse in un canale fluidodinamico, si è considerata aria a pressione e temperatura atmosferica come gas di trasporto, con una velocità di flusso di 0.3 l/min. Un laser pulsato a lunghezza d'onda di 532 nm con tempo d'impulso

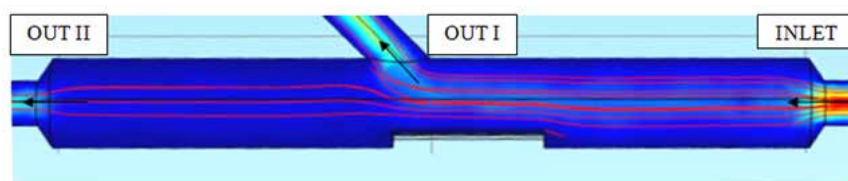
di 8 ns e fluensa di  $0.1 \text{ J/cm}^2$  è stato considerato come fonte luminosa. Le caratteristiche ottico-fisiche di due differenti classi di particelle carboniose considerate, NOC (dimensioni caratteristiche inferiori ai 5 nm) e Soot (dimensioni caratteristiche superiori ai 5 nm), sono riportate nella Tabella 2 seguente.

**Tabella 2.** Proprietà ottico-fisiche delle particelle di NOC e Soot.

Particle properties	NOC	Soot
Density $\rho$ , [g/cm <sup>3</sup> ]	1.2	1.8
Refractive index, $N_i$ [-]	1.35-1E-4i at 532 nm	1.57-0.56i at 532 nm
Thermal conductivity $k_p$ , [W·K <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	0.2	0.2
Equivalent Diameter (ED), [nm]	ED < 5 nm	ED ≥ 5 nm

Su questi due tipi di particelle è stata valutata la forza di fotoforesi agente. Tale forza è risultata essere dell'ordine di  $10^{-15}$  N per particelle con  $d < 5$  nm e di  $10^{-9}$  N per particelle con  $d > 5$  nm. Pertanto la forza fotoforetica risultante che agisce sulle particelle di Soot è

significativamente più grande di quella agente sulle particelle NOC. Infatti, come si può immediatamente notare dalla precedente tabella, questi due tipi di particelle assorbono in zone diverse dello spettro luminoso: le particelle NOC assorbono nella zona UV mentre le particelle di Soot assorbono nel visibile; le proprietà riscontrate dalle particelle di NOC fanno sì che queste ultime risentano dell'effetto fotoforetico in misura molto inferiore rispetto a particelle di soot.



**Figura 6:** Cross-type Optical Particle Separator System (COPS) per la separazione delle due classi di particelle.

A valle di tale analisi, sono state condotte simulazioni fluidodinamiche per l'ottenimento di un Cross-type Optical Particle Separator System (COPS) al fine di ottenere un sistema in grado di separare le due

classi di particelle. Attraverso il programma di simulazione fluidodinamica Comsol Multiphysics v. 4.4 è stata ottenuta una cella fotoforetica dalla geometria cilindrica, costituita da una sezione d'ingresso e due sezioni di uscita: per le particelle di Soot da separare per fotoforesi (OUT 1) e per quelle di NOC e Soot non separate (OUT 2). Le particelle di Soot escono dal canale a seconda della loro posizione iniziale poiché lo spostamento indotto dalla fonte luminosa non è sufficiente a ricoprire l'intera distanza tra le pareti del condotto.

In Fig. 6 è riportata la simulazione delle linee di flusso all'interno del canale ottenuto. Da notare la finestra per l'accesso del fascio luminoso, e l'inclinazione a 45° della sezione OUT 1 per limitare le perdite di carico in quest'ultima zona.

- [1] McEnally, C. S., et al. "Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar ethylene diffusion flame." Symposium (International) on Combustion. Vol. 27. No. 1. Elsevier, 1998.
- [2] Grob, Benedikt, et al. "Conductivity for soot sensing: possibilities and limitations." Analytical chemistry 84.8 (2012): 3586-3592.

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Le attività di ricerca della linea progettuale 2.2 riguardano principalmente lo sviluppo di sensori a basso costo per la misura del particolato emesso da sistemi di combustione.

Non ci sono stati scostamenti rilevanti tra le attività svolte e i risultati attesi. In linea con quanto previsto nel programma, sono stati sviluppati due sensori per la misura del particolato che possono essere utilizzati sia per il controllo veloce del processo che per la misura delle emissioni allo scarico.

Il primo sensore è basato sulla misura risolta nel tempo della temperatura, mediante termocoppia veloce, di una corrente gassosa contenente un aerosol. Il particolato presente nella corrente gassosa, per effetto della differenza di temperatura esistente tra le particelle e la termocoppia, è sottoposto ad una forza termoforetica che sposta le particelle verso la termocoppia con successiva deposizione delle

particelle stesse sul giunto di misura. Per effetto della deposizione sulla termocoppia, il segnale di temperatura subisce una diminuzione nel tempo che può essere legata a due effetti: un aumento dell'emissività della termocoppia per effetto del ricoprimento con il particolato ed un aumento della dimensione del giunto della termocoppia a causa del continuo accumularsi di materiale particellare. Utilizzando questi due effetti è stato messo a punto un sensore in grado di misurare l'emissività e la concentrazione del particolato. Il sensore è stato calibrato in fiamme premiscelate ed è in grado di misurare frazioni di volume di particelle fino a qualche ppb. Il sensore è stato utilizzato con successo per misurare la concentrazione e l'emissività di particelle prodotte in una fiamma a diffusione. Il secondo sensore è basato sulla misurazione della conducibilità elettrica di film di particelle depositate per termoforesi su supporto. Sono state determinate le conducibilità elettriche tipiche delle classi dimensionali di particolato ed è stato calibrato un prototipo di sensore conduttometrico per definire la quantità di materiale depositato al variare del numero di inserzioni in fiamma. Per sfruttare la diversa conducibilità elettrica in funzione delle diverse dimensioni e caratteristiche chimico/fisiche delle particelle è stato progettato un sistema di separazione delle particelle - Cross-type Optical Particle Separator System (COPS) - per pre-separare le particelle in differenti classi dimensionali per effetto di forze esterne specifiche. L'accoppiamento dell'elemento di separazione del particolato con la misura della conducibilità ha permesso di definire le caratteristiche di un sensore selettivo per la misura della concentrazione delle diverse classi dimensionali.

### **Deliverable Linea 2.2**

Il deliverable della Linea 2.2 è descritto in dettaglio nel Report Tecnico Linea 2. Esso riporta una descrizione dettagliata dei due sensori per la misura del particolato e delle procedure di calibrazione. Sono inoltre riportate le specifiche costruttive di un sistema di separazione delle particelle - Cross-type Optical Particle Separator System (COPS) - che accoppiato al sensore conduttometrico ha permesso di definire le caratteristiche di un sensore selettivo per la misura della concentrazione delle diverse classi dimensionali.

### **Attività 2.3 Modellazione cinetica dettagliata del processo di formazione di inquinanti ossigenati e carboniosi**

#### **Obiettivi**

L'attività 2.3 ha come obiettivo lo sviluppo di un modello cinetico dettagliato del processo di formazione di inquinanti ossigenati, degli IPA e del particolato carbonioso attraverso codici sviluppati in-house. L'attività di modellazione ha anche l'obiettivo di essere di supporto alla determinazione delle condizioni di funzionamento ottimali dei sensori e del sistema di separazione delle particelle.

#### **Risultati conseguiti**

L'attività sperimentale è stata supportata da una attività di modellazione cinetica dettagliata del processo di formazione di inquinanti ossigenati, degli IPA e del particolato carbonioso attraverso un codice di calcolo sviluppato appositamente ed è stata utilizzata a supporto alla determinazione della concentrazione di particolato ottenuta mediante il sensore TPD e mediante le tecniche di incandescenza sviluppate nelle linee 2.1 e 2.2. Tale attività è stata svolta dal DICMAPI-UNINA.

Il modello cinetico di ossidazione e pirolisi della fase gassosa, descritto nella linea 1.3, è propedeutico alla determinazione dei meccanismi di reazione di crescita molecolare che portano alla formazione di composti aromatici di alta massa molecolare ed infine al particolato.

I percorsi di reazione in fase gas considerati comprendono la deidrogenazione degli idrocarburi alifatici e la formazione di idrocarburi insaturi seguita dalla formazione del primo anello benzenico e successiva crescita molecolare e a seguire la formazione di IPA. L'attivazione delle reazioni di deidrogenazione degli idrocarburi è responsabile della formazione di idrocarburi insaturi, precursori di composti indesiderati quali benzene e IPA. Di seguito si riporta una descrizione dettagliata dei percorsi di reazione considerati nello schema cinetico proposto.

I radicali degli idrocarburi che non sono ossidati per la mancanza di sufficiente ossigeno (sotto forma di O e OH), reagiscono con l'H atomico, anch'esso presente in grandi quantità quando OH è assente, per produrre idrocarburi insaturi. Acetilene ( $C_2H_2$ ) e etilene ( $C_2H_4$ ) sono i principali prodotti di queste reazioni con quantità minori di propene ( $C_3H_6$ ) e propilene e allene ( $C_3H_4$ ). Questi composti sono i componenti principali della frazione di composti organici volatili (VOC) emessi insieme a parte del carburante incombusto e ad altri composti parzialmente ossidati. L'acetilene e/o l'etilene, attivati per estrazione di un atomo di H, possono aggiungersi al triplo legame dell'acetilene e formare butadi-ino ( $C_4H_4$ ) e butadi-ene ( $C_4H_6$ ), rispettivamente.

In questo modo viene attivato un percorso di crescita molecolare che porta alla formazione di composti con un peso molecolare maggiore di quello dell'idrocarburo bruciato. L'ulteriore aggiunta di acetilene ad una molecola C4 e la successiva ciclizzazione porta alla formazione del benzene [1]. Quando i composti aromatici sono già presenti, la formazione di benzene non deriva da un processo di crescita molecolare, ma dalla decomposizione di composti aromatici già presenti nel combustibile.

Il processo di crescita molecolare può continuare e, partendo dal benzene, possono formarsi gli IPA che sono le specie più probabili, in termini di stabilità termodinamica e velocità di reazione in condizioni di fiamma. I meccanismi di formazione sono simili a quelle di formazione del benzene, cioè l'aggiunta successiva di acetilene su molecole di radicali attivati [1] e la successiva ciclizzazione.

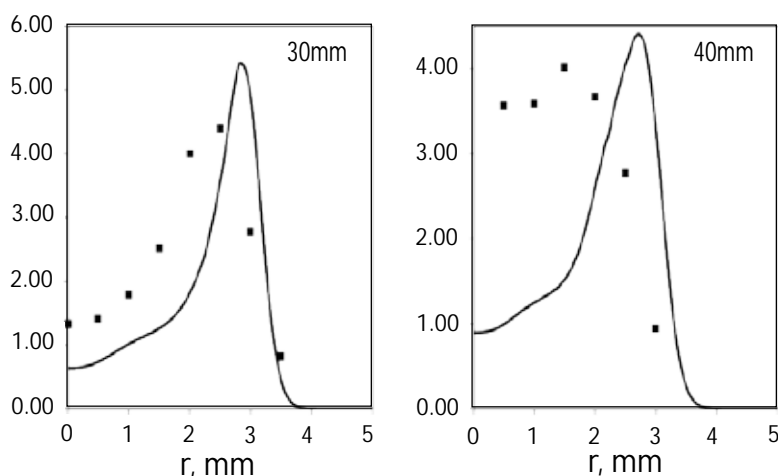
La formazione di particolato avviene in condizioni di combustione localmente ricche di combustibile. Infatti, una volta formati, gli IPA possono agire come precursori delle particelle mediante un processo di nucleazione in cui la dimerizzazione di composti aromatici - interazione fisica tra IPA di grandi dimensioni - e la crescita molecolare, o entrambi i processi, possono portare alla formazione di una grande quantità, in concentrazione numerica, di particelle di dimensioni nanometriche.

Lo schema cinetico così elaborato segue puntualmente la formazione di inquinanti gassosi. All'aumentare del peso molecolare il numero di composti possibili cresce esponenzialmente e parimenti cresce il numero di percorsi di reazione da tenere in considerazione. In tale ottica il modello propone di studiare il particolato non più in modo continuo, cioè seguendo la crescita del peso molecolare specie per specie, ma in modo discreto, suddividendo il campo di interesse in sezioni. L'approccio "sezionale", descritto in seguito, risulta intuitivamente più semplice e consente di fare uno studio di tipo complessivo sul particolato.

Nonostante la semplificazione generale fatta nell'implementazione di tale metodo esistono diversi problemi essenzialmente legati alla scelta del composto che segna la fine della fase gas e alla discretizzazione da operare sull'intervallo. Il meccanismo proposto sceglie di seguire gli IPA fino alla formazione del pirene che ha una massa molecolare di 202 unità di massa atomica (uma). La discretizzazione usata va da un composto con 24 atomi di carbonio a un composto con  $10^9$  atomi di carbonio. Il diametro corrispondente, nell'approssimazione di molecola/particella sferica, varia tra 1 nm e 250 nm, considerando una densità variabile fra 1.2 e 1.8  $g/cm^3$ . Sono considerate 26 sezioni in serie geometrica di ragione 2 sugli atomi di carbonio. Inoltre nella versione proposta del modello è stata effettuata una ulteriore discretizzazione sugli atomi di idrogeno per seguire anche l'evoluzione dell'aromaticità delle specie. Il rapporto H/C, che equivale a considerare gli atomi di idrogeno per ciascuna specie, è stato considerato variabile fra 0 e 1 per ogni specie dividendo l'intervallo di interesse in 5 sezioni (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1). Infine, per seguire la morfologia delle specie formate sono stati



considerati 3 stati fisici di aggregazione possibile per ogni specie: macromolecole con struttura bidimensionale, particelle o cluster con struttura tridimensionale assimilabile a quella sferica e aggregati per tener conto della formazione di strutture a catena o a grappolo. Queste scelte sono state effettuate sulla base di evidenze sperimentali che indicano la presenza di tali strutture all'interno di una fiamma durante la formazione di inquinanti particellari.



**Figura 1** Profili radiali sperimentali e modellati di concentrazione in ppm del particolato in funzione del raggio (Linea 2.1)

Il modello per la predizione di inquinanti gassosi e particellari è stato testato su una fiamma a diffusione a getti coassiali di etilene. La fiamma è stata studiata sperimentalmente misurando la temperatura, il rapporto di equivalenza locale e la frazione di volume di particolato.

I dettagli sperimentali sono descritti nella Linea 1.1 e 2.1. Il modello ha mostrato di predire accuratamente la struttura di fiamma, cioè temperatura e rapporto di equivalenza. In Fig.1 si riportano i confronti fra i dati

misurati di concentrazione del particolato e quelli predetti dal modello. I profili radiali sono riportati a diverse altezze dal bordo del bruciatore.

Il modello è in grado di predire con soddisfacente accuratezza la posizione e l'intensità del massimo del particolato. Tale capacità predittiva risulta notevole se si pensa alla complessità dei meccanismi cinetici e fluidodinamici coinvolti nella fiamma investigata. Il profilo radiale di particolato è determinato sia dai meccanismi di formazione sia da quelli di ossidazione: la formazione di composti aromatici è fortemente influenzata dalla temperatura e dalla formazione di radicali come il propargile ( $C_3H_3$ ) e dalla formazione di acetilene ( $C_2H_2$ ); quest'ultimo è fortemente coinvolto nell'accrescimento del particolato determinando la concentrazione finale; l'ossidazione, definendo la struttura di fiamma e contrastando la formazione di particolato, determina la posizione del massimo e influenza la concentrazione totale in fiamma.

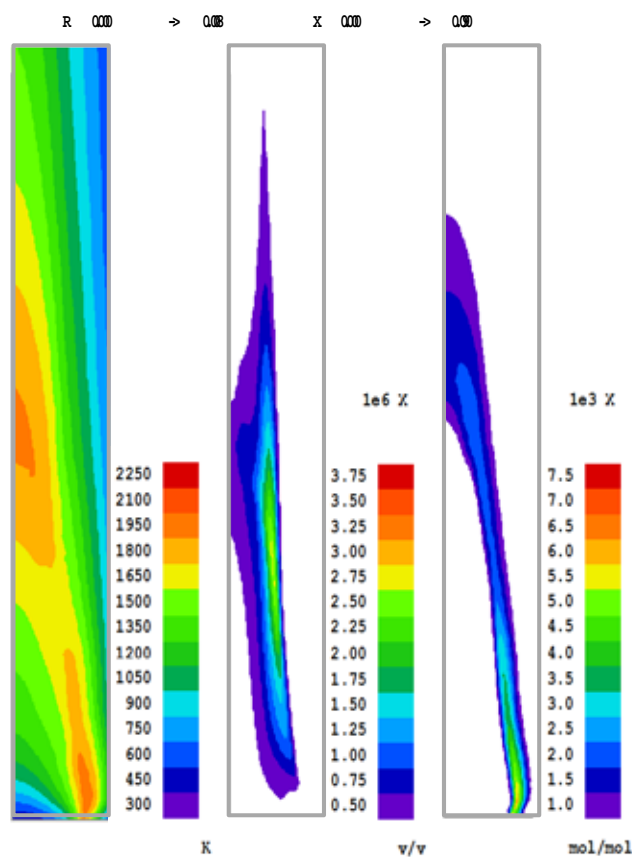


Figura 2 Mappe bidimensionali della temperatura, della frazione di volume del particolato e del radicale OH.

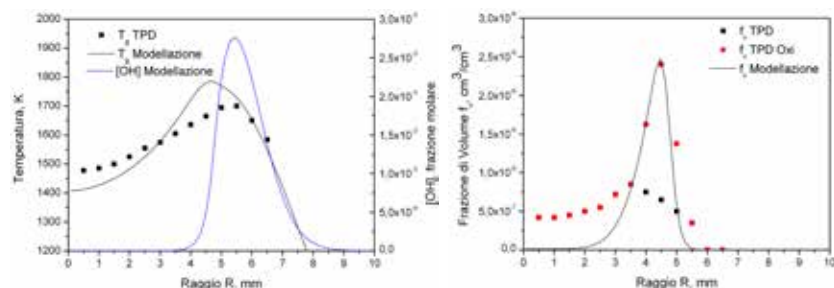
Con i risultati della modellazione è possibile creare inoltre una mappa 2D della frazione di volume del particolato. Questo tipo di rappresentazione è utile per capire l'influenza della struttura di fiamma sulle zone di formazione di particolato. In Fig.2 si riportano le mappe 2D del particolato, della temperatura e del radicale OH per meglio evidenziare la struttura di fiamma.

Il modello sviluppato ha dimostrato buone capacità predittive sia in termini di struttura di fiamma che in termini di formazione/ossidazione di inquinanti particellari. Per tale ragione è stato applicato come supporto all'attività di sviluppo della sensoristica del particolato. La tecnica di misura simultanea della temperatura e della frazione di particolato è stata messa a punto in una fiamma a diffusione di etilene. Come evidenziato dai risultati di modellazione, la struttura di fiamma, in particolare la formazione di OH e di conseguenza la posizione del fronte di fiamma, influenzano la formazione del particolato e la determinazione della posizione del suo massimo valore di concentrazione. La tecnica di misura simultanea della temperatura e della frazione di particolato si basa sulla

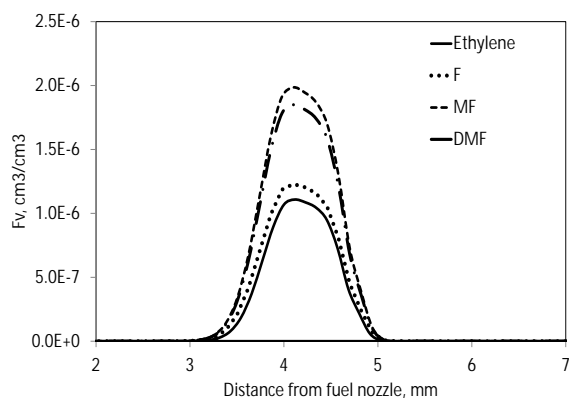
formazione di un ricoprimento di particolato sul giunto caldo della termocoppia; tale ricoprimento è responsabile dell'aumento dell'emissività che può quindi misurata e correlata alla quantità di materiale presente sul giunto. Questa quantità è a sua volta proporzionale alla frazione di particolato presente in fiamma. Questa tecnica così presentata è stata testata con successo in zone della fiamma a diffusione dove la presenza dell'ossidazione è trascurabile. Per estendere la validità della tecnica in zone in cui l'ossidazione influenza e determina la frazione di particolato in fiamma è stato necessario il supporto della modellazione. Infatti il ricoprimento della termocoppia oltre a essere determinato dalla frazione volume del particolato presente in fiamma può essere significativamente influenzato dall'ossidazione che avviene sul giunto della termocoppia per mezzo di specie altamente reattive come il radicale OH. L'effetto dell'ossidazione è quello di ridurre la quantità di materiale presente sulla termocoppia e portare a una sottostima della valutazione della frazione di volume di particolato presente in fiamma. Per ovviare a tale problema è stato messo a punto un modello correttivo che tiene conto dell'ossidazione del particolato sulla termocoppia. Per la messa a punto di tale modello si è reso necessario l'utilizzo della modellazione per determinare il profilo radiale di OH. Sulla base della concentrazione locale di OH, della misura di temperatura e della stima dell'emissività dovuta alla presenza di materiale sul giunto della termocoppia, si è potuto effettuare una stima più corretta della frazione di volume di particolato presente in fiamma.

In Fig.3 si riportano i profili radiali della frazione di volume di particolato presente in fiamma stimati attraverso la misura dell'emissività con e senza la correzione che tiene conto dell'ossidazione del materiale sul giunto della termocoppia. Per confronto sono stati riportati i risultati della modellazione per la frazione di volume di particolato. Per completezza in Fig.3 sono anche riportati i profili radiali di

temperatura sperimentali e modellati insieme alla frazione molare di OH modellata. Si può notare che i dati sperimentali sono stati significativamente condizionati dall'ossidazione del materiale sul giunto; una volta effettuata la correzione i profili rispecchiano l'andamento già visto per altre fiamme a diffusione e l'accordo fra i profili modellati e sperimentali risulta più che soddisfacente.



**Figura 3:** Profili radiali della temperatura e della frazione di volume di particolato misurato mediante TPD. Le linee sono il risultato del modello.



**Figura 4.** Frazioni di volume modellate per particelle di fuliggine (>6nm) per la fiamma di etilene puro e per le fiamme contenenti il 30% di F, MF e DMF.

Il modello è anche in grado di predire il forte aumento della produzione di particelle dovuto a MF rispetto a DMF nella condizione operativa analizzata.

L'effetto dell'incremento di fuliggine in presenza di biocombustibili è principalmente legato alla diversa quantità di precursori formati in fase gas. Per comprendere meglio il ruolo dei composti furanici nel promuovere la formazione di particolato, la Fig.5 riporta i valori massimi di frazione molare modellata per i principali precursori del particolato nel caso di etilene puro e etilene/composti furanici. In particolare la Fig.5 mostra un notevole aumento delle concentrazioni di  $C_3$ , le specie  $C_4$ , benzene, fenolo, ciclopentadiene e IPA per effetto della presenza di composti furanici.

I valori riportati rappresentano i valori massimi che si ottengono in prossimità del piano di stagnazione. È possibile notare che la formazione delle specie  $C_3$  è leggermente incrementata dalla presenza di furano, e notevolmente influenzata quando si utilizzano MF e DMF.

Al fine di modellare l'effetto di biocombustibili, in particolare Furano (F), MetilFurano (MF) e DiMetilFurano (DMF), lo schema cinetico dettagliato di Somers et al. [3], recentemente sviluppato per questi combustibili, è stato integrato nello schema cinetico precedente fase gassosa. Le proprietà

termodinamiche e di trasporto sono state prese dalla letteratura per trattare correttamente le nuove specie considerate [3]. Il meccanismo di cinetica in fase gassosa esteso per i biocombustibili è costituito da 720 reazioni che coinvolgono 220 specie.

Lo schema cinetico è stato utilizzato per modellare fiamme a controdiffusione nelle condizioni operative studiate nella Linea 2.1. In Fig.4, le frazioni di volume di fuliggine modellate, cioè le particelle responsabili del segnale di incandescenza, sono riportate per la fiamma di etilene puro e per tutte le miscele con il 30% di composti furanici. Il modello è in grado di riprodurre l'aumento della concentrazione di

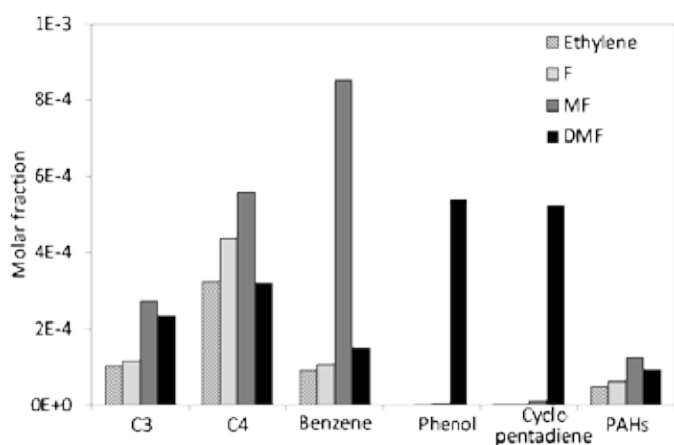


Figura 5. Frazioni molari modellate per le specie C3, C4, benzene, fenolo, ciclopentadiene e somma degli IPA per la fiamma di etilene puro e per le fiamme contenenti il 30% di F, MF, e DMF.

ciclopentadiene e successivamente la formazione di IPA.

La formazione delle specie  $C_4$  è notevolmente incrementata dalla presenza di F e MF, ma rimane praticamente invariata quando viene aggiunto DMF. Il benzene è largamente formato quando viene utilizzato il MF rispetto al DMF, a causa della maggiore quantità di specie  $C_4$  e  $C_3$ . Differentemente, il fenolo è più presente nella fiamma di DMF essendo un importante prodotto della decomposizione del DMF. Per quel che riguarda il ciclopentadiene, la fiamma con DMF produce la maggior quantità di questo composto. La grande quantità di fenolo formata in presenza di DMF è responsabile per l'aumento di

- [1] Frenklach, Michael, and Hai Wang. "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth." Symposium (International) on Combustion. Vol. 23. No. 1. Elsevier, 1991.
- [2] Miller, James A., and Carl F. Melius. "Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels." *Combustion and Flame* 91.1 (1992): 21-39.
- [3] Somers, Kieran P., et al. "A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation." *Proceedings of the Combustion Institute* 34.1 (2013): 225-232.

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Le attività di ricerca della linea progettuale 2.3 riguardano lo sviluppo di un modello cinetico dettagliato del processo di formazione di inquinanti e il suo utilizzo come supporto alla determinazione delle condizioni di funzionamento ottimali dei sensori e del sistema di separazione delle particelle.

Non ci sono stati scostamenti rilevanti tra le attività svolte e i risultati attesi. In linea con quanto previsto nel programma, è stato sviluppato uno schema cinetico di ossidazione e pirolisi degli idrocarburi, descritto nella linea 1.3, ed uno schema cinetico di crescita molecolare che considera le reazioni che portano alla formazione di composti aromatici di alta massa molecolare ed infine al particolato. La formazione del particolato è modellata seguendo la crescita del peso molecolare specie per specie, ma in modo discreto, ovvero suddividendo il campo di interesse in sezioni. L'approccio "sezionale" risulta intuitivamente più semplice e consente di fare uno studio di tipo complessivo sul particolato. Lo schema cinetico dettagliato utilizzato con il metodo sezionale è stato testato su una fiamma a diffusione a getti coassiali di etilene. La fiamma è stata studiata sperimentalmente misurando la temperatura, il rapporto di equivalenza locale (Linea 1.1) e la frazione di volume di particolato (Linea 2.1). Il modello ha mostrato di predire accuratamente la struttura di fiamma, cioè temperatura e rapporto di equivalenza e la frazione di volume del particolato. Il modello sviluppato ha dimostrato buone capacità predittive sia in termini di struttura di fiamma che in termini di formazione/ossidazione di inquinanti particellari. Per tale ragione è stato applicato come supporto all'attività di sviluppo della sensoristica del particolato risultando un valido supporto alla messa a punto della tecnica di misura e alla valutazione dei possibili fattori che possono inficiare la validità della misura stessa. Il modello è stato utilizzato per modellare la formazione degli inquinanti particellari formati durante la combustione di biocombustibili in fiamme a controdiffusione. Le fiamme sono state oggetto di studio della Linea 2.1; il modello ha mostrato di predire correttamente la tendenza a

formare particolato fuliginoso e particolato sub-10nm al variare della quantità di biocombustibile utilizzato e della sua struttura chimica.

### Deliverable Linea 2.3

Il deliverable della Linea 2.3 è descritto nel Report Tecnico Linea 2. Esso riporta una descrizione dettagliata dello schema cinetico e del modello sezionale utilizzato. Vengono inoltre riportate le simulazioni delle fiamme a diffusione di etilene e le rese in particolato ottenute al variare della qualità e la quantità del biocombustibile utilizzato.

### Benefici per gli utenti finali della Linea 2

La linea 2 propone strumenti diagnostici di valutazione e modelli previsionali dell'impatto ambientale derivante dall'uso dei biocombustibili di utilizzo per ricerca industriale. Di beneficio per gli utenti finali è anche la disponibilità di prototipi di sensori di particolato da installare su sistemi di produzione locale di energia di utilità per sviluppo sperimentale a livello di ricerca industriale.

### Diffusione dei risultati

1. F. Migliorini, S. De Iuliis, S. Maffi, G. Zizak, "Saturation curves of two-color laser induced incandescence measurements for the investigation of soot optical properties", *Appl. Phys. B* 120, 417–427 (2015).
2. M. Sirignano, M. Conturso, A. D'Anna, "Effect of furans on particle formation in diffusion flames: An experimental and modeling study", *Proc. Combust. Inst.* 35 (1): 525-532 (2015).
3. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "Effect of alkylated aromatics on particle formation in diffusion flames: An experimental study", *Exp. Therm. Fluid Sci.* 73: 27-32 (2016).
4. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "Effect of furanic biofuels on particles formation in premixed ethylene-air flames: An experimental study", *Fuel* 175: 137-145 (2016).
5. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "Effect of 2,5-dimethylfuran doping on particle size distributions measured in premixed ethylene/air flames", accepted for publication, *Proc. Combust. Inst.* 36, 2016.
6. C. Russo, A. D'Anna, A. Ciajolo, M. Sirignano, "Analysis of the chemical features of particles generated from ethylene and ethylene/2,5 dimethyl furan flames", *Combustion and Flame* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.003>
7. G. De Falco, M. Commodo, A. D'Anna, P. Minutolo, "The Evolution of Soot Particles in Premixed and Diffusion Flames by Thermophoretic Particle Densitometry", accepted to 36th International Symposium on Combustion,
8. M. Commodo, G. De Falco, P. Minutolo, A. D'Anna, "Thermophoretic Sensors for Combustion Formed Nanoparticles", *Chemical Engineering Transactions*, 47 2016.
9. M. Commodo, G. De Falco, R. Larciprete, A. D'Anna, P. Minutolo, "On the hydrophilic/hydrophobic character of carbonaceous nanoparticles formed in laminar premixed flames", *Exp. Therm. Fluid Sci.* 73, 53-63 (2016).
10. M. Sirignano, M. Conturso, A. D'Anna, "Effect of furans on particle formation in diffusion flames: an experimental and modeling study", *Proc. Combust. Inst.* 35, 2015, 525-532.
11. M. Sirignano, J. Kent, A. D'Anna, "Further Experimental and Modelling Evidences of Soot Fragmentation in Flames", *Proc. Combust. Inst.* 35, 2014, 1779-1786.
12. S. Gilardoni, M. Paglione, S. De Iuliis, F. Migliorini, V. Gianelle, C. Colombi, G. Lonati, S. Ozgen, M.C. Facchini, S. Fuzzi, "Contribution of combustion sources to Black Carbon in Milan (Italy)", *European Aerosol Conference, Milano, 6-11 Settembre 2015.*
13. G. De Falco, M. Commodo, P. Minutolo, A. D'Anna, "An experimental study of interactive forces and Hamaker constant of flame-formed carbon aerosols from AFM", *European Aerosol Conference, Milano, 6-11 Sett. 2015.*
14. L.A. Sgro, M. Commodo, M. Chiari, A. D'Anna, P. Minutolo, "OC/EC analysis and Raman spectroscopy of flame-generated carbonaceous nanoparticles", *European Aerosol Conference, Milano, 6-11 Settembre 2015.*
15. G. Lonati, S. Ozgen, S. De Iuliis, F. Migliorini, N. Palazzo, M.C. Facchini, S. Gilardoni, "Ultrafine Particles and Black Carbon measurements at an urban background site: a multi-technique approach", *Ultrafine Particle – Air Quality and Climate, Brussels, Belgium, 4-5 Maggio 2015.*

16. M. Commodo, G. De Falco, R. Larciprete, A. D'Anna, P. Minutolo, "On the hydrophilic/hydrophobic character of carbonaceous nanoparticles formed in laminar premixed flames" MCS-9 The Ninth Mediterranean Combustion Symposium, Rhodes, Greece, June 7-11, 2015.
17. P. Minutolo, M. Commodo, G. De Falco, R. Larciprete, A. D'Anna "Characterization of Flame-Generated 2-D Carbon Nano-Disks" 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit – Symposium J: Emerging Non-Graphene 2D Atomic Layers and van der Waals Solids – Boston, MA November 30 – December 5, 2014.
18. G. De Falco, M. Commodo, P. Minutolo, A. D'Anna. "Adhesion and Attractive Forces of Flame-Formed Carbon Nanoparticles by Atomic Force Microscopy" 35th International Symposium on Combustion – San Francisco, California, USA, August 3 – August 8, 2014.
19. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "Effect of alkylated aromatics on particle formation in diffusion flames", 37° Italian Section - French Italian Joint Combustion Meeting, 23-24 April 2014, Pisa.
20. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "The role of alkyl aromatics on particle formation in diffusion flames", Poster Section 35th Combustion Symposium, San Francisco, 03-07 August 2014.
21. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "Effect of alkylated aromatics on particles formation in diffusion flames: an experimental study", 9th Mediterranean Combustion Symposium, Rhodi, Greece, 7-11 June 2015.
22. M. Conturso, M. Sirignano, A. D'Anna, "Effect of 2,5-dimethylfuran on particles formation in premixed flames: an experimental study, 38° Meeting of It. Section of the Comb. Inst., Lecce, 20-23 September 2015.
23. M. Commodo, L.A. Sgro, M. Chiari, G. De Falco, A. D'Anna, P. Minutolo "Characterization of Flame-Generated Carbonaceous Nanoparticles by Oc/Ec Analysis, Raman and Uv-Vis Spectroscopy" 38° Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute 20-23 September 2015, Lecce, Italy.
24. G. De Falco, G. Trunfio, M. Commodo, P. Minutolo, A. D'Anna, Thermocouple particle densitometry for quantification and characterization of combustion-formed particulate matter, 38° Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute 20-23 September 2015, Lecce, Italy, Napoli: ISBN: 978-88-88104-25-6, DOI: 10.4405/38proci2015.IX4.
25. G. Trunfio, G. De Falco, M. Commodo, P. Minutolo, A. D'Anna, Electrophoretic Aerosol focusing for Soot Particle Analysis, 38° Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute 20-23 September 2015, Lecce, Italy, Napoli: ISBN: 978-88-88104-25-6, DOI: 10.4405/38proci2015.II3.
26. C. Russo, F. Stanzione, A. Tregrossi, A. Ciajolo, "Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: qualitative and quantitative analysis of hydrogen" Carbon 74, August 2014, Pages 127–138 DOI: 10.1016/j.carbon.2014.03.014
27. B. Apicella, P. Pré, Ciajolo, A., Gargiulo, V., Russo, C., Tregrossi, A., Deldique, D., Rouzaud, J.N, "Soot nanostructure evolution in premixed flames by high resolution electron transmission microscopy (HRTEM)" Proceedings of the Combustion Institute 35 (2015) 1895–1902 DOI:10.1016/j.proci.2014.06.121
28. M. Passaro, B. Apicella, A. Carpentieri, A. D'Anna, A. Ciajolo, A. Tregrossi "Mass spectrometric tools for elucidation of aromatic structures" 38° Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, 2015, DOI: 10.4405/38proci2015.II4
29. C. Russo, L. Giarracca, F. Stanzione, A. Tregrossi, A. Ciajolo "Soot formation properties" 38° Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, 2015, DOI: 10.4405/38proci2015.IX1
30. C. Russo, B. Apicella, F. Stanzione, A. Tregrossi, A. Ciajolo "Thermal treatment of carbon based materials relevant in the combustion field" 38° Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, 2015, DOI:10.4405/38proci2015.IX3
31. B. Apicella, V. Gargiulo, M. Alfè, C. Russo, F. Stanzione, A. Tregrossi, A. Ciajolo "Insights on structures of the large polycyclic aromatic hydrocarbons systems featuring coal tar pitch and naphthalene pitch The Carbon 2015 Satellite Workshop on Bulk Carbon Materials, Dresden (Germany), 2015
32. B. Apicella, V. Gargiulo, M. Alfè, C. Russo, A. Tregrossi, M. Coreno, M. de Simone, C. Grazioli, A. Ciajolo "XPS and NEXAFS synchrotron spectroscopy of PAH relevant in combustion and environmental field" The Carbon 2015 Satellite Workshop on Bulk Carbon Materials, Dresden (Germany), 2015.
33. A. Tregrossi, C. Russo, F. Stanzione, V. Gargiulo, A. Ciajolo "Analysis of Large PAH as components and precursors of nano/ultrafine carbon particulate matter" 18th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurigo, 2014.
34. B. Apicella, M. Alfè, A. Ciajolo, V. Gargiulo, C. Russo, A. Tregrossi, D. Deldicque, P. Prè, J.-N. Rouzaud "HRTEM and Raman spectroscopy for studying soot nanostructure in flames" Joint Meeting: French and Italian Sections - IFRF and The Combustion Institute, Pisa, 2014, ISSN:978-88-88104-16-4, 2014, DOI:10.4405/profic2014.C1

35. C. Russo, F. Stanzone, A. Tregrossi, A. Ciajolo Quantitative analysis of aromatic structure of PAH systems typical of carbon materials Joint Meeting: French and Italian Sections - IFRF and The Combustion Institute, Pisa, 2014 ISSN:978-88-88104-16-4, DOI:10.4405/profic2014.B23

### **Apparecchiature disponibili e acquisite**

#### Apparecchiature disponibili:

- ü Laser Nd:YAG (Quanta System)
- ü Telecamera intensificata
- ü Bruciatori per fiamme premiscelate e a diffusione
- ü Gas cromatografo Agilent HP6890 interfacciato con spettrometro di massa HP5975
- ü Spettrometro di massa a trappola ionica (IT-MS)
- ü Analizzatore elementare Perkin-Elmer 2400 CHNSO
- ü Bilancia termogravimetrica Perkin-Elmer Pyris 1
- ü Cromatografo liquido ad esclusione di forma
- ü Spettrometro ICP-MS Agilent ICP-MS 7500ce
- ü Spettrofotometro UV-Vis 8453 Agilent e spettrofluorimetro Perkin-Elmer
- ü Spettrometro IR a trasformata di Fourier (FTIR) tipo Nicolet iS10
- ü Microscopio elettronico a scansione (SEM) del tipo FEI Inspect™ S50 equipaggiato con EDX
- ü Raman microscope system Horiba XploRA (Horiba Jobin Yvon, Japan)
- ü Forno a muffola ad alta temperatura per trattamenti termici.
- ü CCD intensificata DICAM Pro
- ü Laser Nd:YAG Big Sky Quantel Spa
- ü Spettrografo e CCD intensificata LOT Oriel
- ü Bruciatore per fiamme premiscelate McKenna;
- ü Bruciatore per fiamme a diffusione co-flow;
- ü Termocoppie Tipo R (Pt - 13% Rd/Pt);
- ü Microscopio elettronico a scansione (SEM) del tipo FEI Inspect™ S50 equipaggiato con sistema EDX;
- ü Agilent UV-Vis 8453 spectrophotometer (Agilent Technologies, USA);
- ü Differential Mobility Analyzer (DMA) TAPCON (o Vienna) dotato di un elettrometro a Faraday Cup (FCE);
- ü Microscopio AFM NTEGRA (NT-MDT);
- ü Picoamperometro Keithley 6487.
- ü Cluster di 64 processori

#### Apparecchiatura acquistata nell'ambito del progetto:

- ü Oscilloscopio Digitale Lecroy WaveRunner 640Zi (utilizzato per entrambe le linee progettuali 1 e 2)

## Linea progettuale 3: Componenti e processi per la generazione CHP ad alta efficienza energetica basati su sistemi di combustione MILD Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Attività
CNR -IRC	3.1 - 3.3

### Stato dell'arte

Nei sistemi di generazione distribuita di energia la metodologia di progettazione che consente maggiori vantaggi da un punto di vista dell'efficienza energetica e, conseguentemente, del risparmio e della ecocompatibilità intrinseca (ovvero non legata a sistemi di abbattimento e/o riduzione di inquinanti o gas serra) si basa sul concetto di cogenerazione. In tale approccio il sistema è progettato per ottimizzare simultaneamente la produzione di energia elettrica e di calore ed eventualmente di energia meccanica (CHP - Combined Heat and Power). Le strategie CHP hanno caratteristiche che possono essere molto utili nel ridisegno del sistema di distribuzione dell'energia elettrica orientato alla massimizzazione del risparmio per gli utenti finali e della riduzione generale dei consumi. Tali strategie sono molto flessibili e si sono dimostrate adatte a sistemi di piccola e piccolissima taglia. Per tali motivi esse si prestano in maniera naturale alla realizzazione di sistemi locali di produzione naturalmente integrabili in una rete distributiva "smart". Esse, inoltre, permettono di razionalizzare, in accordo con i principi delle smart grid, il sistema distributivo dell'energia con una filiera di distribuzione elettrica notevolmente più corta e una netta riduzione delle perdite sulla linea. Pertanto, l'ulteriore sviluppo e ottimizzazione dei sistemi CHP, soprattutto in termini di efficienza, robustezza, emissioni inquinanti e flessibilità rispetto ai combustibili, è importate per favorirne la diffusione con benefici economici immediatamente percepibili per gli utenti finali e con un beneficio per la sostenibilità e la efficienza.

I requisiti dei sistemi di combustione da utilizzare in sistemi CHP diventano particolarmente stringenti per sistemi di taglia molto ridotta (anche inferiore ai 10 kW). In tal caso il sistema di combustione deve essere intrinsecamente pulito (ovvero avere emissioni inquinanti allo scarico molto basse senza ricorso a particolari sistemi di abbattimento che sarebbero economicamente non sostenibili). Inoltre, tali sistemi trovano una loro naturale collocazione nell'uso locale per la valorizzazione di gas provenienti da impianti di smaltimento, discariche o quali sottoprodotti di altri processi produttivi (come quelli zootecnici). Ciò pone la necessità di realizzare sistemi di combustione capaci di garantire efficienza e pulizia degli scarichi accettabili anche in presenza di combustibili di basso pregio e pulizia. L'adozione di sistemi di combustione di tale tipo modifica radicalmente i parametri di funzionamento del sistema complessivo e richiede un ridisegno completo dei sistemi nelle loro componenti essenziali.

Negli ultimi anni si è cominciata ad affermare l'idea di poter impiegare, nella realizzazione di sistemi CHP, tecnologie innovative di combustione quali la combustione MILD o flameless. Questa particolare modalità realizza una combustione estesa a tutto il volume e priva di un fronte di fiamma che consente di raggiungere elevate efficienze con una distribuzione delle temperature sostanzialmente uniforme in modo da ottimizzare i processi di scambio termico e ridurre gli stress termici per l'intero sistema. Inoltre, i sistemi di combustione MILD presentano una ridottissima formazione di ossidi di azoto (con una totale assenza di quelli cosiddetti termici legati alla presenza di regioni ad altissima temperatura) e una ridotta emissione di inquinanti quali l'ossido di carbonio e il particolato carbonioso. Nonostante l'assenza di particolato carbonioso submicronico, cui è generalmente deputato gran parte del trasferimento di calore per via radiativa nei sistemi tradizionali, la massimizzazione degli scambi di calore per via radiativa nella modalità di combustione MILD è comunque garantita dalla notevole concentrazione di specie con alta emissività come CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. In questo contesto, questa linea progettuale riguarda attività di tipo teorico/numerico e sperimentale per individuare, dimensionare e



selezionare tecnologie e componenti necessari per la realizzazione di un prototipo di un sistema CHP basato su una unità di combustione operante in un regime di alto preriscaldamento ed elevata ricircolazione interna (appartenente alla categoria dei processi di combustione MILD).

### **Obiettivi della Linea 3**

L'obiettivo generale di questa linea di ricerca è l'analisi di fattibilità e la definizione delle potenzialità, configurazioni e modalità di processo ottimali per la realizzazione di un sistema innovativo di cogenerazione ad alta efficienza energetica.

Sulla base dell'esperienza pregressa maturata dall'unità partecipante dell'IRC-CNR nel corso dei PAR precedenti e in considerazione dello stato dell'arte sopradescritto le attività di questa linea hanno riguardato il lavoro di definizione di un bruciatore MILD, l'ottimizzazione dei modelli cinetici per la descrizione del processo di combustione, la valutazione critica e la scelta di un sistema di conversione ad energia elettrica e, infine, lo studio delle geometrie ottimali di disegno del sistema di scambio termico a valle del sistema di conversione.

Le attività hanno riguardato specificamente i tre punti critici per la determinazione delle prestazioni e dell'efficienza generale del sistema CHP:

- Il bruciatore da utilizzare per la generazione di energia termica.
- Il sistema di conversione dell'energia termica ad energia elettrica.
- Il sistema di scambio per il recupero del calore dalle correnti in uscita dal sistema di conversione.

Ad ognuno di questi punti critici/componenti del sistema corrisponde un'attività di ricerca.

Come precisato nelle Integrazioni al programma presentato, la linea progettuale 3 è così articolata:

<b>LINEA 3: Componenti e processi per la generazione CHP ad alta efficienza energetica basati su sistemi di combustione MILD</b>
Identificazione, valutazione ed ottimizzazione di microburners funzionanti in condizioni di forte ricircolo dei gas esausti (condizioni MILD).
Identificazione, valutazione e scelta di un sistema di conversione diretta da energia termica ad energia elettrica funzionante su piccola scala.
Ottimizzazione dello scambio termico in uscita dal bruciatore

Il raggiungimento degli obiettivi previsti in ognuna delle attività di ricerca concorre al raggiungimento dell'obiettivo generale. In particolare la disponibilità del bruciatore, la scelta critica del sistema di conversione ad energia elettrica e della configurazione di scambio dello stadio a bassa temperatura pongono le basi per il successivo auspicabile sviluppo di un prototipo completo di un sistema CHP basato su tecnologia di combustione MILD.

#### **Attività 3.1 – Identificazione, valutazione ed ottimizzazione di microburners funzionanti in condizioni di forte ricircolo dei gas esausti (condizioni MILD)**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IRC

#### **Attività 3.2 – Identificazione, valutazione e scelta di un sistema di conversione diretta da energia termica ad energia elettrica funzionante su piccola scala**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IRC

#### **Attività 3.3 – Ottimizzazione dello scambio termico in uscita dal bruciatore**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR IRC

### **Attività 3.1 – Identificazione, valutazione ed ottimizzazione di microburners funzionanti in condizioni di forte ricircolo dei gas esausti (condizioni MILD)**

#### **Obiettivi**

La realizzazione di un prototipo di bruciatore con potenzialità termica di 2-5kW funzionante in condizioni MILD con alimentazione di combustibili gassosi fossili o a basso potere calorifico è obiettivo e oggetto di quest'attività. Questa attività raccoglie tre azioni elementari svolte per il disegno e la realizzazione del bruciatore MILD:

1. Analisi dei requisiti, definizione della geometria e progetto del bruciatore ai fini di un efficiente riciclo interno che permetta la realizzazione di regimi MILD in presenza di alimentazioni con aria atmosferica e senza un significativo preriscaldamento dei reagenti.
2. Studio numerico e sperimentale dei campi di moto e dei tempi di residenza nel bruciatore al fine della verifica della stabilità fluido-dinamica della configurazione ciclonica prescelta.
3. Analisi sperimentale e numerica dei percorsi cinetici e dei tempi caratteristici ai fini della definizione dei possibili regimi di funzionamento ammissibili per il bruciatore

Il punto di convergenza delle attività svolte è stato la realizzazione di un bruciatore ciclonico funzionante in condizioni di fortissimo riciclo interno, con tempi di residenza molto alti e una notevole uniformità del campo di temperature che garantiscono una notevole riduzione delle emissioni inquinanti di ossidi di azoto e monossido di carbonio con ottimi rendimenti di combustione. Sulla base di questo bruciatore è stata sviluppata la restante parte del programma di ricerca e potrà essere realizzato un efficiente sistema di cogenerazione CHP a scala domestica perfettamente eco-compatibile che può essere alimentato con combustibili di basso pregio e caratterizzato da un ottimo rendimento di combustione complessivo.

#### **Risultati conseguiti**

##### **3.1.1 Analisi dei requisiti, definizione della geometria e progetto del bruciatore ai fini di un efficiente riciclo interno che permetta la realizzazione di regimi MILD in presenza di alimentazioni con aria atmosferica e senza un significativo preriscaldamento dei reagenti.**

E' stata scelta una configurazione geometrica innovativa di camera di combustione con lo scopo di realizzare una miscelazione efficiente tra flusso primario e ricircolo. Il modello di flusso ciclonico all'interno della camera prevede lunghi tempi di permanenza e un'efficace miscelazione tra i reagenti. In particolare il design del bruciatore prevede lunghi tempi di permanenza per consentire la completa ossidazione di miscele diluite, mentre il campo di moto ciclonico promuove un'ampia zona di ricircolazione toroidale con alto livello di turbolenza per assicurare un trascinamento efficiente e ricircolo dei prodotti caldi attraverso i reagenti freschi. Gli elevati tassi di ricircolo promuovono il raggiungimento di tenori bassi di ossigeno con elevate temperature locali, condizione richiesta per l'autoignizione stabile della miscela.

L'analisi necessaria per il corretto dimensionamento del bruciatore è stata effettuata numericamente schematizzando il bruciatore a ricircolo come un reattore in flusso a perfetta miscelazione (CSTR), a volume costante e non adiabatico (Fig. 1). Una parte dei gas esausti sono riciclati a una temperatura pari alla temperatura di lavoro del reattore, che risulta maggiore della temperatura di ingresso ( $T_{in}$ ). In questo modo, la corrente di riciclo garantisce l'entalpia sensibile per promuovere e stabilizzare il processo di ossidazione all'interno del reattore. Il sistema è considerato a volume costante in modo tale da valutare la variazione dei tempi di residenza della miscela dovuta all'espansione volumetrica in seguito al calore sviluppato dalla reazione di ossidazione. Inoltre il sistema non è adiabatico, in modo tale da tenere in conto le perdite di calore verso l'esterno che avvengono in un sistema reale. La

presenza dello scambio termico comporta tempi di ossidazione completa più lunghi rispetto ad un sistema adiabatico.

Le integrazioni numeriche sono state realizzate usando il software ChemKin ed il meccanismo cinetico dettagliato C1-C3.

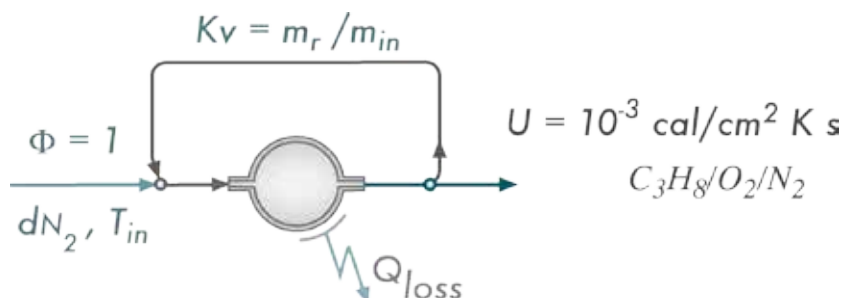


Figura 1 Schema di riferimento per la valutazione dei tempi cinetici e fluidodinamici.



Figura 2 Sistema sperimentale complessivo e camera di combustione ciclonica scelta.

L'opportunità di tale scelta è stata discussa accuratamente nei deliverables (Report tecnici 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3), dove sono stati riportati, rispettivamente, gli aspetti fluidodinamici e cinetici che hanno determinato tale scelta.

Una foto della camera di combustione ciclonica identificata per la realizzazione di un sistema CHP di piccola taglia è riportata in Fig.2. Essa è stata testata per identificare i campi di funzionamento e valutare l'applicabilità in presenza di alimentazioni con aria atmosferica e senza significativi preriscaldamenti dei reagenti.

Nel corso di un'estesa campagna di prove sperimentali, riportate negli allegati tecnici a questa relazione, è stato possibile verificare in un ampio campo di condizioni stechiometriche (sia magre che ricche) che è possibile ignire e poi portare in condizioni MILD stabili il bruciatore con emissioni molto contenute (NOx al di sotto dei 10 ppm e CO contenuti al di sotto di 100 ppm in condizioni sotto-stechiometriche).

### 3.1.2 Studio numerico e sperimentale dei campi di moto e dei tempi di residenza nel bruciatore al fine della verifica della stabilità fluido-dinamica della configurazione ciclonica prescelta.

A valle della scelta della geometria più opportuna per la realizzazione del bruciatore, sono stati caratterizzati i campi di moto all'interno della configurazione reattoristica scelta per verificare la stabilizzazione di condizioni di funzionamento efficaci ai fini dell'applicazione cui la camera di combustione stessa è destinata. Inoltre, è stato necessario verificare la congruenza dei tempi di residenza fluidodinamici con i tempi della cinetica chimica. A tal fine sono state realizzate campagne di misure sperimentali e simulazioni numeriche dei campi di moto che s'instaurano all'interno del bruciatore in condizioni non reattive al variare delle condizioni di alimentazione in modo da individuare il campo di operabilità utile ai fini dell'applicazione del bruciatore. L'analisi sperimentale è stata focalizzata sullo studio del miscelamento tra i getti in ingresso al bruciatore e la miscela gassosa presente all'interno del bruciatore misurando i campi di moto che si instaurano nel bruciatore per mezzo di tecniche di diagnostica ottica avanzate. Per questo studio è stata utilizzata una configurazione reattoristica otticamente accessibile in modo da rendere possibile l'implementazione di diagnostiche ottiche bidimensionali basate su illuminazione laser, e in particolar modo dello 2D Laser Light Scattering e della Particle Image Velocimetry (PIV).

La visualizzazione del flusso e misure di PIV sono quindi state effettuate in differenti condizioni sperimentali corrispondenti a velocità dei getti in ingresso differenti. In particolare, le misure sono state effettuate al variare del numero di Reynolds dei getti, valutato sulla base del diametro iniziale dei getti stessi. Misure di visualizzazione del campo globale sono necessarie per caratterizzare il campo di moto nella camera ciclonica e ottenere una valutazione sperimentale della velocità tangenziale che, a sua volta, fornisce indicazioni sulla struttura ciclonica del flusso che si instaura all'interno della camera. Per ogni caso considerato, l'algoritmo di PIV è in grado di valutare il vettore di velocità istantanea. In Fig. 3 sono riportati i vettori di velocità medi in scala di colore sulla intensità della velocità.

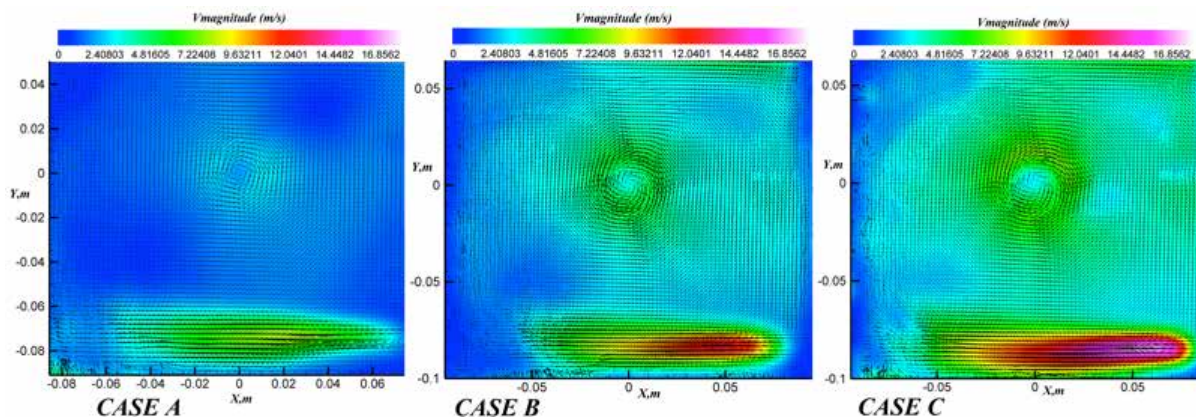


Figura 3 Vettori velocità riportati in scala di colore per i tre casi analizzati

Allo scopo di estendere e validare i risultati sperimentali al fine di comprendere le dinamiche spaziotemporali di evoluzione del flusso ciclonico nel reattore in oggetto è stata effettuata anche una simulazione numerica della fluidodinamica del reattore col software FLUENT/ANSYS.

Dai risultati riportati in Fig.4 è possibile notare come le principali caratteristiche del flusso ciclonico, già evidenziate precedentemente nei risultati sperimentali (PIV), siano riscontrabili anche dalle simulazioni numeriche qui presentate. In particolare è possibile notare come la velocità del getto principale diminuisca secondo una legge di decadimento esponenziale spostandosi lungo la direzione  $y$  del reattore. Inoltre alcune caratteristiche di wall jet sono riscontrabili nel getto in ingresso a causa dell'effetto di ricircolazione indotto dalla configurazione. Ciò contribuisce anche alla forte interazione tra i flussi contribuendo a migliorare la miscelazione.

Rispetto ai sistemi di combustione tradizionali quelli relativi ai sistemi MILD/Flameless richiedono una conoscenza accurata della distribuzione dei tempi di residenza all'interno del reattore stesso poiché i tempi previsti per l'ignizione/ossidazione della miscela fresca sono più lunghi dei sistemi tradizionali, trattandosi di miscele diluite. Tali studi hanno ricevuto poca attenzione in letteratura e una corretta interpretazione della distribuzione dei tempi di residenza (RTD) volta a chiarire le caratteristiche di miscelazione del sistema è in grado di fornire informazioni di vitale importanza per la progettazione e l'operabilità del reattore. Difatti i tempi di residenza delle particelle e le distribuzioni del tempo di permanenza caratterizzano il grado di miscelazione e forniscono informazioni sul flusso delle particelle. Così il tempo di permanenza aiuta nella comprensione della dinamica del miscelamento, ed è di vitale importanza per la progettazione del reattore e lo scale-up, il funzionamento dell'impianto e l'ottimizzazione.

Dalla distribuzione dei tempi di residenza è possibile avere alcune informazioni importanti sul sistema in esame, quali:

- Determinazione della reazione incompleta.
- Determinazione dei bypass, cattiva distribuzione all'interno del combustore.
- Funzionamento e ottimizzazione del processo.

In breve, la distribuzione del tempo di permanenza è un parametro di progetto necessario e fornisce informazioni diagnostiche sull'efficienza della miscelazione.

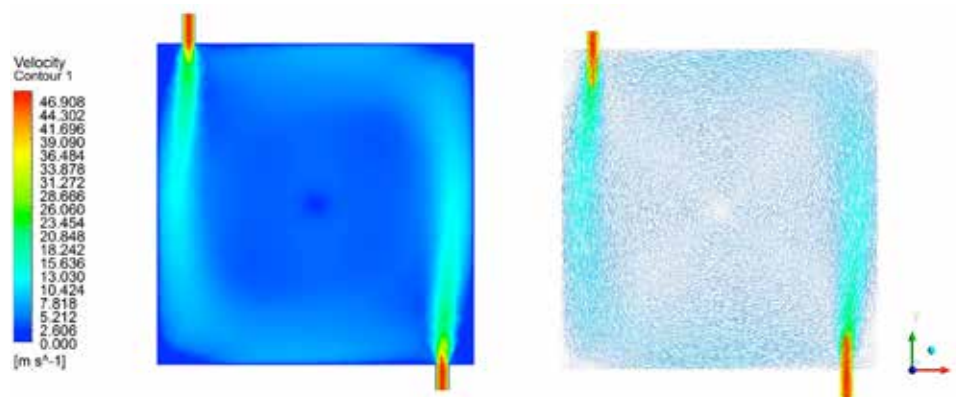


Figura 4 Contorni e vettori del modulo del campo di velocità

La distribuzione dei tempi di residenza delle particelle di fluido all'interno del combustore in esame è stata ottenuta tramite gli strumenti numerici riportati in precedenza. Al fine di ottenere una caratterizzazione qualitativa/quantitativa della distribuzione dei tempi di permanenza nel reattore in esame è stata inoltre utilizzata una metodologia di tracciamento lagrangiano numerico tramite l'iniezione di uno scalare passivo all'interno del flusso principale.

Dall'analisi comparativa riportata in Fig.5 risulta notevole il vantaggio di aumentare la portata di gas in ingresso al reattore con una diminuzione del tempo di residenza medio e con un aumento quindi dell'intensità di ricircolo nel reattore. Difatti si nota come diminuendo il valore di Tau medio il sistema sia sempre più assimilabile dal punto di vista dei tempi di residenza fluidodinamici ad un reattore ideale di tipo CSTR. Ciò si può notare seguendo le curve per Tau=0.3 sec. Si nota infine che lo scostamento da comportamento di tipo CSTR aumenti all'aumentare del tempo medio Tau (tempo-spazio) e quindi al diminuire della portata di gas in ingresso.

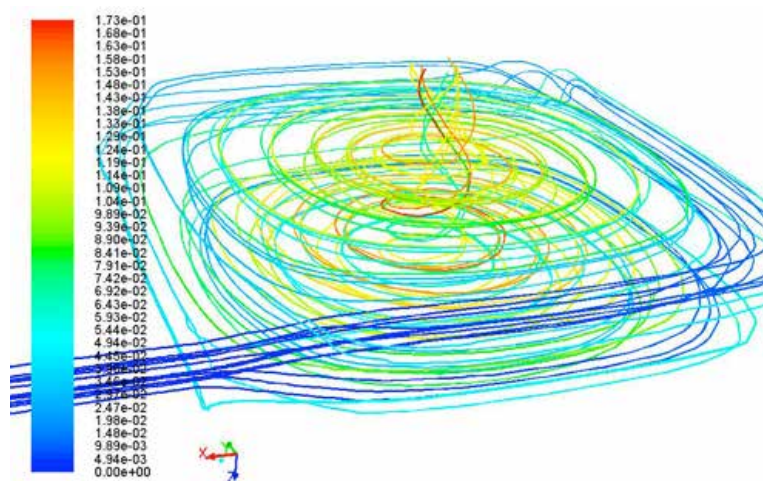


Figura 5 Distribuzione dei tempi di residenza medi all'interno del combustore ciclonico

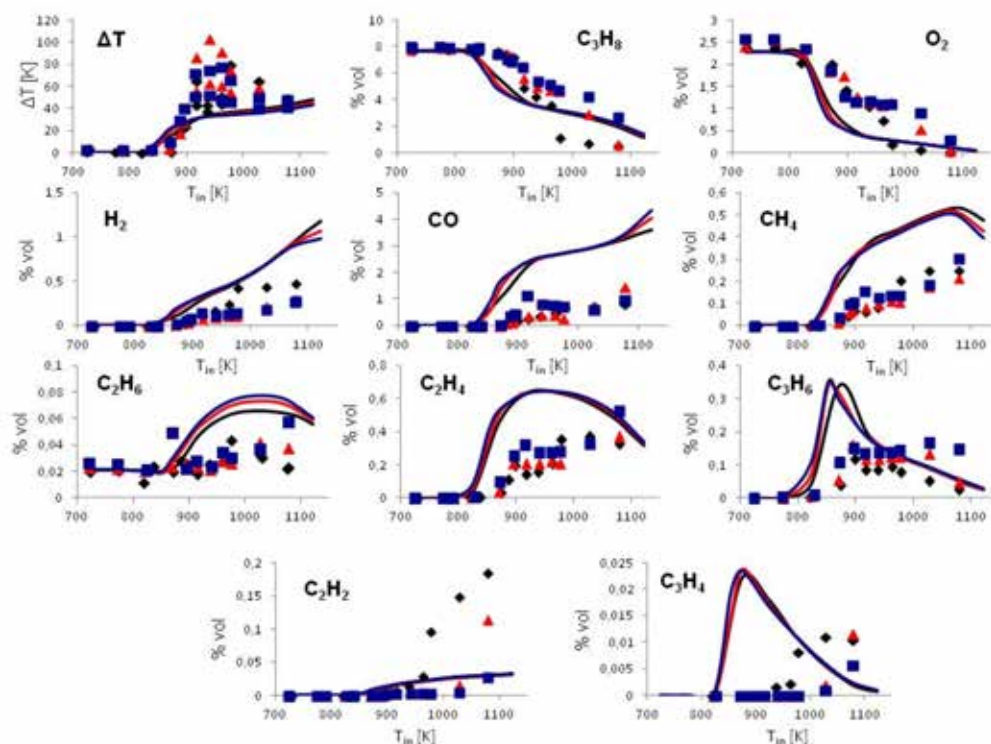
In definitiva la scelta di un tempo medio pari a 0.5 secondi (per le dimensioni scelte per il prototipo di bruciatore che è stato realizzato) corrisponde ad un ottimo tra i tempi di residenza fluidodinamici e quelli cinetici necessari per la completa ossidazione del combustibile. Inoltre, la distribuzione delle velocità tangenziali e dei tempi di residenza all'interno della camera mostrano come la configurazione scelta sia ottimale per la minimizzazione del quenching di parete.

### 3.1.3 Analisi sperimentale e numerica dei percorsi cinetici e dei tempi caratteristici ai fini della definizione dei possibili regimi di funzionamento del bruciatore

Quest'attività ha riguardato la realizzazione di campagne sperimentali in un reattore a perfetta miscelazione in flusso e di simulazioni numeriche intese a identificare i percorsi cinetici di ossidazione di miscele composte da propano-ossigeno altamente diluite in azoto e/o anidride carbonica al variare delle temperature di preriscaldamento della miscela e del rapporto combustibile/comburente.

L'attività sperimentale ha riguardato la identificazione/quantificazione delle specie chiave nei gas di scarico al variare delle condizioni di lavoro mediante tecniche gas-cromatografiche ed analizzatori di gas con campionamenti on-line ed off-line. Il processo di ossidazione è stato caratterizzato per miscele ricche di combustibile ( $\phi = 1.5$ ), stechiometriche ( $\phi = 1$ ) e povere di combustibile ( $\phi = 0.5$ ). Il livello di diluizione globale della miscela è stato fissato pari al 90% (100% di  $N_2$  o di  $CO_2$  o 50% di  $N_2$  e 50% di  $CO_2$ ). Il reattore è stato esercito a pressione atmosferica e le temperature di preriscaldamento ( $T_{in}$ ) sono state cambiate da 700 a 1200 K. Il tempo di residenza medio della miscela è stato fissato a  $\tau = 0.5$  s anche in ragione delle considerazioni riportate in precedenza.

In maniera esemplificativa, in figura 6 sono riportati i risultati sperimentali e numerici ottenuti (profili degli incrementi massimi della temperatura e delle specie chimiche) per una miscela stechiometrica ( $\phi = 1$ ) di propano ed ossigeno diluiti al 90% azoto (simboli neri), in azoto ed anidride carbonica (simboli in rosso), in  $CO_2$  (simboli blu). Il codice colore scelto per i dati sperimentali è applicato anche ai risultati numerici. Le simulazioni sono state realizzate con il software commerciale Chemkin (Rupley et al., 2003) ed il meccanismo cinetico dettagliato  $C_1C_3$  (Ranzi et al., 2012). In particolare è stata utilizzata l'applicazione AURORA. Essa consente di simulare il comportamento di un reattore a perfetta miscelazione in flusso. I risultati sperimentali e numerici sono riportati nel dettaglio nel deliverable relativo a questa attività.



**Figura 6**  $\Delta T_{max}$  e profili delle concentrazioni delle specie rilevate rispetto alla temperatura  $T_{in}$  della miscela propano/ossigeno/azoto.  $\phi = 1$ ,  $\tau = 0.5$  s,  $p = 1.1$  atm. 90%  $N_2$  (simboli neri), 90%  $CO_2$  (simboli blu), 45%  $N_2$ -45%  $CO_2$  (simboli rossi).

Per temperature di preriscaldamento comprese tra 850 K e 940 K, gli incrementi di temperatura e il grado di conversione dei reagenti sono maggiori per le miscele diluite in  $CO_2$ . Per temperature di lavoro maggiori di 940 K, gli andamenti si invertono ed il sistema diluito in  $N_2$  mostra una maggiore reattività. Nel caso di miscele diluite parzialmente o totalmente in anidride carbonica, gli andamenti delle specie rilevate sono relativamente diversi rispetto al caso precedente. Le specie  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  si formano a partire da temperature di preriscaldamento maggiori di 850 K, raggiungono un valore massimo, poi un

valore di minimo relativo, e per temperature maggiori di 1000 K, aumentano. Le altre specie considerate ( $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ) mostrano un lento incremento con la temperatura di preriscaldamento nell'intervallo di temperature analizzato.

Il comportamento del sistema e gli effetti della anidride carbonica sul processo di ossidazione sono riscontrabili anche per gli altri rapporti di alimentazione analizzati sperimentalmente.

In generale il confronto tra risultati sperimentali e numerici suggerisce che il modello prevede una maggiore reattività delle miscele per temperature basse e sottostima gli effetti indotti dall'anidride carbonica ad alta temperatura. In ogni caso, poiché il modello predice le caratteristiche principali del processo di ossidazione, sono state realizzate ulteriori analisi numeriche (analisi diagrammi di flusso delle specie, analisi di sensitività e delle velocità di reazione) per comprendere le cinetiche di ossidazione in sistemi altamente diluiti e preriscaldati. Le simulazioni sono state realizzate per miscele stechiometriche di propano-ossigeno in presenza di ingenti quantità di azoto o anidride carbonica (90%) e tre diverse temperature iniziali rappresentative di condizioni di bassa, intermedia ed alta temperatura (850, 1050 e 1150 K).

Le analisi numeriche hanno permesso di comprendere le cinetiche di ossidazione nelle diverse condizioni analizzate al variare della temperatura di preriscaldamento del sistema. Una volta definiti i percorsi di ossidazione per il sistema diluito in azoto, le analisi sono proseguite al fine di valutare gli effetti dell'anidride carbonica sulle cinetiche di ossidazione.

Alla luce dei risultati sperimentali e di modellazione, è possibile asserire che la specie  $CO_2$  interagisce principalmente sulle reazioni ter-molecolari. Le discrepanze tra risultati sperimentali e numerici sono da imputare dunque alla incertezza nella definizione dei valori delle efficienze di terzo corpo delle specie chimiche. Tale incertezza è difatti uno dei problemi aperti della ricerca in cinetica chimica e riveste importanza fondamentale nello sviluppo di meccanismi cinetici adatti alla simulazione della combustione di combustibili fossili in condizioni di bassa temperatura (combustioni magre e MILD) e di combustibili non convenzionali e/o derivati da biomasse.

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Il risultato conseguibile indicato in sede di proposta era la realizzazione di un prototipo di un bruciatore con potenzialità termica di 2-5 kW funzionante in condizioni MILD con alimentazione di combustibili gassosi fossili (metano e/o propano) e con miscele surroganti la composizione di gas a basso potere calorifico provenienti da discariche o processi di fermentazione/pirolisi.

Come si evince da questa relazione e dai deliverables allegati tale risultato si può senz'altro considerare raggiunto e non vi sono significativi scostamenti da segnalare. Va sottolineato come il bruciatore realizzato si sia dimostrato capace di sostenere una combustione stabile anche in presenza di una alimentazione non diluita e senza preriscaldamento. Questo aspetto rappresenta un risultato di assoluto rilievo nel panorama dei bruciatori funzionanti in condizioni MILD o flameless e costituisce un importante avanzamento tecnologico realizzato.

### **Deliverables Linea 3.1**

I deliverables previsti in questa attività sono:

- 3.1.1 Individuazione di sistemi efficienti di realizzazione di ricircoli interni di gas scarico adatti a dimensioni molto piccole
- 3.1.2 Valutazione dell'influenza di geometrie e dimensioni che permettano di minimizzare effetti di quenching di parete sul processo
- 3.1.3 Valutazione della compatibilità ed ottimizzazione dei tempi cinetici e dei tempi di residenza fluido-dinamici

Come indicato in sede di proposta queste attività avevano come naturale punto di convergenza la realizzazione di un bruciatore MILD, caratterizzato da un'elevata flessibilità rispetto ai combustibili

utilizzabili, da una elevata efficienza termica e da emissioni minime di NOx e CO e che potesse, infine, essere utilizzato quale componente in un sistema CHP. Per tale motivo era necessario dimostrare che tale bruciatore fosse esercibile con alimentazione di aria naturale e con un minimo preriscaldamento dei reagenti al fine di rendere possibile nella pratica il suo uso in un unità reale CHP.

In questa relazione è riportato in maniera sintetica il lavoro svolto per il raggiungimento dei tre deliverable. Tale lavoro e le conclusioni riportate nei suddetti deliverable costituiscono la base per una corretta progettazione e realizzazione del bruciatore che è stato, infine, realizzato e che costituisce il risultato concreto del lavoro svolto. Tali risultanze sono presentate in dettaglio nei Report tecnici allegati a questa relazione, che costituiscono in effetti i deliverables previsti di questa sottolinea. Nell'ambito della presentazione dei risultati conseguiti e nelle relazioni tecniche allegate è stato anche descritto il bruciatore realizzato e sono stati riportati i risultati delle prove eseguite per verificarne funzionalità, prestazioni e rispondenza al requisito base di utilizzabilità in un sistema CHP di taglia domestica.

### **Benefici per gli utenti finali**

Le attività svolte in questa sottolinea sono state propedeutiche alla realizzazione di un bruciatore di concezione molto innovativa. In particolare in questa configurazione e con le condizioni di lavoro individuate e caratterizzate è possibile realizzare, con alimentazioni a temperatura ambiente di aria non diluita, regimi di ricircolo locale tali da stabilire regimi di combustione "flameless" caratterizzati da emissioni di inquinanti molto bassi ed efficienze molto elevate. Tali sistemi, oltre che per il loro utilizzo in sistemi CHP, costituiscono un utile supporto alla realizzazione di sistemi di combustione su piccola e media scala a elevata compatibilità ambientale, flessibilità rispetto ai combustibili e rendimenti pari se non superiori ai sistemi tradizionali. Pertanto il risultato finale di questo task rappresenta in se un interessante risultato che potrebbe trovare diretta applicazione in sistemi commerciali con piccole modifiche e adattamenti. In tal senso, vanno ancora meglio definite alcune questioni legate ai materiali (soprattutto in termini di durata nel tempo) e di scaling-up del sistema per renderlo usabile in applicazioni di più alto potenziale. D'altra parte la estrema flessibilità riscontrata trova ben poca corrispondenza in altri analoghi sistemi attualmente in sviluppo o già commercializzati. In particolare è, a questo riguardo, da sottolineare la possibilità di far funzionare il sistema con alimentazioni non diluite essendo il meccanismo di ricircolo totalmente affidato alla fluidodinamica interna del sistema. Ciò costituisce un'autentica novità nel panorama internazionale e permette di ampliare le condizioni di operabilità dei sistemi di cogenerazione sia in termini di flessibilità rispetto al gas combustibile (elemento essenziale se si utilizzano gas prodotti da processi di fermentazione o trattamento di materiali caratterizzati da variabilità temporale della qualità del gas combustibile prodotto) che nella gestione dei transitori di accensione.

Tali caratteristiche vanno ovviamente ad aggiungersi, nello specifico del progetto cui questa relazione si riferisce, alla dimostrata possibilità di realizzare bruciatori MILD operabili in scala molto piccola (domestica) quale possibile alternativa ai sistemi tradizionali. Tali sistemi MILD mantengono le caratteristiche di efficienza ed eco-compatibilità già dimostrate per bruciatori di grandi dimensioni usati in impianti industriali. Ciò apre la porta alla possibilità di ampliare il campo di applicazioni di tali tecnologie, di cui l'Italia è all'avanguardia in termini di ricerca e sviluppo.



### Attività 3.2 – Identificazione, valutazione e scelta di un sistema di conversione diretta da energia termica ad energia elettrica funzionante su piccola scala

#### Obiettivi

Questa attività si proponeva di analizzare le varie soluzioni tecniche disponibili per il sistema di conversione di energia termica ad energia elettrica e scegliere, in base alle relative caratteristiche e prestazioni alla scala dimensionale e per le caratteristiche del sistema di combustione, la tecnologia ottimale da utilizzare.

Coerentemente con i deliverable indicati sono state svolte due classi di azioni riguardanti:

1. L'analisi dei requisiti e dei criteri di scelta di tecnologia e caratteristiche del sistema di conversione in funzione della taglia e delle prestazioni.
2. L'analisi critica, basata su dati sperimentali e risultati della simulazione numerica, delle potenzialità e delle criticità di funzionamento del sistema a valle di un bruciatore MILD.

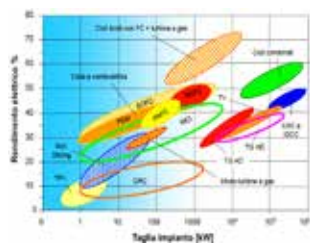
La scelta della tecnologia, sia pure nel limitato panorama dei sistemi di conversione disponibili, rappresenta un punto dirimente del processo di sviluppo di una generatore CHP in quanto determina tutte le scelte relative ai sistemi a valle del bruciatore ed, in parte, le condizioni di esercizio dello stesso. Anche l'analisi critica delle problematiche di accoppiamento tra il bruciatore e il sistema di conversione è cruciale poiché la scelta finale della configurazione di accoppiamento tra il flusso di gas caldi in uscita dal bruciatore e il sistema di conversione influenza il rendimento di conversione e il disegno degli stadi di recupero di calore a valle del convertitore.

L'analisi delle possibili alternative ha richiesto un esteso studio di letteratura al fine di individuare dei criteri il più possibile oggettivi per fare una scelta che rispettasse i requisiti del problema. L'accoppiamento del bruciatore con il sistema di conversione ha richiesto, invece, un approccio combinato numerico e sperimentale al fine di poter ottenere indicazioni utili nella definizione di una configurazione efficiente di accoppiamento in tempi ragionevoli. In effetti, la disponibilità di sistemi di conversione basati su motori Stirling, che sono la tecnologia prescelta, è limitata e l'acquisizione di un sistema reale per usi sperimentali comporta tempi lunghi. Per tale motivo è stata sviluppata un'attività di prova su un motore Stirling reso disponibile ed è stato realizzato uno studio numerico di possibili alternative delle geometrie di accoppiamento.

#### Risultati conseguiti

##### 3.2.1 Analisi dei requisiti e dei criteri di scelta di tecnologia e caratteristiche del sistema di conversione in funzione della taglia e delle prestazioni

Nelle pagine successive si riportano sia l'analisi delle principali tecnologie utilizzate per scopi micro cogenerativi, in termini di potenze, rendimenti, flessibilità di utilizzo, sviluppo tecnologico, emissioni, che le motivazioni che giustificano l'adozione di un motore Stirling per la produzione di energia elettrica nel sistema CHP operante con il bruciatore ciclonico. I molteplici riferimenti bibliografici cui si fa riferimento sono stati omessi in queste pagine ma riportate nel deliverable associato a questa attività di ricerca.



**Figura 1** Rendimento elettrico e taglia per le principali tecnologie cogenerative

Come riportato in Fig.1, gli impianti ad elevata potenza assicurano i rendimenti più elevati, mentre per potenze inferiori a 100 kW la tecnologia che assicura le migliori prestazioni è funzione della taglia dell'impianto e dell'impiego. La micro cogenerazione, oggetto del presente studio, si colloca in una scala di potenza elettrica inferiore a 50 kW.

**Tabella 1** Principali caratteristiche delle tipologie di impianti di cogenerazione  
(Elaborazione GSE)

Tipologie di impianti di cogenerazione	Turbina a gas	Turbina a vapore	Ciclo combinato	Motore a combustione interna	Motore Stirling	Celle a combustibile
<b>Totale efficienza (%)</b>	70-75	80	70- 90	70- 80	63- 86	65- 80
<b>Ciclo di vita (anni)</b>	15-20	20- 35	15-25	10-20	10-20	>5
<b>Carico minimo (%)</b>	75	20	75	50	30	Nessun limite
<b>Disponibilità (%)</b>	90-98	99	90-98	92-97	92-97	>95
<b>Costo installazione (€/ KWhe)</b>	600-800	700-900	600-800	700-1400	2400	>2500
<b>Costo servizio (€/ MWh)</b>	2-7	3	2-6	6-12	1-4	2-12
<b>NOx (Kg/ MWh)</b>	0,2-2	0,9	0,2- 2	1-14	<0,01	<0,01
<b>Temp. Utilizzabile (° C)</b>	450-800	-	450-800	300-600	100-150	250-550
<b>Utilizzo del calore</b>	Acqua, vapore	Vapore	Acqua, vapore	Acqua, vapore	Acqua, vapore	Acqua, vapore
<b>Combustibile</b>	Gas	Tutti	Gas, liquidi	Gas, olio, diesel	Tutti	Gas

In Tabella 1 è riportato un quadro generale delle principali caratteristiche di alcune delle tipologie di impianti di cogenerazione.

E' stata effettuata un'analisi sui sistemi di micro cogenerazione, ovvero impianti con potenze elettriche inferiori a 50 kW, e le relative applicazioni, con il fine ultimo di individuare il sistema più adatto alle esigenze energetiche di un utenza domestica. Si considera quindi lo Stirling come il sistema ottimale di conversione dell'energia caratterizzato da elevate prestazioni, in termini di

risparmio energetico, di flessibilità sull'utilizzo dei combustibili e di emissioni inquinanti.

Le caratteristiche peculiari che rendono il motore Stirling un prodotto davvero interessante per applicazioni micro cogenerative sono:

- Il ciclo chiuso, che garantisce la limitata degradazione del fluido motore e quindi un periodo di vita maggiore.
- La combustione esterna, che permette estrema flessibilità per quanto riguarda la natura del combustibile adoperato essendo il bruciatore esterno al sistema che opera il ciclo termodinamico e può essere quindi progettato ad-hoc sulla base del combustibile scelto. Tale caratteristica permette anche di ridurre la produzione di inquinanti grazie alla possibilità di controllare il processo di combustione.
- La facilità di installazione su qualsiasi configurazione di impianto.
- La presenza di un ridotto numero di valvole e di parti mobili che ne riducono la complessità e la rumorosità.
- I costi relativamente ridotti rispetto ad altre tecnologie meno diffuse.
- Elevata efficienza sia termica che elettrica per taglie inferiori ai 40 kWe.

Pertanto, il motore Stirling può trovare nella cogenerazione quella fortuna applicativa che sino ad ora non ha mai avuto. Le più recenti applicazioni stanno dando ragione a tale approccio. Inoltre la combustione esterna che permette di scegliere liberamente il combustibile o la fonte di calore, apre possibilità che, in una situazione energetica sempre più critica, acquista peculiarità anche economiche molto apprezzate.

Come detto in precedenza, essendo il motore Stirling una macchina a ciclo chiuso ed a "combustione esterna" lo rende adatto all'impiego dei combustibili più disparati, dai tradizionali combustibili fossili sia gassosi, sia liquidi, sia solidi, ai combustibili derivati da recupero o produzione agroalimentare, come biogas di vario genere, landfill gas, combustibili di origine rinnovabile sia liquidi (bio-oli) sia solidi

(pellet). Grazie alla combustione esterna e di tipo continuo (quindi caratterizzata dalla quasi totale assenza di oscillazioni di pressione), si ottengono bassi livelli di emissioni sia gassose sia acustiche, spesso irraggiungibili con altre macchine, quali i motori alternativi a combustione interna. Il calore introdotto nella macchina può anche non derivare dalla combustione, ma è possibile lo sfruttamento di energia termica di origine geotermica, solare ad alta temperatura o di recupero da processi industriali. In particolare per quanto riguarda l'energia termica di origine solare, si stanno concretizzando alcune realizzazioni industriali di prodotti che sembrano ottenere un vantaggio economico con lo sfruttamento "termodinamico" dell'irraggiamento solare. In termini cogenerativi il sistema si presenta particolarmente vantaggioso per le applicazioni civili di piccola taglia poiché il recupero del calore scaricato dal motore Stirling può essere agevolmente utilizzato per il riscaldamento e/o la produzione di acqua sanitaria, risultando competitivo nei confronti dei sistemi fotovoltaici.

Analisi di mercato hanno permesso di individuare alcune condizioni che devono essere soddisfatte affinché lo Stirling abbia la possibilità di diffondersi in applicazioni cogenerative di tipo civile residenziale, in competizione con le attuali caldaie murali:

- la manutenzione e altri oneri aggiuntivi dovuti al sistema di microcogenerazione devono essere comparabili con quelli di una caldaia, sia in termini di costi che in termini di impegno temporale (ad esempio gli interventi di manutenzione dovrebbero essere coincidenti con quelli della caldaia);
- il maggior costo iniziale del sistema di micro-cogenerazione deve poter essere ammortizzato in tempi accettabili per l'utente finale. Con riferimento a quest'ultimo punto, studi in merito hanno evidenziato che, tenendo conto degli attuali costi dell'energia elettrica e del gas naturale nei vari paesi europei, il sovra costo rispetto ad una caldaia tradizionale, che può sopportare un sistema di microcogenerazione con motore Stirling per risultare concorrenziale rispetto alla caldaia in parte del mercato europeo, si dovrebbe attestare, in assenza di incentivi, tra 500 e 1000 €/kWe, valori questi non ancora in linea con i prezzi che, ufficiosamente, circolano tra i produttori. Tale scenario è, ovviamente passibile di notevoli modifiche se si passasse da uno scenario di produzione sostanzialmente artigianale ad uno di tipo industriale. Condizione necessaria perché ciò si realizzi è che si rendano disponibili configurazioni e impianti con un reale potenziale di impiego pratico.

Sulla base dei dati di catalogo relativi ai modelli disponibili in commercio delle diverse tecnologie cogenerative individuate, è possibile effettuare un confronto tra le tecnologie, dal punto di vista delle taglie disponibili e dal punto di vista delle prestazioni ottenibili. In primo luogo, si può osservare che i motori alternativi a combustione interna (MCI) coprono tutta la fascia di potenza elettrica da 1 kW ad alcuni MW, fascia di interesse per l'applicazione civile, che va dal caso di una singola utenza monofamiliare, fino al caso di grandi utenze residenziali multi-abitative. Le microturbine a gas (MTG) presentano invece taglie di potenza nel campo 30÷200 kW; i micro cicli Rankine (MCR) hanno taglie di potenza per lo più nel range 100÷2000 kW, con poche realizzazioni di taglia più piccola (1÷10 kW) ed infine i motori Stirling sono contraddistinti da taglie nel range 1÷50 kW.

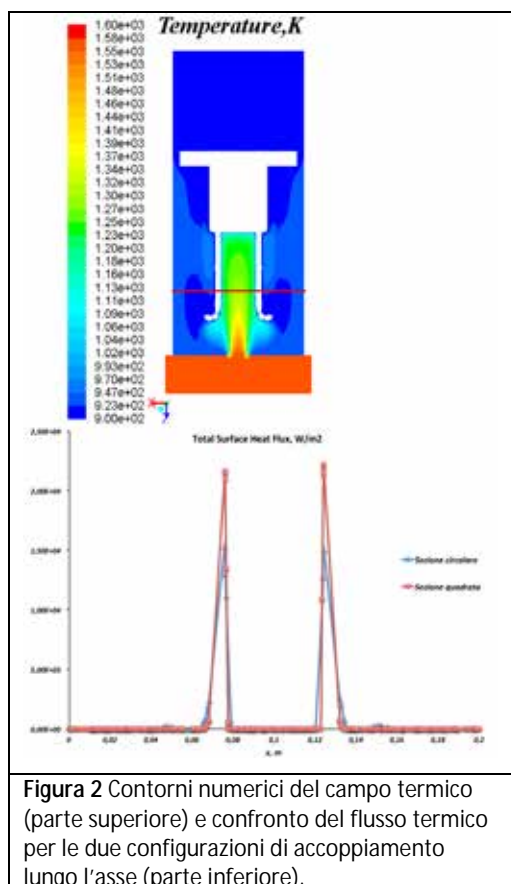
Per quanto riguarda il rendimento elettrico nominale a pieno carico, si osserva un generale trend di crescita al crescere della taglia di potenza elettrica della macchina, indipendentemente dal tipo di sistema considerato. I valori di rendimento elettrico ottenibili con i motori alternativi a combustione interna sono superiori a quelli di ogni altro sistema considerato, specie per taglie di potenza elettrica superiori a 10 kW. In generale i MCR sono contraddistinti da rendimenti elettrici inferiori alle altre tecnologie. Le microturbine a gas e i motori Stirling presentano rendimenti tra loro non dissimili, con valori intorno al 25÷30 % nella fascia di taglie 10÷50 kW. A potenze inferiori ai 10kW non vi sono dati sperimentali disponibili sull'efficienza dei sistemi basati su microturbina. Nei fatti a tali potenze il costo d'impianto della turbina diventa improponibile e i rendimenti diminuiscono in maniera molto marcata. Per quanto riguarda i motori Stirling, invece, vi sono in commercio sistemi di potenze anche inferiori ai kW con rendimenti che vanno ben oltre il 10% e arrivano al 20% per sistemi intorno ai 5 kW. Per altro,

la tendenza è all'aumento di tali rendimenti con il progresso della tecnologia e la standardizzazione dei processi produttivi.

Come commento finale, in aggiunta alle considerazioni fatte in precedenza relativamente ai rendimenti, è bene ricordare ancora che i motori Stirling sono sistemi motori a combustione esterna a differenza delle turbine. Per questo motivo i sistemi di cogenerazione basati su di essi sono molto flessibili in termini di qualità (potere calorifico) e tolleranti per la presenza di contaminanti residui dai processi di produzione/trattamento dei combustibili. Ciò è particolarmente utile per sistemi di generazione locali che facciano uso di combustibili non fossili provenienti da recuperi/ricicli/trasformazioni di biomasse, rifiuti e sottoprodotti di altre filiere produttive.

### 3.2.2 Analisi critica, basata su dati sperimentali e risultati della simulazione numerica, delle potenzialità e delle criticità di funzionamento del sistema a valle di un bruciatore MILD.

Le attività di ricerca di questa linea hanno riguardato prevalentemente l'analisi e lo studio delle problematiche relative all'accoppiamento tra il combustore MILD presentato nelle attività precedenti ed un sistema di conversione dell'energia termica ad elettrica. In particolare il combustore è stato messo a punto e realizzato sulla base del lavoro svolto e riportato nelle attività precedenti, mentre l'unità di conversione ad energia elettrica, il motore Stirling, è stata scelta sulla base delle indicazioni ottenute nella precedente sottolinea 1.



Sono state considerate possibili configurazioni di accoppiamento combustore-motore per la generazione di energia termica ad elettrica sfruttando le caratteristiche intrinseche di entrambi i sistemi. In particolare tale operazione di ottimizzazione si è basata su uno studio numerico tramite CFD per caratterizzare il campo termo-fluidodinamico delle configurazioni in esame. Il campo di moto e gli aspetti legati allo scambio termico tra i fumi di combustione e lo scambiatore del motore Stirling sono risultati rilevanti e di primaria importanza nella caratterizzazione del sistema in termini di potenze ed efficienze globali. Tale attività di simulazione numerica ha fornito indicazioni preliminari di progetto molto interessanti le quali sono state poi utilizzate nella campagna di prove sperimentali al fine di identificare la migliore scelta in termini di prestazioni dell'unità completa.

In tale contesto le due configurazioni scelte sono state essenzialmente due:

- testa calda del motore posta all'interno di un condotto cilindrico dove vengono convogliati i fumi provenienti dal combustore MILD

- testa calda del motore posta all'interno di un condotto a sezione quadrata dove vengono convogliati i fumi provenienti dal combustore MILD

Tali soluzioni differiscono soltanto per il sistema di confinamento esterno al motore in cui evolvono i fumi caldi derivanti dal processo di combustione.

Quindi il campo termo-fluidodinamico è stato risolto tramite Fluent per le due configurazioni di accoppiamento tenendo fissa la temperatura delle pareti dello scambiatore dello Stirling e riproducendo le condizioni di progettazione del combustore MILD.

Le indicazioni provenienti dall'attività di simulazione numerica mostrano come un confinamento a sezione quadrata possa fornire risultati migliori in termini di scambio termico tra i gas esausti e le pareti dello scambiatore essendo il campo termo-fluidodinamico influenzato anche dal confinamento e dalle condizioni locali del campo di moto con zone di ricircolazione che influenzano fortemente anche i flussi di calore (Fig. 2). Tale configurazione quindi sembra massimizzare il recupero di calore dai gas esausti nelle condizioni di funzionamento del bruciatore ottimizzando dunque i valori di potenza, rendimento del motore, emissioni inquinanti del sistema.



**Figura 3** Motore Stirling EI.Ma. ST05G-CNC da 0.5 kWe

Dal diagramma in Fig.2 (parte inferiore) infatti si evince come i valori del flusso termico tra fumi caldi e scambiatore di calore siano maggiori lungo l'asse (linea rossa nell'immagine del campo di temperatura) nel caso di confinamento a sezione quadrata. Sulla base delle configurazioni di accoppiamento analizzate per via numerica il sistema di conversione dell'energia è stato realizzato installando un motore Stirling per la produzione di energia elettrica a valle del sistema di combustione ciclonico. Il motore Stirling utilizzato disponibile presso i laboratori IRC è il modello EI.Ma. ST05G-CNC da 0.5 kWe, il quale opera il ciclo termodinamico funzionando in configurazione Gamma (Fig.3).

Successivamente le due configurazioni previste sono state sperimentalmente assemblate tramite l'utilizzo di materiali ceramici ed opportuni cementi resistenti alle alte temperature per tenere assieme le varie parti. In figura 4 sono riportate le due configurazioni realizzate. Sono stati ottenuti quindi risultati sperimentali preliminari con le due differenti configurazioni. Durante tutte le attività di misura sono state rilevate la velocità di rotazione del motore, la pressione di carica a motore fermo e la pressione all'interno dello spazio di lavoro con motore funzionante, la portata di gas propano al bruciatore, la portata dell'acqua di raffreddamento dello scambiatore freddo, la potenza meccanica prodotta e resa disponibile all'albero, e le diverse temperature caratteristiche del motore e quelle rilevate all'interno del sistema di combustione.



**Figura 4** Configurazioni di accoppiamento tra bruciatore MILD e motore Stirling

Dal punto di vista del rendimento della macchina le prestazioni risultano influenzate molto dallo scambio termico tra fumi e scambiatore del motore e dalla potenza termica prodotta dal bruciatore. In particolare i livelli di potenza meccanica rilevati dal sistema risultano abbastanza vicini a quelli teorici del sistema (circa 450 W) e seguono un andamento non monotono al variare del numero di giri del motore. I livelli di efficienza del motore Stirling invece

risultano inferiori a quelli teorici raggiungibili del sistema e crescono all'aumentare della temperatura rilevata sul bulbo caldo del motore. Nello specifico l'efficienza massima di conversione termico/elettrico rilevata dal sistema è stata pari al 12% ed essa risulta inferiore al valore teorico massimo ottenibile (22%).

Dai risultati ottenuti dalla campagna sperimentale si può evincere che una importante percentuale della potenza termica messa a disposizione dal combustibile non viene trasferita allo scambiatore caldo del motore, sia per dispersione tramite la camera di combustione stessa, sia sotto forma di potenza termica nel sistema di confinamento.

In generale, sebbene preliminari, questi risultati indicano che una successiva ottimizzazione e modifica del sistema in oggetto può permettere di raggiungere prestazioni interessanti. Il rendimento del motore al momento risulta prossimo al 10-12% ed in prospettiva può ulteriormente salire fino al 15-18% tramite ulteriori modifiche e migliorie e riduzione delle potenze dissipate. In prospettiva la modifica e la realizzazione di un nuovo sistema di confinamento e di accoppiamento allo scopo di massimizzare lo scambio termico tra fumi caldi e scambiatore dello Stirling e minimizzare le dissipazioni potrebbe portare al raggiungimento di rendimenti di conversione più elevati.

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

Il risultato atteso per il PAR 2013-2014 da questa sotto-linea di ricerca era l'identificazione, la valutazione e la scelta di un sistema di conversione da energia termica ad energia elettrica funzionante su piccola scala in uscita dal bruciatore MILD.

A valle di una prima fase di valutazione delle possibili alternative si è individuata quale tecnologia più adatta per la taglia del sistema che si voleva realizzare e per la significativa indipendenza garantita dal fatto di avere un sistema di combustione esterno. Questa caratteristica permette di rimuovere le limitazioni sui combustibili utilizzabili che era uno degli obiettivi generali di tutta la linea di ricerca.

Nella seconda attività prevista in questa sottolinea l'attenzione è stata concentrata sullo studio sperimentale e modellistico dell'accoppiamento tra il bruciatore ed un motore Stirling. L'oggetto di questa attività è stata l'analisi critica, basata su dati sperimentali e risultati della simulazione numerica, delle potenzialità e delle criticità di funzionamento del sistema a valle di un bruciatore MILD così come previsto dal programma di ricerca.

Sebbene i risultati attesi siano stati ottenuti va segnalato che nello svolgimento delle attività ci si è scontrati con la difficoltà di individuare un fornitore che potesse affrontare con costi e tempi ragionevoli lo sviluppo di un motore Stirling adattato in maniera ottimale con il sistema di combustione che era stato disegnato nell'ambito della sottolinea precedente.

Queste problematiche sono dovute in larga parte al fatto che i motori Stirling sono prodotti in maniera sostanzialmente artigianale con economie di scala praticamente nulle e senza una vera logica di prodotto che permetta una standardizzazione di componentistica e prestazioni. Questo è un problema che riduce in maniera sensibile le prestazioni reali ottenibili rispetto a quelle teoriche ed incide sensibilmente sui costi. D'altra parte la peculiare geometria di uscita del bruciatore ciclonico e la ottima uniformità della temperatura dei fumi caldi possono potenzialmente permettere di disegnare un sistema di scambio molto efficiente. Tale lavoro è stato già, sulla base di quello svolto finora, avviato e potrà rappresentare un ulteriore passo avanti nella realizzazione di sistemi CHP basati su combustori MILD ed unità Stirling con prestazioni e costi molto più convenienti rispetto a quelli attualmente disponibili con, in più, il vantaggio della notevole flessibilità rispetto ai combustibili del bruciatore.

### **Deliverables Linea 3.2**

I deliverable previsti in questa attività e riportati in forma di report tecnici dettagliati sono:

- 3.2.1 Valutazione comparativa e selezione di un sistema commerciale di conversione da energia termica ad energia elettrica

### 3.2.2 Studio numerico e sperimentale dell'efficienza e di eventuali problematiche di funzionamento del sistema di conversione a valle di un sistema di combustione MILD.

Nel primo di tali deliverable è riportato un'estesa analisi delle possibili tecnologie alternative disponibili per la conversione di energia termica in energia elettrica in sistemi di piccola taglia. Sulla base di questa analisi si è deciso di utilizzare un motore Stirling nel sistema CHP al cui disegno questa sottolinea progettuale è dedicata. Le ragioni di tale scelta sono essenzialmente legate al rendimento potenziale offerto da tali sistemi alla taglia prefissata e dalla indipendenza dal tipo di combustibile usabile le cui eventuali limitazioni dipendono solo dal sistema di combustione.

Nel secondo deliverable è presentata una attività sperimentale e numerica di studio dell'accoppiamento tra il bruciatore realizzato nell'ambito della prima sottolinea ed una unità Stirling di tipo gamma. In particolare l'attenzione si è concentrata sull'accoppiamento tra lo scambiatore di calore dell'unità Stirling e il flusso in uscita dal bruciatore MILD. Sono state provate due tipologie di accoppiamento ed è stata realizzata una attività di simulazione della fluidodinamica e dello scambio termico per varie condizioni di funzionamento.

In estrema sintesi, mentre da tali attività risulta confermata la possibilità di utilizzare unità Stirling per la conversione ad energia elettrica d'altra parte l'ottimizzazione dell'accoppiamento richiederà un ulteriore lavoro di sviluppo sia modellistico che sperimentale.

### **Benefici per gli utenti finali della Linea 3**

Il beneficio per una eventuale utenza finale dello sviluppo di un sistema di combustione MILD da accoppiare con un sistema di generazione di energia elettrica è legato ai due aspetti che sono stati citati in precedenza. Questa tecnologia di combustione permette di bruciare senza far uso di complessi sistemi di trattamento dei combustibili o di trattamento degli scarichi una vasta gamma di combustibili anche poco pregiati (a basso potere calorifico e contenenti potenziali inquinanti come i TAR e/o particolati carboniosi od inorganici). L'uso di un generatore di energia elettrica tipo Stirling accoppiato ad un combustore di tal tipo può dare la possibilità di realizzare sistemi di piccola taglia inseriti in una rete distribuita di generazione/distribuzione/consumo locale a bassissimo impatto ambientale, ottima efficienza (in particolare se tali elementi sono inseriti in uno schema recuperativo) e semplicità costruttiva. La ricerca e lo sviluppo su tale classe di sistemi è già una realtà in Svezia. La disponibilità di una pregressa esperienza sulla combustione MILD è però il punto di forza dell'attività di ricerca svolta in questa sottolinea e potrà in futuro permettere la realizzazione di un sistema innovativo di cogenerazione ad alta efficienza energetica.

### Attività 3.3 Ottimizzazione dello scambio termico in uscita dal bruciatore

#### Obiettivi

Questa attività ha come scopo quello di ottimizzare per via numerica l'accoppiamento di uno scambiatore di calore con il flusso di fumi caldi prodotti dal bruciatore a valle del sistema di conversione di energia da termica ad elettrica. Tale aspetto è cruciale in considerazione del fatto che, a differenza delle normali caldaie a condensazione i fumi in uscita sono ad una temperatura inferiore a quella tipica del primo stadio di scambio di una caldaia a recupero. Per tale motivo è necessario riconsiderare l'accoppiamento ed il disegno del sistema di scambio.

Questa attività prevede una sola azione che è stata svolta per via essenzialmente numerica e facendo riferimento ad un approccio tipico delle metodologie di ottimizzazione di processo.

#### Risultati conseguiti

##### **3.3.1 Valutazione numerica delle configurazioni e condizioni di esercizio ottimali di un sistema di scambio termico per la produzione di acqua calda o vapore saturo adatto alle particolari condizioni termo-fluidodinamiche del flusso in uscita da un bruciatore MILD**

L'ottimizzazione dello scambio di calore tra i fumi caldi in uscita dal bruciatore MILD a valle del sistema di conversione ad energia elettrica richiede una trattazione esplicita in quanto, a differenza delle normali caldaie a condensazione, i fumi in uscita sono ad una temperatura inferiore a quella tipica del primo stadio di scambio di una caldaia a recupero ma sono comunque ad una temperatura troppo alta per utilizzare direttamente un recuperatore. Al fine di valutare i parametri di uno scambiatore adatto a questo scopo si è operata un'ottimizzazione di processo utilizzando il software ASPEN PLUS. In particolare si è partiti da uno schema semplice di scambiatore che ha permesso di determinare i dati di input per una successiva simulazione di due sistemi che simulino il funzionamento degli stadi di scambio di una caldaia di tipo tradizionale e di una caldaia a condensazione.

Per il caso della caldaia a condensazione, che rappresenta il caso di maggior interesse pratico, in tabella 1 sono riportati i valori del coefficiente di scambio termico globale  $U$  e del parametro caratteristico  $UA$  per ogni potenza termica del bruciatore e al variare della configurazione dello scambiatore. La portata d'acqua utilizzata è stata quella che garantisce una temperatura dei fumi in uscita di circa 50°C. Si nota che, a differenza di quanto accade per una caldaia tradizionale, nel caso di condensazione le differenze tra le superfici di scambio alle diverse configurazioni sono considerevoli.

Pertanto, è stata condotta una seconda analisi di sensitività sul titolo della fase liquida della corrente "BURNOUT", al variare della temperatura della corrente stessa, per le quattro potenze termiche in esame e per le tre configurazioni di scambiatore possibili. Tale titolo rappresenta la quantità d'acqua condensata presente nei fumi in uscita dallo scambiatore, ovvero quella che andrà a costituire la corrente "CONDENSA" in uscita dal flash. Gli andamenti mostrano che il punto di rugiada della miscela (temperatura alla quale iniziano a condensare i fumi), diminuisce all'aumentare della potenza termica del bruciatore (minori superfici di scambio).

In modo analogo è stata valutata la dipendenza del titolo della fase liquida della corrente "BURNOUT" dalla portata di acqua da riscaldare in ingresso (corrente "H2OIN").

Si è osservato come all'aumentare del titolo della fase vapore nella corrente "BURNOUT", ovvero del grado di condensazione dei fumi, è possibile trattare una portata d'acqua di servizio maggiore, fino ad un massimo di 1.15 L/min per una potenza termica di 5 KW e una configurazione dello scambiatore controcorrente. Si è inoltre osservato che il titolo non supera il valore massimo del 12% (nel caso di configurazione controcorrente). Ciò è dovuto all'instaurarsi di un limite termodinamico sul processo di scambio, poiché abbassando la temperatura dei fumi in uscita diminuisce il  $\Delta T$ , fino ad arrivare ad un valore tale da non consentire lo scambio.



**Tabella 1** Valori del coefficiente di scambio termico globale U e del parametro caratteristico UA per ogni potenza termica del bruciatore e al variare della configurazione dello scambiatore

	H2O in [L/min]	U [W/m <sup>2</sup> *K]	UA [J/s*K]
<b>2KW</b>			
Controcorrente	0.475	850	3.84
Equi-corrente	0.375	850	10.31
Passaggi multipli	0.375	850	4.42
<b>3KW</b>			
Controcorrente	0.711	850	5.67
Equi-corrente	0.711	850	14.53
Passaggi multipli	0.711	850	6.52
<b>4KW</b>			
Controcorrente	0.840	850	6.77
Equi-corrente	0.840	850	17.99
Passaggi multipli	0.840	850	7.80
<b>5KW</b>			
Controcorrente	1.01	850	8.46
Equi-corrente	1.01	850	25.45
Passaggi multipli	1.01	850	9.76

Dallo studio condotto, si deduce che sono possibili due tipologie di trattamento dei fumi derivanti da una combustione di tipo MILD e dal successivo sistema di conversione di energia (motore Stirling): basati sullo schema tipico di una caldaia convenzionale o di una caldaia a condensazione.

In entrambi i casi, l'obiettivo è recuperare il calore dei fumi producendo acqua calda sanitaria alla temperatura di 50 °C. Nel primo caso (caldaia convenzionale) viene recuperato il solo calore sensibile, mentre nel secondo caso (caldaia a condensazione) è possibile sfruttare anche il calore latente di condensazione dell'acqua contenuta nei fumi di combustione. Ciò comporta sia un aumento della portata d'acqua che può essere trattata, sia minori perdite di calore sensibile dei fumi, che escono a temperature più basse. Considerando, ad esempio, una potenza termica del bruciatore di 3 KW e una

configurazione di scambio controcorrente è possibile trattare una portata d'acqua di 0.55 L/min nel caso tradizionale, e di 0.7 L/min nel caso di condensazione. Ciò vuol dire che nel secondo caso si ha un aumento superiore al 20% della portata d'acqua sanitaria che può essere riscaldata.

In definitiva, come noto un recupero di calore con condensazione garantisce rendimenti più elevati rispetto ad una tipologia di recupero tradizionale. D'altra parte, però, una caldaia a condensazione richiede costi di costruzione più elevati, poiché deve essere resistente all'acidità (pH 4-5) che va a formarsi condensando il vapore di combustione e trattare portate maggiori. Inoltre, se la temperatura dei fumi assume valori troppo bassi, la forza spingente del processo di scambio termico diminuisce, comportando una perdita d'efficienza del processo.

La scelta va dunque compiuta in un'ottica di ottimizzazione economica del processo.

Per quanto riguarda, infine, le caratteristiche dello scambio termico, si nota che la configurazione migliore è senz'altro quella controcorrente, che garantisce le superfici di scambio minori, in particolar modo nel caso si scegliesse di utilizzare una caldaia a condensazione.

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Il risultato atteso da quest'attività era la valutazione numerica del processo di scambio termico per il recupero di energia termica. Tale risultato è stato raggiunto. Sulla base delle scelte progettuali fatte nell'ambito delle altre attività sarà ora possibile valutare la più idonea soluzione impiantistica per la realizzazione dello stadio di recupero del sistema CHP che costituisce l'oggetto di questa linea di ricerca. Non vi sono scostamenti significativi da segnalare.

### Deliverables Linea 3.3

Il deliverable riportato in dettaglio nel Report tecnico 3.3.1 riguarda:

- 3.3.1 Valutazione numerica delle configurazioni e condizioni di esercizio ottimali di un sistema di scambio termico per la produzione di acqua calda o vapore saturo adatto alle particolari condizioni termo-fluidodinamiche del flusso in uscita da un bruciatore MILD.

Nel Report tecnico 3.3.1 è riportato il lavoro di valutazione numerica svolto e sono tracciate le linee essenziali di configurazione e di dimensionamento del sistema di scambio per la realizzazione di un sistema recuperativo a valle dello stadio di conversione elettrica. In tal modo si aspetta che il rendimento complessivo della caldaia raggiunga un valore molto elevato rispetto ai tradizionali sistemi basati su convertitori Stirling anche se inferiori a quelli ottenibili con caldaie a condensazione che producono solo acqua calda in ragione del rendimento finito dell'unità Stirling.

### Benefici per gli utenti finali

L'individuazione di soluzioni efficienti per le componenti di un sistema CHP basato su di un sistema di combustione MILD accoppiato con un sistema di generazione di energia elettrica rappresentano in se un'utile base conoscitiva per la ricerca e sviluppo sperimentale per realtà di ricerca applicata e di sviluppo prodotto interessate alla realizzazione di un sistema innovativo di cogenerazione ad alta efficienza energetica. Sulla utilità per l'utenza finale di tale classe di prodotti si è già detto in precedenza nella sezione dedicata ai benefici della sottolinea 3.1

### Diffusione dei risultati

Le attività della Linea 3 sono state presentate a numerosi congressi nazionali e internazionali e sono oggetto di pubblicazioni su riviste del settore.

1. P. Sabia, M. Lubrano Lavadera, G. Sorrentino, P. Giudicianni, R. Ragucci, M. de Joannon. "H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Dilution in MILD Combustion of Simple Hydrocarbons", *Flow Turbulence and Combustion* (2016), Article in Press, doi: 10.1007/s10494-015-9667-4
2. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "The Effect of Diluent on the Sustainability of MILD Combustion in a Cyclonic Burner", *Flow Turbulence and Combustion* (2016), Article in Press, doi: 10.1007/s10494-015-9668-3
3. P. Sabia, M. de Joannon, G. Sorrentino, P. Giudicianni, R. Ragucci. "Effects of mixture composition, dilution level and pressure on auto-ignition delay times of propane mixtures", *Chemical Engineering Journal*, 227 (2015) 324-333, doi: 10.1016/j.cej.2015.04.143
4. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, R. Ragucci, A. Cavaliere, U. Göktolga, J. van Oijen, P. de Goey. "Development of a Novel Cyclonic Flow Combustion Chamber for Achieving MILD/Flameless Combustion", *Energy Procedia*, 66 (2015) 141-144, doi: 10.1016/j.egypro.2015.02.079
5. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Design and Development of a Lab-Scale Burner for MILD/Flameless Combustion", *Chemical engineering transactions*, 43 (2015).
6. P. Sabia, G. Sorrentino, A. Chinnici, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Dynamic behaviors in methane MILD and Oxy-Fuel Combustion. Chemical effect of CO<sub>2</sub>". *Energy & Fuels*, 29 (3), 2015, 1978-1986.
7. P. Sabia, M. Lubrano Lavadera, P. Giudicianni, G. Sorrentino, R. Ragucci, M. de Joannon. "CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O effect on propane auto-ignition delay times under mild combustion operative conditions", *Combustion and Flame*, 162 (3), 2015, 533-543.
8. P Sabia, M de Joannon, M Lubrano Lavadera, P Giudicianni, R Ragucci, "Autoignition delay times of propane mixtures under MILD conditions at atmospheric pressure", *Combustion and Flame*, 161 (12), 3022-3030, doi: 10.1016/j.combustflame.2014.06.006, (2014).
9. M. de Joannon, P. Sabia, G. Sorrentino, P. Bozza, R. Ragucci, "Small size burner combustion stabilization by means of strong cyclonic recirculation", submitted to *Proc. Comb. Inst.*, 2016.
10. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, P. Bozza, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Effect of operating parameters on the combustion characteristics in a cyclonic burner", 12th International Conference on Energy for a Clean Environment, July 5-9, 2015, Lisboa, Portugal.
11. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "The effect of diluent on the sustainability of Mild combustion in a cyclonic burner", *SPEIC14 – Towards Sustainable Combustion*, November 19-21, 2014, Lisboa, Portugal
12. M. de Joannon, G. Sorrentino, P. Sabia, P. Bozza, R. Ragucci. "A cyclonic burner as a test case for combustion systems with high level of dilution and internal recirculation", *CM1404 SMARTCATs, 1st general meeting & smart energy carriers for power, industry and engines workshop*, CErTH conference centre Thessaloniki, Greece 26–28 august 2015.

13. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Experimental investigation of MILD/Flameless Combustion in a lab-scale cyclonic burner", Proceedings of the 7th European Combustion Meeting, Budapest 2015.
14. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Investigation of the flow structure in a cyclonic configuration for MILD Combustion processes", 10th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing Naples, Italy, 15-18 June, 2015.
15. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Design and Development of a Lab-Scale Burner for MILD/Flameless Combustion", ICheap12 Conference, 19-22 May 2015, Milan, Italy.
16. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci. "Characterization of a cyclonic flow configuration for mild/flameless combustion processes", High Pressure & High Reynolds Combustion (HpHRC) Workshop, 24-26 March 2015, Clean combustion research center, KAUST, Thuwal, Saudi Arabia.
17. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, R. Ragucci, A. Cavaliere, U. Göktolga, J. van Oijen, P. de Goey. "Development of a Novel Cyclonic Flow Combustion Chamber for Achieving MILD/Flameless Combustion", The 12th International Conference on Combustion & Energy Utilisation – 12ICCEU, 29 September - 3 October 2014 Lancaster, United Kingdom.
18. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, R. Ragucci, A. Cavaliere, U. Göktolga, J. van Oijen, P. de Goey. "Experimental and Numerical Study of MILD Combustion in a Cyclonic Burner", WIPP for the 35th International Combustion Symposium, 3-8 August, 2014, San Francisco (CA).
19. G. Sorrentino, P. Bozza, P. Sabia, M. de Joannon, A. Cavaliere, R. Ragucci "Performance of a cyclonic burner for technologies with high level of dilution and internal recirculation", XXXVIII Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Lecce September 20-23, 2015, doi: 10.4405/38proci2015.X1.
20. G. Sorrentino, P. Sabia, M. de Joannon, P. Bozza, R. Ragucci, "Analysis and numerical optimization of a cogeneration system based on MILD Combustion coupled with a Stirling Engine", WIPP submitted to the 36th International Symposium on Combustion , Seoul, July 31-August 5, 2016

### Apparecchiature disponibili e acquisite

#### Apparecchiature disponibili:

- ü gas cromatografo.
- ü Sistemi di controllo ad SCR.
- ü Sistemi riscaldanti Watlow per alte temperature.
- ü Controllori di portata digitali.
- ü Strumentazione di monitoraggio e controllo di processo.
- ü Sistema di analisi di O<sub>2</sub> in linea per basse concentrazioni.
- ü Analizzatore di ossidi di azoto in linea.
- ü Sonda di prelievo raffreddata.
- ü Sistemi di calcolo.
- ü Motore Stirling.
- ü Controllori di portata digitali.
- ü Analizzatore di ossidi di azoto in linea.
- ü Strumentazione di monitoraggio e controllo di processo

#### Apparecchiatura acquistata nell'ambito del progetto:

- ü Sistema di analisi dei gas di scarico in linea.
- ü Compressore "oil free" tipo scroll
- ü Sistemi di calcolo.
- ü Sistema di analisi dei gas di scarico in linea.

DESCRIZIONE DELIVERABLE	Risultati quantitativi	Utilità per gli utenti finali
Individuazione di sistemi efficienti di realizzazione di ricircoli interni di gas scarico adatti a dimensioni molto piccole.	Disponibilità di un bruciatore MILD caratterizzato da una elevata flessibilità rispetto ai combustibili utilizzabili e da una elevata efficienza termica e da emissioni minime di NOx e CO.	Tali sistemi, oltre che per il loro utilizzo in sistemi CHP, costituiscono un utile supporto alla realizzazione di sistemi di combustione su piccola media scala ad elevata compatibilità ambientale, flessibilità rispetto ai combustibili e rendimenti pari se non superiori ai sistemi tradizionali.
Valutazione dell'influenza di geometrie e dimensioni che permettano di minimizzare effetti di quenching di parete sul processo.		
Valutazione della compatibilità ed ottimizzazione dei tempi cinetici e dei tempi di residenza fluido-dinamici.		
Valutazione comparativa e selezione di un sistema commerciale di conversione da energia termica ad energia elettrica.	Soluzioni progettuali di un sistema di combustione MILD da accoppiare con un sistema di generazione di energia elettrica per la realizzazione di un sistema CHP ad alta efficienza e ridotto impatto ambientale	Lo sviluppo di un sistema di combustione MILD da accoppiare con un sistema di generazione di energia elettrica permette di bruciare, senza far uso di complessi sistemi di trattamento dei combustibili o di trattamento degli scarichi, una vasta gamma di combustibili anche poco pregiati.
Studio numerico e sperimentale dell'efficienza e di eventuali problematiche di funzionamento del sistema di conversione a valle di un sistema di combustione MILD.		
Valutazione numerica delle configurazioni e condizioni di esercizio ottimali di un sistema di scambio termico per la produzione di acqua calda o vapore saturo adatto alle particolari condizioni termo-fluidodinamiche del flusso in uscita da un bruciatore MILD		Soluzioni progettuali di un sistema di combustione MILD come base conoscitiva per ricerca e sviluppo sperimentale a livello industriale per realizzare un sistema innovativo di cogenerazione ad alta efficienza energetica.