



Università degli Studi di Napoli “Federico II”

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI PRODOTTI E DEI
PROCESSI INDUSTRIALI

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione Industriale

Ciclo XXIX

GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE IN LETTO FISSO PER LA
PRODUZIONE DI SYNGAS

COMITATO SCIENTIFICO

CANDIDATA

PROF.SSA COLOMBA DI BLASI
Università degli Studi di Napoli Federico II

ING. NADIA CERONE

DR. FRANCESCO ZIMBARDI
ENEA Centro Ricerche Trisaia

a. a. 2016/2017

INDICE

1	INTRODUZIONE	3
1.1	LE BIOMASSE	3
1.2	PRINCIPI GENERALI SULLA GASSIFICAZIONE.....	5
1.3	GASSIFICAZIONE UPDRAFT	7
1.4	RAPPORTO DI EQUIVALENZA	9
1.5	TEMPERATURA DI GASSIFICAZIONE	11
1.6	APPORTO DI VAPORE.....	13
1.7	PIANO GENERALE DELLA TESI	15
2	MATERIALI E METODI SPERIMENTALI	17
2.1	MATERIALI.....	17
2.2	METODI DI ANALISI	20
2.3	DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE	22
2.4	DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE.....	24
3	RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE	26
3.1	PRESENTAZIONE DEI RISULTATI	26
3.2	GASSIFICAZIONE DEL LEGNO E DEL TORREFATTO.....	29
3.2.1	<i>Caratterizzazione</i>	30
3.2.2	<i>Analisi termogravimetrica</i>	32
3.2.3	<i>Test di gassificazione</i>	35
3.2.4	<i>Rese di processo</i>	44
3.3	GASSIFICAZIONE DEL RESIDUO IDROLITICO DI LIGNINA.....	47
3.3.1	<i>Caratterizzazione</i>	48
3.3.2	<i>Analisi termogravimetrica</i>	52
3.3.3	<i>Test di gassificazione</i>	56
3.3.4	<i>Rese di gassificazione</i>	71
3.4	GASSIFICAZIONE DI RESIDUI AGROINDUSTRIALI.....	73
3.4.1	<i>Caratterizzazione</i>	74
3.4.2	<i>Analisi termogravimetrica</i>	76
3.4.3	<i>Test di gassificazione</i>	80
3.4.4	<i>Rese di gassificazione</i>	90
3.5	INFLUENZA DEL RAPPORTO $ER(H_2O)$	92
3.6	INFLUENZA DEL RAPPORTO DI EQUIVALENZA $ER(O_2)$	97
4	CONCLUSIONI	101
5	LISTA DEGLI ACRONIMI	107
6	BIBLIOGRAFIA	108

1 INTRODUZIONE

1.1 LE BIOMASSE

L'impiego di biomasse residuali per ottenere bioenergia e *green chemicals* è una concreta possibilità di contribuire allo sviluppo sostenibile e all'affermazione della "low carbon economy".

Le considerazioni economiche cui si sono aggiunti i vincoli di sostenibilità introdotti sempre più autorevolmente per contrastare i cambiamenti climatici, hanno fortemente spinto la ricerca di innovazioni tecnologiche per l'utilizzo delle biomasse come fonte energetica rinnovabile alternativa ai tradizionali combustibili fossili.

La biomassa è un combustibile solido composto principalmente da policarboidrati (cellulosa, emicellulosa) e polimeri fenolici (lignina).

La cellulosa è un polisaccaride lineare dalla formula generale $(C_6H_{10}O_5)_n$ in cui il grado di polimerizzazione n può variare da 3000 a 15000 a seconda del vegetale. La cellulosa è insolubile in acqua, contribuisce fondamentalmente al sostegno delle piante terrestri e costituisce approssimativamente il 50% del materiale della parete cellulare. La struttura molecolare è molto stabile in virtù della struttura ciclica a sei atomi di carbonio collegata da forti legami covalenti e da diversi tipi di legami idrogeno tra gli atomi di ossigeno e di idrogeno di catene molecolari adiacenti, che formano così dei fasci di macromolecole organizzati in zone cristalline alternate a zone amorfe, che a loro volta costituiscono le fibre di cellulosa visibili per esempio al microscopio elettronico.

L'emicellulosa è formata da polisaccaridi di zuccheri diversi ed è generalmente associata con la cellulosa a costituire la parete cellulare. A differenza della cellulosa, l'emicellulosa è solubile in soluzioni alcaline diluite. È costituita da zuccheri polimerizzati il cui grado di polimerizzazione e tipologia varia notevolmente a seconda che la biomassa sia di tipo legnoso o erbaceo; in generale costituisce il 20 - 40% della massa. L'emicellulosa non è formata da un'identica unità monomerica ripetuta, bensì da diversi zuccheri tra i quali alcuni con cicli a cinque atomi di carbonio tipo lo xilosio e l'arabinosio, altri a sei atomi di carbonio tipo il glucosio e il mannosio, sono inoltre presenti altri carboidrati complessi come l'acido galatturonico. Le catene polimeriche sono di solito miste, con un grado di polimerizzazione di 50-200. In generale, lo zucchero costituente più abbondante è lo xilano.

La lignina è un polimero irregolare, molto ramificato che agisce come collante tra le fibre e tipicamente costituisce il 10 - 25% della massa. L'unità monomerica fondamentale può essere identificata nel fenilpropano, collegata da legami eteri 4-O- β , tuttavia, la presenza di diversi gruppi

funzionali (metili, etili, metossili, ossidrili, etc.) rende la lignina di ciascuna specie vegetale diversa dalle altre.

La struttura dei carboidrati fa sì che la biomassa sia altamente ossigenata, in genere dal 30 al 50% della composizione elementare è costituita da ossigeno, pertanto il potere calorifico è significativamente più basso rispetto a quello dei combustibili fossili convenzionali, tipicamente 17-20 MJ/kg contro i 40-44 MJ/kg di benzina-gasolio¹.

Altri costituenti presenti nelle biomasse in quantità variabili sono i cosiddetti “estrattivi”, composti a peso molecolare relativamente basso rispetto alla cellulosa, emicellulosa e lignina, che possono essere separati utilizzando solventi organici o acqua calda (tannini, oli, cere, sali inorganici). Il materiale inorganico, presente come fase intimamente distribuita nel combustibile, comprende sali di Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe. Dalla combustione della biomassa gli elementi inorganici producono ceneri, costituite da una miscela di ossidi, carbonati, solfati etc. mentre alcuni elementi, tipo il cloro o lo zolfo possono essere in gran parte rilasciati in associazione a composti volatili.

L'energia contenuta nella biomassa può essere trasformata in biofuels e biopower mediante conversione biologica o termochimica. Le tecnologie di conversione termochimica comprendono la combustione, la pirolisi e la gassificazione.

La combustione della biomassa è il processo più diretto e tecnicamente più semplice per produrre calore e potenza, tuttavia l'efficienza netta per la generazione di elettricità è solitamente molto bassa, solo del 20 - 40%².

I combustibili liquidi e gassosi sono di maggiore interesse in virtù della maggiore semplicità di trasporto e stoccaggio e del più alto valore economico ed ambientale.

La pirolisi converte la biomassa in bio-oli in assenza di O₂, mentre la gassificazione converte la biomassa in un combustibile gassoso detto syngas.

Nella conduzione dei processi termochimici le tre tipologie di conversione possono avvenire contemporaneamente, ma con un apporto specifico che può variare considerevolmente.

La conversione termochimica di biomassa in syngas è una possibilità interessante per produrre composti intermedi aventi un solo atomo di Carbonio (CO, CO₂, CH₄), i quali possono essere ulteriormente convertiti in altri idrocarburi più pesanti, liquidi a condizioni ambientali, mediante catalisi o fermentazione.

Il syngas è quindi una corrente versatile e può essere usato sia come vettore energetico per la produzione di calore e potenza che come intermedio per la sintesi di biofuel liquidi quali metanolo e DME (Figura 1). Il syngas può essere inoltre utilizzato per produrre idrogeno puro sottoponendolo

alla reazione di water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) per aumentare il tenore di idrogeno e separando poi i gas prodotti, per esempio mediante permeazione selettiva con membrane Pd/Ag.

Secondo lo studio condotto dall'European Climate Foundation for the Biofrontiers, l'associazione delle principali industrie europee interessate ai biocarburanti, si prevede che, in Europa nel 2020, circa 220 milioni di tonnellate di rifiuti e materie prime residuali siano disponibili in maniera sostenibile. Ciò potrebbe fornire fino a 41 milioni di tonnellate di biocarburanti, sostituendo fino all'11% dei carburanti per il trasporto su strada. Tenendo conto che parte di questa base di risorse è destinata al settore dell'energia elettrica e termica, una stima più prudente prevede che dovrebbe essere possibile produrre in modo sostenibile 27 milioni di tonnellate di biocarburanti, sostituendo circa il 7% dei carburanti per il trasporto su strada.

1.2 PRINCIPI GENERALI SULLA GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo termochimico di ossidazione parziale che permette di convertire un materiale ricco in carbonio, quale il carbone, il petrolio, o le biomasse, in un gas, definito “gas di sintesi” o “syngas”, costituito principalmente da H_2 , CO , CO_2 , H_2O e in minore percentuale da idrocarburi incondensabili il più abbondante dei quali è il metano. Questo procedimento permette di trasferire parte del contenuto energetico della biomassa (il potenziale entalpico) nel combustibile in fase gassosa (come potere calorifico), che è utilizzabile con maggiore facilità e per un numero più ampio d'impieghi.

Il processo di degradazione termica avviene a temperature elevate (superiori a $700\text{-}800^\circ\text{C}$) e in presenza di un agente ossidante, in quantità inferiori a quella stechiometrica; l'aria è il più comune ma vengono impiegati anche vapore ed ossigeno o una miscela di questi, ottenendo differenti composizioni del gas^{3,4,5,6,7}.

In tali condizioni le macromolecole della biomassa (cellulosa, emicellulosa, lignina) sono convertite in gas incondensabili e in composti organici che in condizioni ambientali sono liquidi e rappresentano il tar, mentre il solido carbonioso residuo costituisce il char.

La composizione finale del syngas è il risultato di una serie di reazioni chimiche, alcune in fase eterogenea, altre in fase gassosa o competitive, che alle condizioni di processo generalmente non raggiungono l'equilibrio termodinamico. Le più importanti sono le seguenti:

(1) Combustione totale	$C_{\text{(grafite)}} + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H = - 393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2) Combustione parziale	$C_{\text{(grafite)}} + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$	$\Delta H = - 110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) Reazione di Boudouard	$C_{\text{(grafite)}} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H = 172.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
(4) Reazione di Water gas	$C_{\text{(grafite)}} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H = 131.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
(5) Thermal Cracking	$C_nH_x \leftrightarrow nC + (x/2)H_2$ per $n=1,$	$\Delta H = 74.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
(6) Steam reforming	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2$	$\Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$
(7) Water gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = - 41.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
(8) Metanazione	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H = - 78.84 \text{ kJ mol}^{-1}$
(9) Metanazione	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$
(10) Metanazione	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$	$\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$
(11) Reforming generale	$C_nH_x + mH_2O \leftrightarrow nCO + (m+x/2)H_2$	
(12) Pirolisi	cellulosa, emicellulosa, lignina \rightarrow tar, H_2O , H_2 , CO , CH_4	

Il syngas è molto più versatile del combustibile solido, i suoi impieghi spaziano dalla produzione di energia elettrica e calore alla produzione di chemicals, inclusi i carburanti per autotrazione. Il syngas è una miscela gassosa i cui componenti di maggior interesse sono l'idrogeno e il monossido di carbonio.

La gassificazione è un processo largamente studiato dal punto di vista scientifico e consolidato dal punto di vista tecnologico su scala industriale, almeno nel caso del carbone e di residui di raffineria. Nel caso della gassificazione di biomassa, residui CDR (combustibili da rifiuti) e miscele di questi, la standardizzazione e l'industrializzazione del processo non hanno raggiunto una maturità paragonabile, ma richiedono ulteriori sforzi per l'ottimizzazione della tecnologia e la comprensione dei processi molecolari di base.

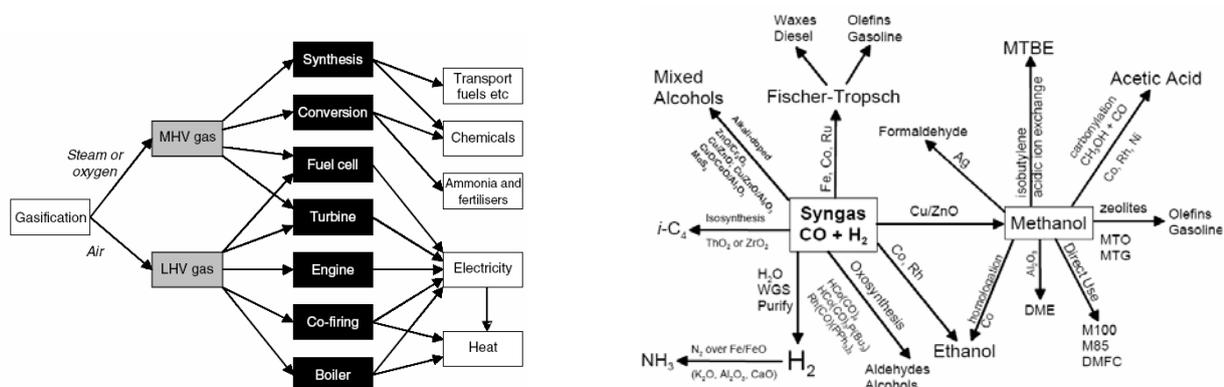


Figura 1: La gassificazione e gli impieghi del gas prodotto⁸ e produzione di chemicals e carburanti dal syngas⁹.

Tra le difficoltà che impediscono l'adozione *tout court* dei processi petrolchimici nel campo delle biomasse vi sono, solo per citare alcuni esempi, la produzione di composti organici volatili, la formazione di ceneri basso-fondenti, la forte eterogeneità in composizione e di morfologia, la provenienza della biomassa: coltivazioni energetiche, scarti dell'agroindustria, materiale di scarti dell'industria edile, frazione organica dei RSU. Da qui nasce l'esigenza di mettere a punto processi di scala media-piccola che siano flessibili riguardo al tipo di biomassa da trattare e sostenibili dal punto di vista economico ed ambientale.

1.3 GASSIFICAZIONE UPDRAFT

Nei gassificatori a letto fisso tipo updraft, la biomassa è alimentata nella parte alta del reattore e si muove in direzione opposta al flusso gassoso che, dalla parte bassa, si muove verso l'alto attraversando le zone di combustione, riduzione, pirolisi ed essiccamento fino ad uscire infine dalla parte alta del reattore. Il flusso discendente delle particelle di biomassa è molto lento, all'incirca due ordini di grandezza inferiore rispetto alla velocità della fase gassosa ascendente. L'agente ossidante gassoso (aria o ossigeno eventualmente in miscela con vapore d'acqua) è immesso nella parte bassa del reattore, sotto la griglia che sostiene il letto di biomassa. Nella zona situata appena sopra la griglia avviene la combustione del char, ultimo prodotto della biomassa alimentata nella parte alta del reattore. La notevole entalpia di combustione mantiene alta la temperatura nel letto e fornisce l'energia agli altri processi endotermici che si svolgono nelle diverse zone del reattore.

In condizioni stazionarie quindi la biomassa scende lentamente attraversando zone a temperatura crescenti. Possiamo descrivere la sequenza di zone seguendo il flusso della biomassa alimentata: la prima parte del gassificatore è la zona dell'essiccamento dovuto al trasferimento convettivo di calore da parte dei gas caldi che provengono dalla parte bassa del reattore, molto più calda. Questa è seguita dalla zona di pirolisi in cui prevale la produzione dei componenti organici volatili, la zona di gassificazione del char in cui si producono monossido di carbonio e idrogeno e, infine, la zona di combustione del char che forma CO₂ e ceneri.

I gasificatori updraft presentano caratteristiche peculiari, in particolare la configurazione controcorrente e la stratificazione del processo consentono di ottenere 1) elevata efficienza termica; 2) elevata conversione del carbonio; 3) buona scalabilità di processo, 4) alta flessibilità nell'uso del

combustibile (sono utilizzabili con biomasse umide fino al 60%). Inoltre, la tecnologia è semplice, affidabile e facilmente automatizzabile^{10,11}.

Il principale svantaggio dei gassificatori updraft consiste nella qualità del syngas che ha un alto contenuto di prodotti organici condensabili (tar e vapor d'acqua) che devono essere separati per utilizzare il syngas. Ciò deriva dal fatto che il syngas è prelevato dalla parte alta del reattore, appena dopo la zona di pirolisi^{12,13}.

Le tecniche di pulizia del syngas e separazione del tar sono basate sullo *scrubbing* con acqua o solventi organici, che consentono di raggiungere livelli discreti di purezza (meno di 2 g/m³ di tar) per l'impiego in motori a combustione interna, mentre il passaggio su filtri fisici o chimici consente di raggiungere la purezza desiderata per le reazioni di sintesi, tipo Fisher-Tropsch. D'altra parte il contenuto relativamente alto di tar consente di attivare una linea di processo che non è solo di pulizia ma anche di recupero e valorizzazione di questa frazione liquida.

In linea generale si può affermare che la rimozione dei composti organici volatili è una delle principali sfide tecnologiche per la commercializzazione su vasta scala delle tecnologie di gassificazione. Il tar, infatti, condensa sulle apparecchiature a valle del reattore, nei motori a combustione interna, nei reattori o fuel cells¹⁴, inoltre disattiva i catalizzatori usati per la conversione del syngas in idrogeno puro, alcol, idrocarburi^{15,16,17}.

Il contenuto di tar nel syngas da gassificazione updraft è compreso tra 50-150 g/Nm³¹⁸ e questo rende il gas non adatto per la generazione di potenza^{19,20,21}, tuttavia non rappresenta un problema se i prodotti della gassificazione sono usati in una combustione diretta o in caldaie a fiamma esterna²². D'altra parte, sono stati sviluppati metodi specifici per la riduzione dei tar nel syngas da biomassa, tali tecnologie sono già utilizzate in applicazioni commerciali²³.

Le tecniche di pulizia del syngas sono classificate secondo la temperatura operativa in calde ($T > 300^{\circ}\text{C}$) o fredde ($T \sim 100^{\circ}\text{C}$)²⁴. I gassificatori updraft possono avvantaggiarsi delle tecnologie a bassa temperatura relativamente mature ed efficienti. È comunque da considerare che, anche per questa tipologia di gassificatori, nello stadio di pulizia sono prodotte correnti liquide (a base di acqua, diesel, biodiesel) che devono essere smaltite o riciclate generando quindi complicazioni impiantistiche e riduzione delle prestazioni^{24,25}.

Le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dei prodotti condensabili sono simili a quelle dei liquidi ottenuti dalla pirolisi lenta, data la velocità di riscaldamento relativamente bassa (ca 10°C/min) e le medie condizioni termiche del reattore²⁶. Questi composti sono costituiti da tar leggeri e reattivi e sono più semplici da rimuovere rispetto agli aromatici policiclici (tar pesanti)

prodotti in condizioni di alta severità termica come avviene per esempio nei gassificatori downdraft. Infatti, a seconda delle condizioni a cui sono prodotti, i tar presentano una reattività diversa rispetto al cracking e all'ossidazione, processi con cui vengono generalmente eliminati²⁷.

Numerosi studi hanno evidenziato come si possa ridurre il contenuto di tar nel syngas ottimizzando i parametri operativi di gassificazione i più importanti dei quali sono 1) profilo della temperatura di gassificazione; 2) rapporto di equivalenza di combustione; 3) agente gassificante; 4) rapporto vapore/biomassa^{28,29}. Nelle sezioni seguenti quest'argomento è discusso in modo sistematico sulla base della bibliografia più recente.

1.4 RAPPORTO DI EQUIVALENZA

Il rapporto di equivalenza di combustione, riportato comunemente nella notazione anglosassone con $ER(O_2)$ (equivalence ratio), è definito come il rapporto tra l'ossigeno contenuto nell'aria effettivamente utilizzata per la gassificazione e quello necessario alla completa combustione in condizioni stechiometriche. Il suo valore è quindi 1 nel caso della combustione completa, 0 nel caso della pirolisi condotta in assenza di ossigeno, mentre in una gassificazione tipica assume valori compresi tra 0.19 - 0.43³⁰; valori più elevati, fino a 0.5, possono essere utilizzati in gassificatori a griglia mobile e a letto fluido alimentati con combustibili umidi³¹.

L' $ER(O_2)$ è uno dei parametri più importanti nella gassificazione in quanto, essendo direttamente proporzionale al flusso di aria immesso, influenza le rese dei prodotti della gassificazione in diversi modi. L'aria fornisce l'ossigeno per la combustione e la sua variazione determina il grado di combustione parziale e la temperatura di gassificazione: ad alti $ER(O_2)$ corrispondono generalmente temperature più alte e una maggior ossidazione dei composti organici volatili e, relativamente a questa caratteristica, una migliore qualità del syngas.

Il prevalere della combustione sulla gassificazione ad alti $ER(O_2)$ implica tuttavia un minore potere calorifico del syngas, perché una frazione maggiore del potenziale entalpico della biomassa è trasformata in calore sensibile. Inoltre, con l'aumento dell' $ER(O_2)$, diminuisce il tempo di residenza dell'agente ossidante nel reattore e si può osservare una minore resa di conversione della biomassa in syngas²⁸.

Diversi studi riportano un aumento della resa del gas e una diminuzione del contenuto di tar con l'aumento dell' $ER(O_2)$, giustificando tale osservazione con la maggiore disponibilità di O_2 ; nello stesso tempo sono stati rilevati una diminuzione della concentrazione di H_2 e CO e un aumento di

CO₂ nel syngas, che nel complesso producevano a un potere calorifico inferiore (Low Heating Value, LHV) più basso^{32,10}.

Seggiani et al.³³ hanno studiato l'influenza dell'ER(O₂) nella gassificazione di miscele di fanghi di depurazione e legno in un processo a letto fisso in configurazione updraft, evidenziando che all'aumentare dell'ER (da 0.15 a 0.25) si otteneva una maggiore produzione di gas e una maggiore resa di conversione dell'energia dal solido a syngas (cold gas efficiency, CGE). Anche in questo caso, insieme a un incremento della conversione del carbonio, si è riscontrata una diminuzione del LHV. Gli autori spiegano i risultati sperimentali con la variazione di O₂ nel reattore che, alimentando le reazioni di combustione del char, causa un aumento di temperatura, che a sua volta promuove la pirolisi, la gassificazione (endotermica) del char e le reazioni di cracking del tar. Infine, gli autori individuano a 0.25 il valore di ottimale di ER(O₂) per la gassificazione della biomassa da loro esaminata.

Questi risultati sono in accordo con quanto osservato da Di Blasi et al.¹³ che hanno studiato la gassificazione del legno e dei rifiuti agricoli in reattori updraft, analizzando i profili di temperatura e la composizione del syngas al variare del flusso d'aria. Secondo tali ricerche, il profilo di temperatura nel gassificatore è strettamente correlato alla composizione del gas. Inoltre, l'influenza del flusso di aria gasificante sulla composizione del syngas può essere evidenziata analizzando i corrispondenti cambiamenti dello stato termico del sistema. All'aumento della portata d'aria corrisponde un aumento di temperatura (media) nel letto e un aumento della resa in prodotti gassosi derivanti dalla pirolisi del legno, a spese della resa in char.

Il processo di gassificazione sarebbe quindi favorito dalla temperatura più elevata e dalla maggiore concentrazione di anidride carbonica generate dalla combustione, con un aumento del potere calorifico del syngas prodotto. In altre parole, all'aumento della portata dell'aria, il rapporto aria-combustibile diminuisce perché la gassificazione diventa sempre più favorita. Infatti, in tale condizione aumenta la velocità di combustione e le temperature medie all'interno del reattore sono più elevate, di conseguenza aumenta la velocità di trasferimento del calore al combustibile rendendo più veloce la gassificazione del char (possibile solo per temperature sufficientemente elevate) così come l'essiccazione e la pirolisi. Pertanto, nel syngas prodotto viene misurato un aumento della concentrazione di CO, una diminuzione di CO₂, un leggero aumento di H₂ e di conseguenza un aumento del potere calorifico.

Risultati analoghi sono riportati da Bin Li e al.³⁴ per la gassificazione di residui legnosi in un reattore updraft, anche in questo caso i gradienti termici all'interno del gassificatore sono stati

correlati con la composizione del gas prodotto riscontrando un valore ottimale del flusso di aria al di sopra del quale le concentrazioni di CO e H₂, (e con esse il potere calorifico del syngas) decrescono rapidamente mentre la concentrazione di CO₂ aumenta. A flussi d'aria maggiori, la temperatura del gassificatore aumenta mentre il tempo di residenza dell'O₂ diventava troppo breve per una reazione completa essendo rilevato anche nella corrente gassosa in uscita a concentrazioni man mano crescenti.

Variazioni rilevanti nella composizione del syngas a seguito di leggere variazioni nel valore di ER sono riportate da Gunarathne et al.³⁵ nel caso della gassificazione di pellet di biocoal in un reattore updraft; questi autori hanno utilizzato aria preriscaldata a 900°C variando l'ER tra 0.2 e 0.22 misurando nel syngas una diminuzione delle concentrazioni di H₂ e CO₂ contestualmente ad un aumento di CO. Tali evidenze sono state correlate alla più alta temperatura media e alla maggiore altezza del letto che secondo gli autori favorirebbero la reazione endotermica di Boudouard e limiterebbero la formazione (esotermica) di CH₄. Per quanto riguarda il potere calorifico e la CGE, è riportata per entrambi una diminuzione al crescere dell'ER(O₂), legata principalmente alla diminuzione sia della concentrazione sia della resa di H₂. Gli effetti dell'ER(O₂) sulla composizione del gas prodotto dipendono anche da altri fattori, quali la temperatura e il rapporto relativo tra le portate di vapore e biomassa in alimentazione.

Gao et al.³⁶ studiando la gassificazione di segatura di pino con aria e vapore in un reattore updraft, hanno evidenziato una diminuzione della concentrazione di H₂ e un aumento di quella della CO₂ nel syngas, al variare dell'ER tra 0 e 0.3. Anche la concentrazione di CO aumenta fino a ER 0.10 per poi diminuire. Analogamente, il potere calorifico prima aumenta con l'ER(O₂) e poi decresce in corrispondenza degli analoghi andamenti di H₂ e di CO. Se nel reattore è introdotto come agente gassificante solo vapore (ER 0) la water gas reaction e la water gas shift reaction sono dominanti; quando con il vapore viene immesso anche ossigeno, l'ER(O₂) cresce e avvengono anche le reazioni di combustione. Infine, la resa del gas, in termini di kg dry syngas per kg di biomassa gassificata, diminuisce con l'aumentare del rapporto di equivalenza.

1.5 TEMPERATURA DI GASSIFICAZIONE

Trai i principali parametri di processo la temperatura è il più importante perché da essa dipende la composizione e la quantità del gas ottenibile, nonché il contenuto di tar che è una caratteristica fondamentale per il successivo utilizzo del syngas. L'azione della temperatura è legata sia alla

cinetica delle reazioni chimiche sia alla composizione di equilibrio cui il sistema tende³⁷. Un aumento della temperatura di reazione comporta generalmente un incremento della resa di gas grazie alla maggiore efficienza di conversione del carbonio³⁸. A 750-800°C le reazioni endotermiche di steam reforming e di water gas producono un incremento del contenuto di H₂ e una diminuzione del contenuto di CH₄³⁹. A temperature maggiori (850 - 900°C) dominano invece le reazioni di steam reforming e di Boudouard che producono un aumento del contenuto di CO.

Alcuni studiosi hanno argomentato sulle cause della sostanziale invarianza della produzione di metano dalla temperatura di reazione, giungendo alla conclusione che questo gas sia generato principalmente durante la fase di pirolisi⁴⁰.

È stato generalmente riscontrato che le alte temperature favoriscono il cracking e il reforming del tar permettendo quindi di ottenere contemporaneamente una diminuzione dello stesso e un aumento della resa di gas, anche se i tar residui sono più ricchi di composti aromatici^{12,33,37}.

Un serio inconveniente che può verificarsi a temperature di processo troppo alte è la fusione delle ceneri e la conseguente formazione di agglomerati e depositi che possono intasare completamente il reattore. I metalli alcalini, particolarmente il potassio, reagiscono rompendo i legami Si-O-Si e formando silicati caratterizzati da temperature di fusione inferiori a 700°C. Le ceneri fuse tendono a depositarsi sulle pareti del reattore causando il cosiddetto “bed sintering”²⁹. La comparsa di zone ad alta temperatura per un eccesso di ossidante costituisce ovviamente un problema nel caso che il reattore e la strumentazione asservita non siano stati progettati e costruiti per operare in quelle condizioni.

Le ricerche finora condotte sulla gassificazione a letto fisso di diverse biomasse, hanno evidenziato la relazione tra la temperatura, il flusso di aria gassificante e la composizione del gas: a basse temperature, i prodotti della devolatilizzazione sono principalmente costituiti da liquidi e char. La temperatura del letto è appena sufficiente per la gassificazione e solo una piccola parte dell’anidride carbonica prodotta dalla combustione può a sua volta reagire con il char per produrre monossido di carbonio. Aumentando il flusso di aria (e con esso la combustione) la temperatura del letto aumenta e la gassificazione migliora grazie alle favorevoli condizioni termiche e alla maggiore disponibilità di CO₂, prodotta dalla combustione, di conseguenza migliora il potere calorifico del gas prodotto¹¹.

Le ricerche di Bin Li et al.³⁴ sulla gassificazione updraft di residui legnosi confermano queste deduzioni. Gli autori evidenziano che all’aumentare del flusso di aria (da 1.1 a 3.5 m³/h), la temperatura della zona di ossidazione passa da 710°C a 1129°C e l’intensità di gassificazione passa da 31.5 a 112.7 kg/(m² h). Per temperature della zona di ossidazione comprese tra 710°C - 960°C

(portata di aria da 1.1 a 1.9 m³/h) la produzione del gas aumenta, la concentrazione di CO, H₂ e il potere calorifico passano rispettivamente da 6.77%, 6.18% e 2.15 MJ/m³ a 13.07%, 15.58% e 4.38 MJ/m³, mentre la CO₂ decresce da 12.07% a 10.98%. Tali dati dimostrano che la temperatura influenza direttamente il processo di gassificazione. Tuttavia, per temperature superiori a 960°C il tempo di residenza è troppo breve e, per valori inferiori a 710°C, la biomassa potrebbe non essere totalmente ossidata. In entrambi i casi si osserva un aumento dell'O₂ nel syngas, un peggioramento della qualità del gas e una diminuzione del LHV.

In esperimenti condotti utilizzando segatura di pino in un gassificatore updraft e miscele aria-vapore come agente gasificante, Gao et al.³⁶ hanno verificato una forte influenza della temperatura di reazione sulla composizione del gas: aumentando la temperatura da 800 a 950°C, la concentrazione dell'H₂ aumentava dal 39 al 55%, mentre il CO decresceva dal 27 al 20%. La concentrazione del metano, della CO₂ e il potere calorifico decrescevano con l'aumento della temperatura.

Gunarathne et al.³⁵ nel corso della gassificazione di pellet di biocoal in un reattore a letto fisso in controcorrente, hanno evidenziato la correlazione tra l'ER e la temperatura. Variando l'ER da 0.2 a 0.22, hanno osservato che il rapporto CO/CO₂ (vicino a 5 per ER 0.22) aumentava grazie alle più alte temperature del letto che favoriscono la reazione di Boudouard, mentre alti valori di H₂/CO si ottenevano a valori più bassi di ER. In questi casi, il profilo di temperatura mostrava un leggero aumento nella fase gas dovuta ad una leggera predominanza della reazione di water gas shift, WGS. La maggior parte delle reazioni di cracking del tar avvengono nella parte alta del reattore, per tale motivo il contenuto di essi è inferiore in corrispondenza del valore di ER più basso essendo in tale zona la temperatura di uscita del gas più alta grazie al contributo della WGS. Per i valori più alti di ER, la diminuzione della temperatura nella parte alta del reattore è dovuta principalmente al dominio della reazione di Boudouard.

Cao et al.⁴⁰ hanno esaminato gli effetti della temperatura nelle diverse zone di un gassificatore riscontrando che un aumento di temperatura nella parte alta produce un syngas con un minore contenuto di tar rispetto alla configurazione in cui sia la parte bassa del gassificatore ad alta temperatura.

1.6 APPORTO DI VAPORE

La composizione e la quantità relativa di agente gasificante influenzano la composizione del syngas e l'efficienza del processo³⁸. L'utilizzo di vapore come agente gasificante innalza la

pressione parziale dell'acqua nel reattore e favorisce le reazioni di water gas, water gas shift e reforming del metano, portando a un aumento della produzione di H_2 ²⁸. Tuttavia, la temperatura di gassificazione deve essere sufficientemente elevata, al di sopra di 750-800°C, affinché le reazioni di steam reforming e WGS avvengano con velocità apprezzabili^{12,41}.

Maschio et al.⁴² hanno studiato la gassificazione della biomassa con vapore ed hanno verificato che con l'aumentare del rapporto vapore/biomassa (S/B) aumentano sia la concentrazione di H_2 sia l'efficienza di conversione. La resa del gas aumenta probabilmente a causa di uno steam cracking del tar più spinto, ma simultaneamente diminuisce il potere calorifico.

Queste deduzioni sono in parte condivise da Lucas et al.¹², i quali hanno esaminato la gassificazione updraft condotta con miscele di aria/vapore a diverse temperature e hanno osservato che: all'aumentare della frazione molare del vapore in alimentazione da 0 a 83%, il tenore di H_2 passa dal 13 al 29%, il CO diminuisce e la CO_2 aumenta, dimostrando che l'aggiunta di vapore come agente gassificante fa aumentare il contributo della WGS e la water gas rispetto alle altre reazioni. All'aumentare della frazione molare del vapore dal 52 all'83%, il tenore del CH_4 nel syngas aumenta dal 3.8 al 4.4% probabilmente in seguito all'aumento di H_2 che a sua volta avvantaggia le reazioni di metanazione. Tuttavia, l'impiego del vapore non incide sul potere calorifico del gas prodotto, il cui aumento è invece correlato all'aumento della temperatura di gassificazione. Gli autori ipotizzano che l'aumento di temperatura favorisca le reazioni di cracking del tar, migliorando la resa del gas e il suo potere calorifico (tenore di CH_4 , H_2 , CO) a scapito della conversione della biomassa in char e del tar.

Gao et al.³⁶ utilizzando un gassificatore updraft allotermico mantenuto a 850°C hanno evidenziato che variando il rapporto S/B da 1.05 a 3.47, il contenuto di H_2 aumenta da 77.99 a 95.89 g/kg_{daf} (anche il livello di CO cresce leggermente) mentre la concentrazione di CO_2 decresce da 26.71 a 14.47%. La concentrazione del metano si mantiene pressoché costante con la variazione di S/B, mentre la resa del gas mostra prima un andamento crescente e poi decrescente. Con l'aumentare di S/B, una maggiore quantità di vapore è introdotta nel reattore e questo conduce ad una diminuzione del tempo di residenza.

Guranathne et al.⁴³ hanno studiato la gassificazione updraft con aria e vapore di pellets di biomassa pretrattata mediante steam explosion per ridurre le dimensioni delle particelle. Gli autori riportano un aumento del contenuto di CO e H_2 nel caso di gassificazione con vapore evidenziando che il rapporto H_2/CO non varia significativamente rispetto alla gassificazione condotta solo con aria a causa della prevalenza della reazione di Boudouard (CO/CO_2 pari a 3.7) grazie alle alte temperature

del letto e alle (relativamente) basse temperature della fase gassosa ($<700^{\circ}\text{C}$) che non favoriscono la WGS. Tale reazione ha una resa maggiore nel range $730^{\circ}\text{C} - 830^{\circ}\text{C}$ ⁴⁴. La diminuzione del rapporto CH_4/H_2 nel syngas ottenuto dalla gassificazione con vapore rispetto a quello con solo aria, è spiegato dal reforming degli idrocarburi per mezzo del vapore. Il potere calorifico cresce da 7.3 a $10.6 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$ nel caso di uso del vapore come agente gassificante (viene meno la diluizione del syngas con l'azoto introdotto con l'aria) mentre la resa del gas diminuisce da 2.0 a $1.4 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{dryfuel}}$ oltre l'effetto di diluizione da N_2 previsto, probabilmente a causa della minor incidenza del tar cracking. Un altro elemento interessante evidenziato dagli autori nel caso di gassificazione con vapore è la diminuzione della resa in tar da 30.8 a $16 \text{ g}/\text{kg}_{\text{dryfuel}}$. Questa riduzione è difficilmente ascrivibile alle temperature basse del freeboard, gli autori ipotizzano invece che lo steam reforming del tar compensi in qualche modo il ridotto tar cracking.

Poiché il vapore è fornito al reattore a temperatura più bassa di quella di gasificazione si verifica un abbassamento delle temperature del letto. Nel loro studio, Lucas et al.¹² riportano riduzioni della temperatura del letto a 850°C a 750°C per frazioni molari del vapore del 52% e dell'83% rispettivamente. Tale risultato è in linea con le rilevanze sperimentali e le deduzioni di Mathieu e Dubuisson⁴⁵ e altri autori³⁵, secondo i quali l'iniezione di vapore nel letto di alcune tipologie di gasificatori consente il controllo della temperatura nella zona di reazione. In pratica esiste un valore soglia del rapporto S/B oltre il quale l'aggiunta di vapore ha effetti negativi sul processo di gassificazione in termini di resa e qualità del syngas²⁸. Il range $700^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$ è stato indicato come limite per una gassificazione, rispettivamente a bassa e alta temperatura⁴⁶. Preriscaldare il vapore prima dell'inserimento dell'agente gassificante, facilita il raggiungimento di temperature del letto più alte con conseguente aumento del LHV, e riduzione del tar¹².

1.7 PIANO GENERALE DELLA TESI

Da quanto esposto finora con il supporto della letteratura scientifica è evidente che il processo di gassificazione è fortemente influenzato dal rapporto di equivalenza e dalla composizione dell'agente gassificante che determinano per esempio la temperatura di processo⁴⁷. Tali parametri sono correlati tra loro, in modo particolare nella modalità di gassificazione autotermica, e determinano l'efficienza di conversione del carbonio, la qualità e composizione del syngas, il potere calorifico e la CGE^{37,38}.

Anche se nel Nord Europa¹⁸ esistono diverse applicazioni industriali dei gasificatori a letto fisso in configurazione updraft, non sono disponibili dettagliate informazioni sulle caratteristiche di gassificazione di diverse biomasse³³ e sull'ottimizzazione del processo¹³.

Nella letteratura scientifica la disponibilità di dati sperimentali è relativamente scarsa, in particolare modo riguardo il profilo di temperatura e la correlazione di questo con il syngas prodotto³⁴. Lo studio condotto da Di Blasi et al.¹³ fornisce dati fondamentali sulle caratteristiche della gassificazione updraft con aria, mettendo in relazione le misure simultanee dei profili di temperatura, della composizione del gas e le rese del prodotto in diverse condizioni operative e per differenti biomasse.

Nel complesso, la comprensione del processo appare ancora frammentaria in quanto gli studi disponibili riguardano nella maggior parte dei casi impianti realizzati in scala laboratorio^{33,13,34,19,11}, spesso in modalità allotermica^{14,19} o relativi ad agenti gassificanti surriscaldati^{35,12,43}. Inoltre, le indagini sono state condotte indipendentemente l'una dalle altre utilizzando gasificatori di geometria (oltre che di taglia) molto diverse, usando una larga varietà di biomasse. In definitiva manca una visione complessiva del processo e delle correlazioni fra biomassa, agente gassificante, temperatura e pressione del gasificatore, e rese.

L'obiettivo di questo studio di dottorato è stato quello di mettere in relazione le prestazioni del processo di gassificazione con le diverse tipologie di biomassa utilizzabili come combustibile evidenziando gli elementi comuni utili a una trattazione generale del processo. La strategia seguita è stata basata sulla variazione dei due principali parametri operativi, il rapporto di equivalenza ER e il rapporto vapore biomassa S/B. Infatti, le variazioni di portata e composizione degli agenti gassificanti, inducono variazioni della chimica e della la fluidodinamica del sistema che possono essere evidenziate e misurate nel profilo termico $T(z)$ e nella composizione del syngas, inclusa la ripartizione dei prodotti in gas incondensabili e prodotti organici condensabili (tar).

Sperimentalmente, sono stati effettuati test di gassificazione utilizzando un impianto pilota autotermico alimentato con diversi tipi di biomassa: 1) legno (eucalipto); 2) legno torrefatto (da eucalipto e abete rosso); 3) residuo industriale di bioraffineria (lignina di paglia e canna); 4) residui agroindustriali (gusci di mandorla e di nocciola). I test sono stati condotti utilizzando come agenti gassificanti aria, ossigeno e miscele di essi con vapore.

I risultati ottenuti potranno contribuire a delucidare i complessi fenomeni chimici e chimico fisici che sottendono la gassificazione delle biomasse in letto fisso, aumentando la comprensione e l'affidabilità della progettazione dei relativi processi e impianti.

2 MATERIALI E METODI SPERIMENTALI

2.1 MATERIALI

Le prove sperimentali sono state condotte con diversi tipi di biomassa:

- legno di eucalipto e corrispondente legno torrefatto;
- residuo ligninico proveniente dalla produzione di bioetanolo di seconda generazione;
- residui agroindustriali: gusci di mandorla e gusci di nocciola.

I trucioli di legno di eucalipto (WE) e di legno di eucalipto torrefatto (TE) sono stati forniti dal CENER (Centro Nacional De Energías Renovables, Spagna). Il materiale torrefatto è stato prodotto in un impianto della capacità di 340 kg/h a 270°C per un tempo medio di permanenza di 50 min., con una perdita di peso del 19% su base secca (db).

I trucioli di legno di abete rosso torrefatto (TS) sono stati forniti da Be2020 + (Austria), il combustibile è stato prodotto a 280°C per un tempo di permanenza di 30 min., queste condizioni hanno prodotto una perdita di peso dell'11% db.

La lignina idrolitica è un coprodotto della produzione di etanolo di seconda generazione durante il quale vengono utilizzati i carboidrati lasciando la maggior parte della lignina come residuo solido recuperabile per filtrazione. Il materiale testato è stato prodotto dall'idrolisi enzimatica di paglia (*Triticum aestivum*) e di canna (*Arundo donax L*), nel seguito indicati rispettivamente come HRS e HRC. Il residuo ligninico, dopo essere stato pressato tramite filtro pressa ed essiccato all'aperto su teli, si presenta sotto forma di zolle friabili, costituite da agglomerati di particelle finissime, dal colore marrone chiaro.

Le zolle di lignina sono state frammentate manualmente in pezzi non più grandi di 4 cm, campionati seguendo la procedura CEN/TS 14778.

I gusci di mandorla e di nocciola sono stati ottenuti dopo semplice frantumazione, dall'industria agroalimentare locale per la produzione di frutta secca e dalla Ferrero Spa.

La densità di mucchio (bulk density) è stata determinata con il metodo ASTM E873.

La densità apparente delle particelle è stata determinata valutando il volume occupato da 50 g di biomassa immersi in 500 ml di sabbia fine e asciutta in un cilindro graduato.

Le dimensioni medie del legno di eucalipto e del torrefatto sono state determinate mediante misurazioni di peso (100 particelle) assumendo per i chip di lunghezza L una sezione trasversale di $L^2/4$, come suggerito dall'analisi visiva.

La distribuzione granulometrica dell'abete torrefatto è stata ottenuta mediante setacciatura.

La distribuzione granulometrica della lignina è stata ottenuta setacciando delicatamente un campione di 1.6 kg con due setacci sovrapposti di 30 cm di diametro, aventi, rispettivamente, fori di 3.5 e 1.7 mm. Le particelle con dimensioni minori di 1.7 mm e comprese tra 1.7 e 3.5 mm sono state pesate e riportate con diametri medi di 0.85 e 2.53 mm rispettivamente. Le particelle maggiori di 3.5 mm sono state divise due volte in quattro parti, misurando manualmente le dimensioni di ognuna con un calibro. Gli assi principali e secondari sono stati mediati per ottenere la granulometria utilizzata per l'analisi statistica.

Le dimensioni dei gusci di mandorla sono state determinate considerando un campione significativo, essi mediamente hanno 2.5-3.0 cm di lunghezza, 2 cm di larghezza e 2-3 mm di spessore.

I gusci di nocciola presentano una granulometria più omogenea rispetto ai gusci di mandorla e conservano la forma iniziale dopo l'operazione di rottura. Le loro dimensioni medie sono 1.5 cm di lunghezza, 1.5 cm di larghezza con uno spessore di 1 mm.

Le proprietà fisiche e la composizione chimica dei campioni utilizzati sono state misurate con le metodologie di seguito brevemente descritte, e sono riportate insieme ai risultati della gassificazione.

Determinazione della sostanza volatile e del carbonio fisso

Il metodo ASTM D 3175 permette la determinazione dei prodotti gassosi (sostanza volatile), esclusa l'umidità, quando si sottopone il campione alle condizioni di riscaldamento previste dal test. Il carbonio fisso è definito come il residuo percentuale al netto delle ceneri. Il campione deve essere preventivamente essiccato e poi pesato. I crogioli sono essiccati in muffola per almeno 15 minuti a 900°C e poi pesati per la determinazione della tara. In seguito si aggiunge 1 g di campione per crogioli con capacità compresa tra 10 e 20 ml. I campioni contenuti nei crogioli possono quindi essere introdotti nella muffola per un tempo di 7 minuti, facendo attenzione a non muovere i coperchi nella fase di introduzione ed estrazione. La sostanza volatile è dunque determinabile dalla seguente relazione:

$$(13) \quad \% \text{ sv.} = (A - B)/A \cdot 100$$

con

A = peso campione secco (g)

B = peso del char dopo il trattamento termico (g)

Per il carbonio fisso il calcolo viene eseguito come segue:

$$(14) \quad \%c.f. = 100 - (\%sv. + \%ceneri)$$

Determinazione del contenuto di lignina, cellulosa ed emicellulosa

Il metodo utilizzato in questo lavoro è il metodo Klason mediante il quale si solubilizza la cellulosa e l'emicellulosa mediante soluzioni di acido forte e si ottiene come residuo insolubile la lignina (lignina Klason). Il trattamento con acidi forti di campioni lignocellulosici, prevede l'utilizzo di un beaker da 50 ml in cui viene posto circa 1g di biomassa a cui vengono aggiunti 15 ml di acido solforico al 72%. Questo determina l'idrolisi dei carboidrati e la separazione di un residuo insolubile costituito dalla lignina. La soluzione finale, denominata filtrato Klason, contiene la frazione di cellulosa ed emicellulosa in forma di zuccheri monomerici, mentre il residuo insolubile costituisce la "Lignina Klason acido-insolubile" determinata per pesata dopo essiccamento a 105°C per 4 h, o almeno sino alla stabilizzazione del peso. Una parte della lignina può essere solubilizzata nella soluzione acida. Questa frazione ligninica è definita lignina Klason solubile ed è determinata tramite spettrofotometro UV-VIS a doppio raggio, misurando l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 205 nm della soluzione.

Gli zuccheri presenti in forma monomerica nella soluzione del filtrato Klason sono determinati tramite cromatografia ionica ad alta efficienza (apparato HPIC, DIONEX).

Analisi elementare e determinazione degli altri componenti presenti nei feedstock

Lo zolfo e il cloro sono stati determinati secondo la norma UNI EN 15289. L'analisi elementare è stata svolta tramite analizzatore Perkin Elmer CHNS/O secondo la norma UNI EN 15104. Lo strumento è stato utilizzato nella configurazione CHN, impiegando un metodo di combustione per convertire gli elementi presenti nei gas CO₂, H₂O e N₂. I gas prodotti sono così rilevati tramite TCD (temperature conductive detector). La percentuale di ossigeno è determinata per differenza, sottraendo a 100 la somma delle concentrazioni in peso di C, H, N e delle ceneri.

Il contenuto delle ceneri è stato determinato secondo il metodo CEN 343 o CEN 345 utilizzando un ICP-OES Agilent 720ES.

I metalli presenti nelle ceneri sono stati determinati, previa mineralizzazione, tramite spettrometro ad emissione ottica Varian 720-ES.

Determinazione del potere calorifico

Il metodo riportato permette la determinazione diretta del potere calorifico superiore (PCS) e, da esso, si determina il potere calorifico inferiore (PCI) conoscendo la quantità d'idrogeno presente nel solido.

La determinazione del PCS avviene utilizzando una bomba calorimetrica (mod. IKA C4000) e acido benzoico come standard di riferimento, inserendo 1g di campione omogeneo ed essiccato in capsule di acetilbutirato. Il potere calorifico è stato calcolato sulla media di almeno tre misure che differivano tra loro di un valore inferiore allo 0,1%. Il sistema calorimetrico consente di risalire al calore sviluppato durante la combustione del sistema *capsula + campione*, sottraendo ad esso il calore sviluppato dalla capsula.

Le relazioni impiegate per calcolare il PCS ed il PCI sono le seguenti:

$$(15) \quad \text{PCS}_s \text{ (MJ/kg)} = [(\text{PCS}_{\text{tot}} * \text{M}_{\text{tot}}) - (\text{PCS}_{\text{caps}} * \text{M}_{\text{caps}})] / \text{M}_s$$

$$(16) \quad \text{PCI (MJ/kg)} = \text{PCS} - 22,5(\text{H})$$

Con:

PCS_{caps} = potere calorifico superiore della capsula

M_{caps} = peso della sostanza di riferimento

PCS_s = potere calorifico superiore del campione

M_s = peso del campione

H (w/w) = frazione in peso di idrogeno nel campione (considerando il campione secco), fattore legato stechiometricamente alla quantità d'acqua prodotta.

2.2 METODI DI ANALISI

Durante le prove sperimentali di gassificazione, la composizione del syngas pulito e secco è stata misurata mediante campionamento della corrente gassosa all'uscita dello scrubber e analizzata con gas cromatografo equipaggiato con un rivelatore TCD (HP mod. 6890) e due colonne separate (MolSieve 5A e Poraplot U), usando argon a 25 ml/min come vettore a 45°C per 5 minuti, seguito

da un riscaldamento ad una velocità di 12°C /min fino a 120°C e mantenendo questa temperatura per 2 minuti.

I prodotti organici volatili condensabili e l'acqua, campionati all'uscita del gassificatore e dello scrubber, sono stati assorbiti in una serie di bottiglie contenenti isopropanolo a temperatura ambiente e a -20°C, secondo il metodo CEN/TS 15439. I tar e l'acqua sono stati determinati in una soluzione filtrata con il metodo gravimetrico e Karl Fisher titration, rispettivamente.

Parte della soluzione è stata analizzata mediante HPLC e HPIC per determinare l'acido acetico, l'acido formico, il 2-furaldeide, l'alcool furfurilico, il 5-idrossimetil furaldeide, il 4-idrossibenzaldeide, il siringaldeide con curva di calibrazione e standard esterni.

Le altre molecole organiche sono state determinate usando un apparecchio GC-MS (Agilent mod. 5975 dotato di un quadrupole electron impact ionization e auto sampling device) e una colonna Agilent DB5MS che utilizza elio come carrier 6,0 a 1 ml /min a 45°C per 10 minuti seguito da un riscaldamento ad una velocità di 8°C/min fino a 325°C.

L'identificazione delle specie chimiche si è basata sulla corrispondenza degli spettri di massa con la libreria NIST e l'analisi quantitativa è stata basata sull'area del picco e utilizzando come standard il benzene, il fenolo, il cresolo, l'1-metil-naphthalene⁴⁸.

La densità e la viscosità del liquido di scrubbing sono state determinate a 40°C con un densimetro AP PAAR DMA48 e un viscosimetro Cannon-Fensken.

L'analisi termica delle biomasse è stata effettuata utilizzando un apparato per la TGA micro (Perkin Elmer mod. TGA7) caricando in ogni test 2-5 mg di campione macinato. Come procedura standard, la velocità di riscaldamento è stata di 10°C /min da 105 a 600°C, in 20 ml/min di flusso d'aria.

La calibrazione della temperatura del dispositivo è basata sulla temperatura di Curie del Nickel (354°C) e del ferro (970°C) ed è stata ripetuta quando è stata rilevata la transizione ferromagnetica di nichel in un intervallo di temperatura che si discostasse più di 1°C dal valore previsto (teorico).

In condizioni di prova valide, la perdita di peso in due test eseguiti con lo stesso profilo di temperatura, flusso di gas e peso iniziale, era riprodotta con uno scostamento medio dello 0,5% del peso.

Per le analisi *offline* dei campioni solidi e liquidi sono state effettuate tre misurazioni e, i dati riportati, rappresentano i valori medi ottenuti.

La deviazione standard (SD) tipica per l'analisi dei gas non condensabili da GC è 2%, quelle per aldeidi e acidi a catena corta analizzati con HPLC sono rispettivamente 3% e 1% .

Le molecole organiche analizzate da CG-MS e gravimetricamente sono state determinate con una deviazione standard tra l'1 e il 5%.

Il campionamento del tar è stato fatto una volta per ogni condizione di prova prelevando 0.1 - 0.15 m³ di syngas all'ingresso dello scrubber.

Il rapporto di alimentazione è stato calcolato dal peso della biomassa caricata considerando la durata di un singolo test in condizioni stazionarie.

Nel seguito, il volume di gas riportato si riferisce alle condizioni standard di temperatura e pressione (STP, 273.15 K e 105 Pa). I flussi di aria, vapore, ossigeno e gas di sintesi sono stati misurati con strumenti tarati accreditati per un errore massimo dell'1% sulla massa misurata.

2.3 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE

Le prove sperimentali di gassificazione sono state effettuate in un impianto pilota denominato PRAGA (uP dRAft GASification) progettato e realizzato presso il Centro Ricerche Enea della Trisaia (Rotondella, MT). Il cuore dell'impianto è il reattore autotermico a letto fisso in configurazione controcorrente (*Updraft*) esercito in condizioni di pressione leggermente superiore a quella atmosferica (Figura 2). Il flusso nominale del gassificatore è di 20-30 kg/h di combustibile in ingresso. L'alimentazione della biomassa e dell'agente gassificante sono effettuate in continuo al reattore, il quale lavora in un gradiente di temperatura che va dai 1200°C, in corrispondenza della zona di combustione, ai 350°C del punto di uscita del gas.

Il gassificatore è realizzato in AISI 316 ed ha una forma cilindrica con un'altezza di 2.4 m e un diametro di 0.5 m. La parete interna del reattore è rivestita con uno strato di materiale isolante di 0.1 m, pertanto il diametro interno del reattore è di 0.3 m. La parte inferiore è sagomata a forma di cono per raccogliere e scaricare la cenere. A 0.70 m dal basso è posta una griglia di acciaio con barre dello spessore di 1 cm e distanziate 0.2 cm l'una dall'altra.

Aria, ossigeno o miscele di questi con il vapore vengono introdotti dalla parte bassa del reattore, sotto la griglia di acciaio che sostiene il letto di biomassa.

Tre lampade a infrarossi di 250 W, disposte a 120° immediatamente sopra la griglia, sono utilizzate per innescare la combustione della biomassa all'avvio del processo.

Il vapore è fornito da una caldaia esterna che produce vapore surriscaldato a 160°C.

Il profilo di temperatura lungo l'asse del reattore è misurato da 11 termocoppie posizionate in una sonda di acciaio: nove termocoppie di tipo K nella sezione superiore (a 459, 615, 771, 979,

1187,1395, 1603, 1759 e 1815 mm dalla griglia) e due di tipo R nella sezione inferiore a 147 e 303 mm dalla griglia.

Due trasduttori misurano la pressione nella parte superiore e inferiore del reattore per controllare il gradiente di pressione e la direzione del flusso.

Il combustibile viene caricato da un sistema di alimentazione costituito da due coclee e una camera di raccolta intermedia (altezza 0.5 m e sezione 0.0225 m^2) alla sommità del gassificatore. La camera è flussata con azoto e dotata di due valvole a ghigliottina interbloccate da cui il combustibile cade per gravità nella camera di reazione, dove l'altezza del letto di biomassa è di 1,5 - 1,2 m.

Il gas lascia il reattore dalla parte alta e viene convogliato in una sezione di pulizia e raffreddamento composta da uno scrubber contenente biodiesel e due filtri a coalescenza che rimuovono le gocce di liquido.

Lo scrubber ed il serbatoio ausiliario contengono 1 m^3 di biodiesel che viene continuamente ricircolato alla colonna di scrubbing da due pompe con una portata di $5.4 \text{ m}^3/\text{h}$. Lo scrubber funziona anche come uno scambiatore di calore e raffredda la corrente di gas in uscita dal gassificatore da $250^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ a circa 50°C .

Oltre alla sezione di gassificazione e alla sezione di purificazione, l'impianto comprende la sezione di upgrading e la sezione di separazione dell'idrogeno che non sono oggetto di questo studio.

Varie sonde per la misura delle temperature, pressioni, flussi di gas, livelli dei liquidi e punti di campionamento sono situate all'ingresso e all'uscita di ciascuna unità e lungo i tubi per monitorare il processo e prelevare i campioni per le analisi chimiche offline.

L'impianto è provvisto di linee di campionamento per convogliare una piccola portata delle correnti gassose al cromatografo (GC) per l'analisi on-line dei gas non condensabili.

Attraverso un sistema di controllo e supervisione (DCS) attivo/passivo è possibile monitorare da remoto l'intero processo registrando in continuo l'output strumentale che può essere poi analizzato offline.

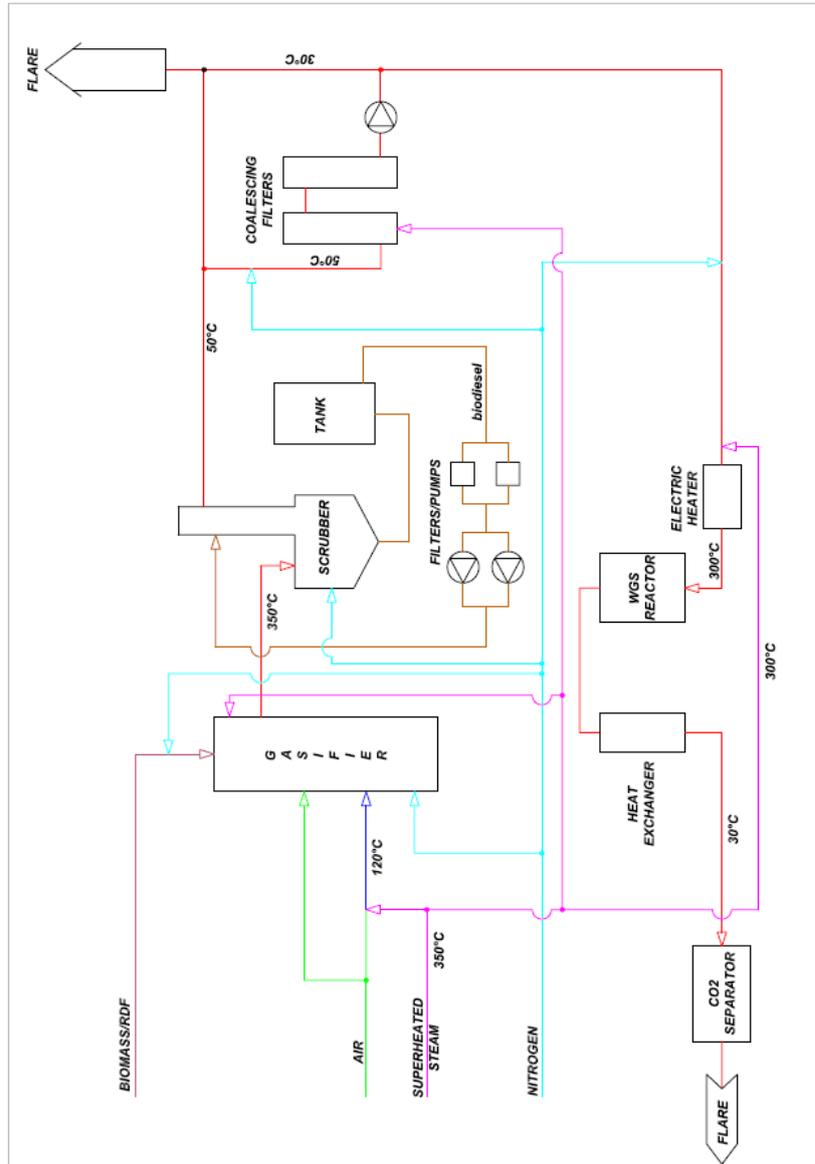


Figura 2: Foto e schema dell'impianto di gassificazione PRAGA

2.4 DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE

Prima dell'esecuzione delle prove sperimentali, il sistema di alimentazione è stato calibrato per determinare il rapporto di alimentazione, kg/h di sostanza secca, a una velocità fissa del motore per ciascuna tipologia di biomassa testata. La procedura prevedeva il caricamento in continuo per 1 h, la raccolta della biomassa all'esterno dell'impianto e la pesata del mucchio. Il processo è stato ripetuto tre volte ed è stato utilizzato il valore medio. La riproducibilità dei risultati è stata dell'1%.

La prova iniziava con gassificatore pieno di biomassa fino all'altezza interna di 1,3 m dalla griglia, con la camera di raccolta intermedia vuota e il sistema di alimentazione pieno. Il processo ha inizio con l'accensione, in flusso di aria, di 50-100 g di paraffina solida posta sotto la biomassa, nella zona riscaldata dalle lampade ad infrarossi, per facilitare l'innesco della combustione. Alle lampade ad irraggiamento sono associate tre termocoppie per monitorare la temperatura in questa zona e determinare il loro spegnimento quando il processo di combustione diventa autosufficiente. Dopo circa un'ora e mezza, la portata di aria è ridotta al valore desiderato e il processo raggiunge un regime stazionario alle condizioni impostate per la prova.

Durante gli esperimenti, l'alimentazione del combustibile al gassificatore mediante le coclee è effettuata in semicontinuo riempiendo il tronchetto intermedio a intervalli regolari e completata in pochi minuti (ad esempio, nel caso del residuo di lignina, sono caricati 4.2-4.5 kg/h ad intervalli di 12 minuti), in atmosfera di azoto al fine di evitare perdite di gas prodotto nel sistema di alimentazione. In tal modo si osserva un'oscillazione del 5% dell'altezza del letto di biomassa intorno al suo valore iniziale.

Le temperature registrate dalle 11 termocoppie poste lungo l'asse del reattore, riportato in Figura 3, evidenziano le diverse fasi del processo e si può osservare una diminuzione della temperatura, al momento dell'alimentazione, essendo la biomassa introdotta a temperatura ambiente.

A intervalli regolari, vengono effettuati i campionamenti per le analisi chimiche; tutti i dati relativi al processo sono acquisiti da remoto e registrati in appositi foglio dati.

Per interrompere la sperimentazione, si interrompe il flusso di agente gassificante nella parte bassa del reattore sostituendolo con un flusso di azoto e si attiva un flusso aggiuntivo di azoto anche dalla sommità del gassificatore. L'interruzione della gasificazione è verificata dalla misura di concentrazione delle specie ossigenate nel gas di sintesi che si annulla in 5-6 minuti.

Nel corso del raffreddamento del reattore si mantiene il flusso di azoto e la sua durata è prolungata generalmente per almeno 24 ore. Il gassificatore è scaricato dal fondo, cenere e char sono raccolti, pesati, e analizzati separatamente.

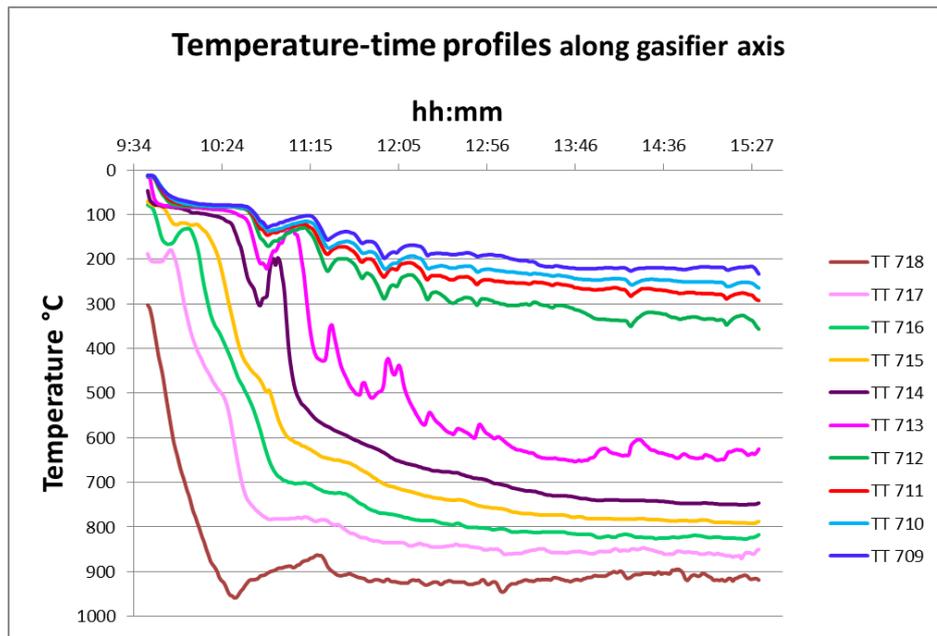


Figura 3: Profili di temperatura durante l'esperimento di gassificazione di gusci di mandorla (biomassa alimentata_{db}=22.06 kg/h ; ER(O₂)=0.24).

3 RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

3.1 PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

Durante lo studio sono stati condotti esperimenti di gassificazione in un reattore a letto fisso in modalità updraft su scala pilota (vedi Cap. 2). Allo scopo di valutare l'influenza dei due principali parametri operativi, ossia il rapporto di equivalenza ER(O₂) e il rapporto vapore biomassa, indicato con S/B, sulla qualità del syngas e sull'efficienze del processo sono stati utilizzati differenti tipi di biomassa lignocellulosica. Gli esperimenti sono stati eseguiti in modo da evidenziare l'effetto delle variabili d'interesse su ogni biomassa, con lo scopo di estrapolare le evidenze sperimentali in principi generalmente applicabili in quest'ambito, identificando così gli elementi comuni utili all'ottimizzazione della gassificazione delle biomassa in reattori updraft.

Sono stati condotti esperimenti di gassificazione utilizzando: legno (eucalipto); legno torrefatto (da eucalipto e da abete rosso); residuo industriale di bioraffineria (lignina di paglia e canna) e residui agroindustriali (gusci di mandorla e di nocciola). I test sono stati condotti utilizzando come agenti gassificanti aria, ossigeno e miscele di questi con vapore.

Per tutti i campioni studiati sono state determinate la composizione chimica e le proprietà fisiche, le quali rivestono un ruolo fondamentale sul decorso della gassificazione e sui prodotti ottenibili.

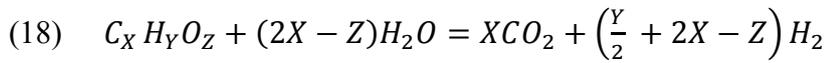
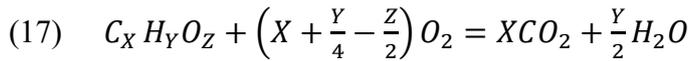
L'influenza combinata di questi fattori è stata studiata confrontando i risultati sperimentali della gassificazione del legno vergine e del legno sottoposto al pretrattamento di torrefazione. In letteratura, infatti, sono disponibili pochi studi sulla gassificazione di biomassa torrefatta e sul confronto diretto con la materia prima d'origine, soprattutto a scala pilota.

Inoltre, è stata effettuata l'analisi termogravimetrica (TGA) dei diversi tipi di biomassa dato che la conoscenza della velocità di devolatilizzazione, di combustione e di gassificazione della biomassa sono fondamentali per la comprensione della gassificazione.

Lo studio comparato della gassificazione delle diverse biomasse è stato effettuato considerando:

- il profilo termico lungo l'asse verticale (misurato dalle termocoppie poste lungo l'asse del reattore a diverse altezze dal fondo);
- la temperatura media del letto e del freeboard, calcolate come la media delle temperature misurate dalle termocoppie di cui sopra poste rispettivamente nel letto reattivo e nel freeboard;
- il tempo di permanenza del syngas all'interno del letto (t_r), calcolato considerando la temperatura media del letto, la frazione di vuoto inter-particelle ottenuta dal rapporto tra la densità di particella e la bulk density, la portata media molare dei reagenti e del syngas;
- le rese dei prodotti; con il termine 'gas' è stato indicato l'insieme dei prodotti non condensabili, mentre le specie organiche condensabili assorbite nello scrubber sono state indicate come 'liquido'; infine il residuo solido all'interno del reattore è stato indicato come 'char';
- la composizione della fase gassosa; le principali specie gassose prodotte sono state identificate e quantificate mediante gas cromatografia; queste misure sono state utilizzate per la valutazione della resa della fase gassosa;
- la composizione della fase liquida; le principali specie organiche liquide sono state quantificate mediante HPLC, HPIC, GC/MS in una soluzione di isopropanolo in cui è stato fatto gorgogliare un volume noto di syngas all'uscita del reattore;
- le misure di portata, pressione e temperatura di tutte le correnti di processo.

Per il rapporto di equivalenza valgono le precisazioni di seguito riportate. Sulla base della stechiometria per l'ossidazione della biomassa mediante ossigeno o acqua:



viene introdotto il rapporto di equivalenza di combustione:

$$(19) \quad ER(O_2) = \frac{\text{flusso di } O_2 \text{ [kg/h]}}{\text{flusso di } O_2 \text{ per la combustione completa [kg/h]}}$$

e il rapporto di equivalenza di acqua-ossidazione:

$$(20) \quad ER(H_2O) = \frac{\text{flusso di } H_2O \text{ come vapore [kg/h]}}{\text{flusso di } H_2O \text{ per la completa gassificazione [kg/h]}}$$

Mentre il rapporto di equivalenza $ER(O_2)$ è d'uso consolidato nella letteratura tecnico-scientifica per la gasificazione con aria, l'impiego del vapore è riportato generalmente come rapporto ponderale rispetto alla biomassa S/B, o in casi particolari come rapporto molare con il carbonio, S/C. **In questo lavoro di tesi abbiamo introdotto il rapporto di equivalenza $ER(H_2O)$** che definisce in modo specifico l'interazione tra vapore e biomassa, essendo basato sulla stechiometria di reazione e quindi sulla composizione elementare della biomassa. Il vantaggio dell'uso di questo parametro rispetto a quello ponderale risulta evidente se si considerano due biomasse diverse. La diversità tra le due matrici vegetali è in prima analisi di tipo biochimico (contenuto di cellulosa, emicellulosa, lignina) e si ripercuote nella diversa composizione elementare e nel differente fabbisogno di acqua nella reazione di ossidazione. Ne consegue che a un solo rapporto ponderale S/B impiegato nella gasificazione delle due matrici, corrisponderanno più propriamente due valori di $ER(H_2O)$. L'impiego di questo rapporto di equivalenza potrà contribuire all'interpretazione dei dati sperimentali essendo un parametro esattamente correlato alle proprietà del solido.

In pratica, per la stessa matrice il rapporto $ER(H_2O)$ è direttamente proporzionale a S/B, ma nell'analisi dei dati di matrici diverse si dovrà tener conto della diversa costante di proporzionalità.

In definitiva, l'interpretazione e il confronto della gassificazione con vapore di diverse biomasse potrebbero essere condotte più utilmente, e in modo scientificamente più significativo, utilizzando l' $ER(H_2O)$ piuttosto che i rapporti il S/B o S/C.

In tutti i test effettuati, è stato calcolato il bilancio di massa e del carbonio.

3.2 GASSIFICAZIONE DEL LEGNO E DEL TORREFATTO

In questo studio, è stato analizzato il processo di gassificazione updraft del legno di eucalipto e del suo prodotto corrispondente torrefatto. È stato anche testato l'abete rosso torrefatto per evidenziare gli effetti delle proprietà chimiche e fisiche di questi materiali sulle prestazioni di processo, in particolare al variare dell'agente di gassificazione.

La torrefazione è un pretrattamento basato su una pirolisi condotta a bassa temperatura e a bassa velocità di riscaldamento. Il principale effetto chimico è la degradazione della emicellulosa che è il componente più termolabile. I rapporti molari O/C e H/C nel solido decrescono perché una percentuale variabile delle molecole ossigenate, compresa l'acqua, vengono perse come volatili. Il prodotto solido ottenuto è più stabile e ha una maggiore resa energetica per unità di massa. La leggera carbonizzazione produce una materia prima sterilizzata che è recalcitrante alla degradazione biologica a causa dell'inferiore idrofilia e della mancanza di emicellulosa che è il primo macrocomponente attaccato dai microbi. Inoltre, l'utilizzo della biomassa torrefatta porta a una minore produzione di fumo e volatili in qualsiasi processo di conversione termica⁴⁹.

In letteratura sono disponibili pochi studi sulla gassificazione di biomassa torrefatta e sul confronto diretto con la materia prima d'origine, soprattutto su scala pilota. Nei gassificatori a letto fluido sono state ottenute migliori prestazioni utilizzando la biomassa torrefatta rispetto alla biomassa d'origine⁵⁰, ma la perdita di carbonio come solido elutriato può influenzare negativamente le prestazioni, come nel caso della gassificazione di *Miscanthus* torrefatto in letto fluido a bolle⁵¹.

L'uso della biomassa torrefatta consente di ottenere benefici ambientali, infatti è stata osservata una riduzione di gas serra accoppiando la torrefazione e la gassificazione rispetto alla gassificazione della biomassa diretta⁵².

Studi effettuati con modelli e analisi termodinamiche hanno mostrato un aumento della resa di syngas utilizzando bambù torrefatto rispetto al bambù d'origine nel caso di gassificazione downdraft⁵³.

Inoltre, una maggiore efficienza energetica totale (62% vs 56%) è stata prevista dall'integrazione della torrefazione all'interno di una bioraffineria che produce metanolo da biomassa⁵⁴. La gassificazione dei pellet, pellets torrefatti e di segatura in un gassificatore a letto fisso di dimensioni industriali (300 kg/h, con tempo di permanenza fino a dieci ore) ha confermato queste stime e, inoltre, ha evidenziato la formazione di tar in quantità inferiori⁴⁹.

La gassificazione a scala banco di legno di faggio torrefatto a 1400°C in un reattore a flusso trascinato induce un aumento del 7% in più di H₂ e del 20% di CO rispetto al legno grezzo, mentre

il char del legno torrefatto è meno reattivo rispetto al carbone ottenuto dalla gassificazione del legno con vapore⁵⁵.

La minore produzione di tar può essere sfruttata per ottenere una gassificazione più pulita nei reattori a letto fisso, in particolare quando si opera in modalità updraft.

3.2.1 Caratterizzazione

Le proprietà chimiche e fisiche delle materie prime legnose utilizzate sono riportate nella Tabella 1. Il legno di eucalipto (WE) è stato prodotto da rami tagliati di dimensioni differenti (Figura 4), come appare evidente dall'esame visivo e questo ha un effetto sulla composizione elementare a causa dell'elevata percentuale di corteccia. Infatti, il contenuto di azoto del campione usato è pari allo 0.3% in peso, valore vicino a quello riportato per la corteccia di eucalipto, mentre per il legno è di 0.1%⁵⁶.

L'eucalipto torrefatto (TE) non presenta fibre sporgenti e la superficie delle particelle è più omogenea e liscia rispetto alla biomassa di partenza. Infatti, l'attrito meccanico nel reattore di torrefazione e la maggiore fragilità, hanno causato il distacco delle parti più piccole riducendole poi in polvere. Pertanto, durante la torrefazione la forma delle particelle si è conservata e la superficie appare più regolare⁵⁷. Le dimensioni delle particelle di TE sono in media 1/3 più piccole di quelle iniziali (Tabella 1), in accordo con gli studi di letteratura che correlano la diminuzione delle dimensioni medie delle particelle con la temperatura di torrefazione⁵⁸. Inoltre, il WE ha una bulk density inferiore a quella del TE, 188 kg/m³ per WE e 274 kg/m³ per TE. Questo dato appare in contrasto con la densità delle particelle che è inferiore nel caso della biomassa torrefatta (452 kg/m³ contro 520 kg/m³). I dati possono essere spiegati in termini di bulk density. Infatti, la torrefazione ha un effetto di *peeling* sulle particelle che senza fibre sporgenti diventano più piccole e più efficienti nel riempimento degli spazi.

Per il legno di abete rosso torrefatto (TS), la distribuzione delle dimensioni è stata determinata mediante setacciatura. Questo materiale è costituito da particelle più piccole, anche se solo lo 0.2% in peso è costituito da particelle con diametro inferiore a 0.053 millimetri che, se presenti in alte percentuali, potrebbero originare i problemi tipici della polvere nel funzionamento dei macchinari, per la salute degli operatori e per il rischio di esplosioni.

Tabella 1: Proprietà e composizione dell'eucalipto (WE), dell'eucalipto torrefatto (TE) e dell'abete torrefatto (TS), su base secca.

	WE	sd	TE	sd	TS	sd
Bulk Density, kg/m ³	188		274		173	
Densità di particella, kg/m ³	520		452		272	
HHV MJ/kg	18.25	0.1	20.2	0.1	20.6	0.2
LHV MJ/kg ^(a)	16.8	0.1	18.8	0.1	18.9	0.2
Umidità, % ^(b)	13.9		6.1		6.5	
Carbonio fisso, %	8.4	0.5	15.1	0.5	23	0.5
Sostanza volatile, %	88	0.4	79.7	0.4	76.6	0.4
Ceneri, %	3.6	0.1	5.2	0.1	0.4	0.08
Esosani %	37.5	0.8	32.9	0.9	44.6	0.9
Pentosani %	28.3	0.5	9.96	0.6	1.14	0.02
Lignina (Klason)%	23.2	0.7	44	0.9	43.7	0.1
Lignina (Klason) ac sol. %	4.8	0.1	2.6	0.1	1.13	0.1
C %	48.1	0.2	51.7	0.3	54.8	0.3
H %	6.3	0.1	5.9	0.1	6.3	0.1
N %	0.3	0.1	0.3	0.1	1	0.1
O% ^(c)	41.7		36.9		37.5	
Cl (ppm)	1353	ppm	740	ppm	70	20
S (ppm)	1010	50	610	50	897	10
Al (ppm)	453	60	677	30	31	0
Fe (ppm)	390	50	2183	300	99	10
Ca (ppm)	5881	200	6124	200	1101	10
K (ppm)	1626	100	2081	200	523	10
Mg (ppm)	789	100	957	100	182	2
Na (ppm)	285	60	356	60	156	10
P (ppm)	974	50	659	50	688	49
Mn (ppm)	409	10	470	10	96.6	0.9
Zn (ppm)	nd		nd		10.3	0.1
Pb (ppm)	nd		nd		<4.85	
Cd (ppm)	<4.85		<4.85		<4.85	
H/C, mol/mol	1.57		1.38		1.37	
O/C, mol/mol	0.65		0.54		0.51	
H ₂ O per ossidazione, kg/kg	0.97		1.13		1.22	
O ₂ per combustione, kg/kg	1.12		1.25		1.59	
Air per combustione, kg/kg	4.86		5.42		6.87	

(a) Calcolato da HHV sulla base del contenuto di H. (b) Come arrivato e gassificato. Gli altri dati in tabella sono su base secca.

(c) Calcolato per differenza: 100-%(SiO₂+metals+C,H,N,S,Cl)



Figura 4: Dimensioni delle particelle dei feedstock: WE legno di Eucalipto; TE legno di Eucalipto torrefatto; TS legno di abete rosso torrefatto, con distribuzione granulometrica.

3.2.2 Analisi termogravimetrica

Il comportamento termico dei tre materiali in alimentazione è stato studiato mediante TGA in aria con una velocità di riscaldamento di 10°C/min ed è riportato in Figura 5A in cui è mostrata anche la curva teorica corrispondente all'eucalipto "originario" che produrrebbe il campione torrefatto. Il profilo dell'eucalipto è stato ottenuto considerando che da 123,5 g di legno si producono 100 g di feedstock torrefatto.

A partire da 105°C e con una velocità di riscaldamento di 10°C/min, è stata ottenuta una perdita di massa del 19% nella TGA dopo 18,2 minuti quando la temperatura raggiunge 287° C. Presso l'impianto di torrefazione, questa perdita di massa è stata raggiunta dopo 50 minuti a 270°C. La

curva teorica dell'eucalipto originario attraversa quella del torrefatto a 304°C, da questo punto in poi l'eucalipto originario mostra ancora una reattività più elevata e non si sovrappone al torrefatto. L'introduzione del grado di conversione della frazione organica (21) e la velocità di conversione (22) evidenziano che la velocità di conversione del legno originario è generalmente superiore a quella del torrefatto (Figura 5B e 5C).

$$(21) \quad X, \% = \frac{W-ash}{W_0-ash} \cdot 100$$

(W₀ e W indicano il peso reale e quello iniziale, ash sono le ceneri a 600°C in aria)

$$(22) \quad r = - \frac{dX}{X \cdot dt} [min^{-1}]$$

Nell'intervallo 250°C - 450°C il grado di conversione del legno di eucalipto è in media 1,5 volte superiore a quello del corrispondente torrefatto (0,1554 min⁻¹ vs 0,1075 min⁻¹).

Questo dimostra che il pretrattamento di torrefazione influenza negativamente la reattività.

Alcuni autori hanno studiato l'influenza della torrefazione sulla cinetica e hanno evidenziato che i fattori preesponenziali e le energie di attivazione non cambiano in modo significativo⁵⁹. Oltre questi due parametri la reattività complessiva dipende dalla superficie accessibile e il diverso grado di conversione osservato può essere spiegato tenendo conto di come la topologia della biomassa cambia dopo la pirolisi. In particolare, deve essere considerato il comportamento termoplastico e irreversibile della lignina. Parte della microporosità potrebbe essere ostruita dalle goccioline di lignina fuse che condensano quando la biomassa viene raffreddata. La riduzione dell'area superficiale è stata recentemente studiata nel caso della torrefazione del legno di salice⁶⁰ e può spiegare la riduzione della reattività. Il processo di ammorbidimento, fusione e condensazione della lignina, è irreversibile e si svolge da 140°C a 180°C⁶¹. **La biomassa torrefatta è fortemente influenzata da questi cambiamenti di morfologia della lignina.** L'irreversibilità di questo processo spiega perché le curve di conversione termica della biomassa vergine e torrefatta non si sovrappongono a temperature superiori alla temperatura di torrefazione, come evidenziato nella Figura 5A.

Le curve di conversione di TE e TS sono più simili e parzialmente sovrapposte nell'intervallo 350 - 370°C, ma il grado di conversione del TE, nell'intervallo 250°C - 450°C, è mediamente 1,3 volte

superiore a quello del TS ($0,1075 \text{ min}^{-1}$ vs $0,0732 \text{ min}^{-1}$), con un'eccezione a 335°C dove si osserva una decomposizione più rapida della frazione emicellulosa, come pure a temperature superiori a 490°C . Il maggiore contenuto di ceneri in TE può spiegare la maggiore reattività^{62,63}. Inoltre, i dati per il legno di abete rosso indicano un contenuto di lignina superiore a quello del legno eucalipto (28% contro 22%) e si può ipotizzare che la chiusura dei pori è più estesa per il TS che per il TE, deprimendo così il grado di conversione^{52,64}.

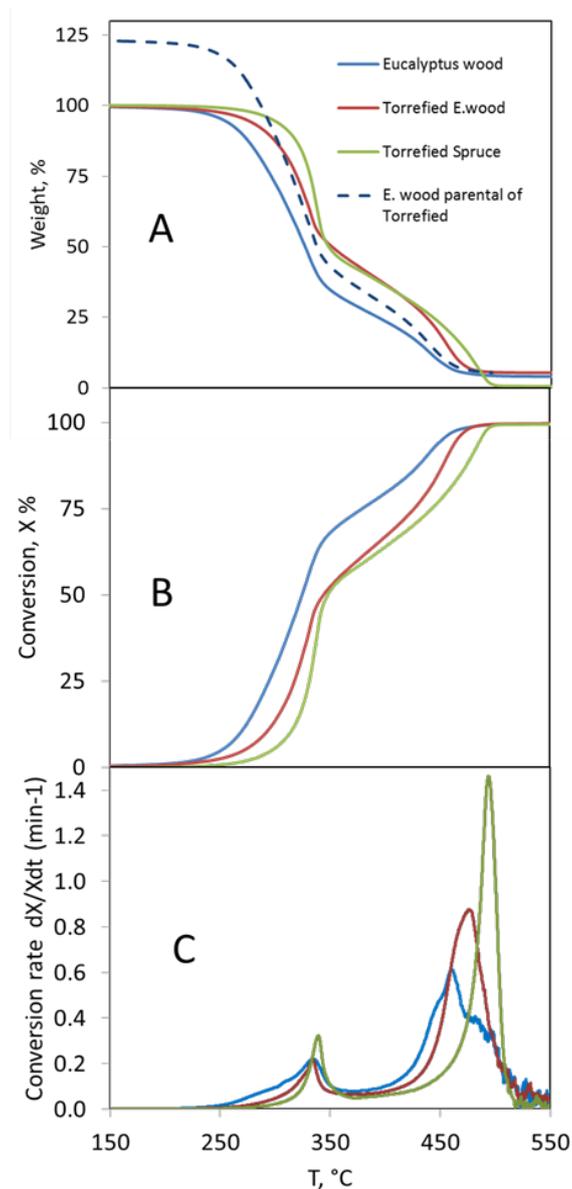


Figura 5: TGA delle biomasse A) Perdita di peso; B) Grado di conversione calcolato della frazione organica; C) Velocità di conversione calcolata della frazione organica.

3.2.3 Test di gassificazione

In Tabella 2 sono riportate le prove sperimentali effettuate, le condizioni operative e il codice utilizzato per identificare ciascun test.

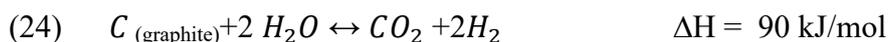
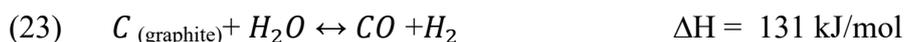
Tabella 2. Matrice sperimentale e condizioni di gassificazione dei legni

codice prova	biomassa	feeding kg _{dry} /h	aria kg/h	O ₂ kg/h	ER(O ₂)	vapore kg/h	ER (H ₂ O)	T media del letto °C	T resid. medio delle particelle h	T residenza del gas nel letto s a
WE1	Legno di Euc.	15.0	18	0	0.25	3.5	0.24	702	0.89	0.91
WE2	Legno di Euc.	15.0	0	4.0	0.24	4.5	0.31	742	0.89	2.13
WE3	Legno di Euc.	15.0	0	4.0	0.24	5.8	0.40	736	0.89	2.16
TE1	Euc. Torrefatto	18.8	24	0.0	0.24	3.7	0.17	705	1.09	1.23
TE2	Euc. Torrefatto	18.8	0.0	5.5	0.23	4.0	0.19	688	1.09	2.70
TE3	Euc. Torrefatto	18.8	0.0	5.5	0.23	5.0	0.24	642	1.09	2.32
TS1	Abete Torrefatto	9.4	14	0	0.23	0	0	788	1.43	2.37
TS2	Abete Torrefatto	9.4	14	0	0.23	2.5	0.22	807	1.43	2.27
TS3	Abete Torrefatto	9.4	14	0	0.23	3.0	0.26	773	1.43	2.54
TS4	Abete Torrefatto	12.2	0.0	4.0	0.25	3.0	0.20	829	1.10	4.04
TS5	Abete Torrefatto	12.2	0.0	4.0	0.25	4.0	0.27	810	1.10	4.00

I test sperimentali sono stati effettuati senza particolari problemi operativi, a volte le coclee del sistema di caricamento si sono bloccate a causa dei pezzi di WE incastrati tra la coclea e la parete metallica del tubo, mentre i chip di TE e TS non hanno prodotto questo inconveniente, in quanto, a causa della loro fragilità, eventualmente si frantumavano senza arrestare le coclee.

Rispetto ai gassificatori allotermici, quelli autotermici possono funzionare in una finestra ristretta di impostazioni sperimentali. Infatti, le reazioni endotermiche dipendono dall'entalpia disponibile dalle reazioni esotermiche. Inoltre, parte dell'entalpia compensa la perdita di calore attraverso le pareti del reattore. La portata d'aria deve essere accuratamente controllata per evitare i punti caldi all'interno dello strato di cenere che si forma nella parte inferiore dei gassificatori a letto fisso. Infatti, l'intasamento dei reattori a causa della fusione delle ceneri è uno dei problemi più comuni nei processi di conversione termica della biomassa su scala pilota.

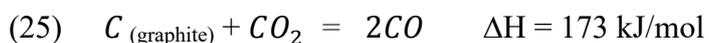
Se l'ossigeno, o l'aria arricchita, sono utilizzati come ossidanti, la temperatura può essere più efficacemente controllata mediante iniezione di vapore. L'elevata concentrazione di acqua nelle zone calde favorisce le reazioni endotermiche del gas d'acqua che aumentano la produzione di idrogeno.



La temperatura e la pressione del vapore influenzano il bilancio entalpico e il profilo di temperatura all'interno del gassificatore portando a syngas ricchi di idrogeno⁶⁵.

In Tabella 2 sono riportati i rapporti di equivalenza corrispondenti alle prove.

Le condizioni autotermiche e profili termici stabili sono stati mantenuti esercendo il processo nei range di ER(O₂) 0.23-0.25 e di ER(H₂O) 0.17 - 0.40. In pratica, il flusso d'aria (o ossigeno) è stato mantenuto fisso mentre il flusso di vapore è stato regolato per mantenere la zona più calda al di sotto di 1000°C, per evitare la fusione delle ceneri, e superiore a 850°C per assicurare favorevoli cinetiche e l'equilibrio alle reazioni endotermiche del gas d'acqua (3) (4) e di Boudouard:



Il consumo di WE in alimentazione è inferiore a quello di TE (serie EW vs serie TE nella Tabella 2). Tali dati non sembrano coerenti con la cinetica ottenuta dalla TGA che mostra un comportamento opposto. L'interpretazione di quest'apparente contraddizione si basa sul diverso regime di funzionamento dei due reattori. Nella microfornace utilizzata per la TGA, le dimensioni

delle particelle e la bassa quantità di campione inducono a ipotizzare che sia operante un regime di controllo cinetico per cui la bulk density non influenza la reattività.

Quando la capacità di gassificazione dell'impianto è espressa in termini di *volume* di biomassa alimentata per ora, si ottengono i valori di 0,093 m³/h per WE, 0.073 m³/h per TE, 0.058 m³/h per TS, una serie che riproduce l'ordine di reattività riscontrato nella TGA. Inoltre, è stata trovata una proporzionalità lineare tra questa capacità di trattamento volumetrica e la reattività media tra 250°C - 450°C sopra riportata.

$$(26) \quad V [m^3 h^{-1}] \propto r [min^{-1}]$$

$$(R^2 = 0.9997)$$

È da notare che la capacità di gassificazione del reattore è meglio espressa in termini di *volume* di flusso di biomassa piuttosto che di flusso di *massa*.

Il profilo termico all'interno del gassificatore appare complesso in quanto dipende dalle diverse reazioni chimiche sia endotermiche che esotermiche, dal trasferimento di calore e di massa.

In Figura 6A è riportato il profilo termico lungo l'altezza (asse z) registrata dal set di termocoppie per i tre feedstock considerati in condizioni di gassificazione simili.

La velocità di riscaldamento delle particelle di biomassa, che lentamente si muovono verso il basso, è stata calcolata dal gradiente termico verticale ed è riportata in Figura 6B:

$$(27) \quad \frac{dT}{dt} [^{\circ}C s^{-1}] = \frac{dT}{dz} [^{\circ}C m^{-1}] \times \frac{dz}{dt} [m s^{-1}]$$

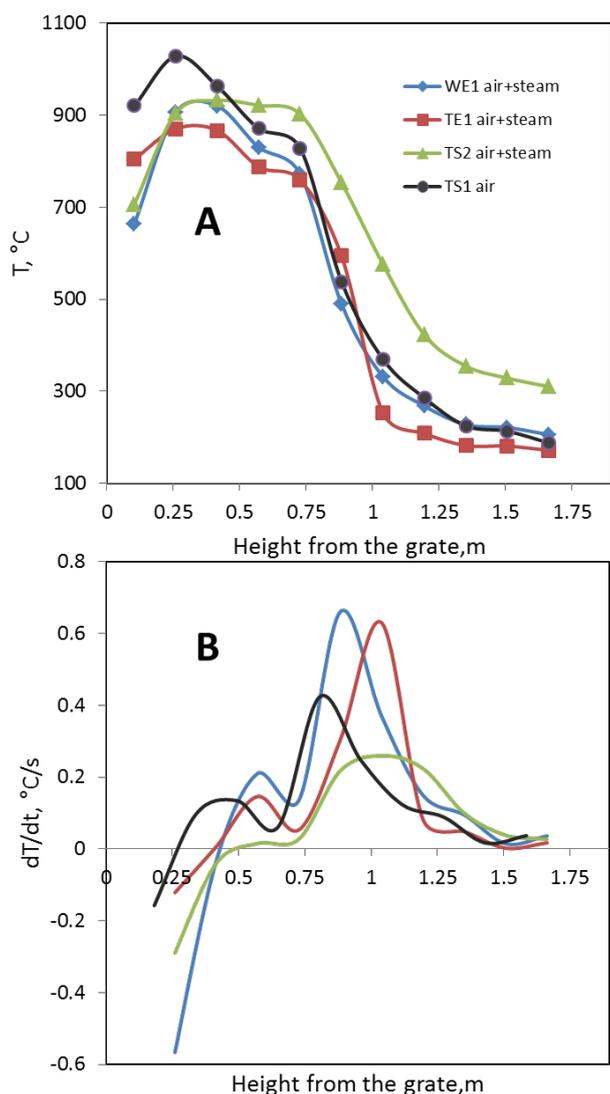


Figure 6: Profilo termico nel reattore updraft nei test WE1; TE1;TS2; le condizioni operative sono rispettivamente : *feed rate*, $ER(O_2)$, $ER(H_2O)$ / 15 kg/h, 0.25, 0.47; 15 kg/h, 0.24, 0.27; 9.4 kg/h 0.23, 0.33. A) Temperature misurate nel letto di reazione; B) Velocità di riscaldamento delle particelle di biomassa che si muovono verso il basso.

Partendo dall'alto del gassificatore, è stata misurata una velocità di riscaldamento positiva da un'altezza di 1.5 m a 1.25 m. Nel caso dell'eucalipto (legno e torrefatto), è stato evidenziato un picco, che non è stato rilevato per il TS. La fase esotermica può essere associata alla pirolisi iniziale dell'eucalipto. Per il TS l'entità della pirolisi primaria è stata inferiore, secondo le "proximate analyses" riportate nella Tabella 1, e questo picco non è stato rilevato. A 0.9 m di altezza è evidente un picco pronunciato per il TE corrispondente alla reazione di water gas shift esotermica. Il TS ha

mostrato la stessa tendenza ma la curva è più piatta. Questo appiattimento è causato dal tempo di permanenza più lungo che favorisce il trasferimento di calore tra le diverse zone e riduce i gradienti termici (Tabella 2). Il WE mostra lo stesso picco ma ad un'altezza inferiore in quanto la pirolisi primaria impiega più tempo nel caso della biomassa vergine rispetto al torrefatto. A 0.7 m di altezza la velocità di riscaldamento presenta un minimo associato alle reazioni di cracking endotermiche che utilizzano l'entalpia di combustione della zona inferiore a 0,6 m.

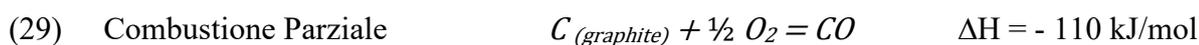
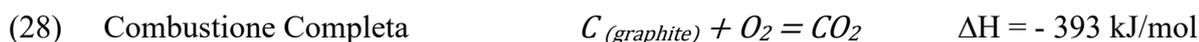
Quando si utilizza solo aria, la zona più calda si trova vicino all'ingresso del gas, dove l'ossigeno è in contatto con il char caldo (curva TS1 air). Invece, quando è stato iniettato il vapore con l'aria, la temperatura più alta è stata rilevata a circa 30 cm dal fondo.

La più elevata capacità termica del vapore rispetto all'aria e la diluizione dell'ossigeno contribuiscono all'abbassamento della temperatura nella parte bassa del reattore.

Considerando le capacità termiche, 1 kg di vapore alimentato a 160°C è termicamente equivalente a 1,3 kg di aria a 20°C nel raffreddamento del char caldo⁶⁶.

Tuttavia, la reazione endotermica del gas d'acqua contribuisce in misura maggiore al raffreddamento di questa parte del gassificatore producendo idrogeno e monossido di carbonio. Ad esempio, una conversione del char del 5% nella reazione (3) spiegherebbe la differenza di circa 300°C misurata tra il test di gassificazione con aria e con aria più vapore.

La combustione del char in questa sezione fornisce l'energia per guidare l'intero processo:



Il flusso updraft di syngas contiene l'acqua e gli idrocarburi condensabili. Queste molecole vengono assorbite nell'isopropanolo durante il campionamento eseguito con metodi CEN per poi essere determinate gravimetricamente. Le molecole sono state analizzate mediante KF, HPLC e GCMS. Nella Figura 7A è riportato il contenuto di tar nel syngas grezzo. I dati hanno evidenziato la produzione di **gas di sintesi con un contenuto di tar inferiore nel caso di biomassa torrefatta**.

Nel caso del WE, il contenuto medio di tar è di 164 g/m³, mentre nel caso di TE il syngas contiene in media un quinto di tale importo (34g/m³) paragonabile a quello ottenuto con la gassificazione del TS (39 g/m³).

Il volume di syngas prodotto utilizzando aria è significativamente superiore a quello ottenuto utilizzando ossigeno, a causa dell'effetto di diluizione del N₂.

Sia per il WE che per il TE la produzione di tar è inferiore quando l'ossigeno è utilizzato come mezzo di gassificazione (Figura 7B).

Secondo alcuni autori, una bassa concentrazione di tar nella corrente in uscita è da correlare al tempo di permanenza più lungo dei composti organici volatili nel letto di reazione durante il quale sono sottoposti a cicli di condensazione e di cracking che trasformano il tar in idrocarburi più leggeri, non condensabili⁶⁷. Il flusso di vapore produce lo stesso effetto in quanto aumenta il flusso totale di gas e riduce il tempo di permanenza delle molecole volatili (WE2 vs WE3; TE2 vs TE3).

L'introduzione di vapore a temperature relativamente basse (160°C) ha l'effetto di ridurre la temperatura media all'interno del gassificatore e questa condizione, come riportato in letteratura, comporta un aumento nel contenuto della resa di tar⁶⁸.

Nel caso del TS, tale aumento è stato riscontrato per il flusso di vapore (TS1 vs TS2; TS4 vs TS5), mentre l'uso di aria anziché ossigeno non produce un effetto univoco.

In media, il 54% del tar gravimetrico è stato identificato e quantificato come singole molecole. Nella Figura 7C, le molecole organiche condensabili sono state raggruppate in classi a seconda del percorso di decomposizione. I furani, l'acido acetico e l'acido formico sono prodotti dall'emicellulosa e il loro rendimento è coerente con la bassa percentuale di questo macro componente dopo la torrefazione (serie WE vs TE). La classe più abbondante di composti è rappresentata dagli aromatici ad un anello (monomeri di lignina, fenolo, piridina e loro derivati). La percentuale di composti aromatici a due anelli (naftalene, indene) è molto bassa e sono state rilevate solo tracce di aromatici a tre anelli (fenantrene).

Mentre la produzione di tar è più alta nel caso del WE rispetto al TE, il contenuto di idrocarburi incondensabili nel syngas (CH₄, C₂H₆, C₃H₈) è inferiore (Figura 8).

In media, il contenuto di queste molecole nel WE è la metà di quelli misurati nel caso di biomassa torrefatta. Inoltre, le rese mostrano una dipendenza positiva col flusso di vapore (serie WE vs serie TE). L'analisi della resa di idrocarburi incondensabili (Tabella 3) con il tempo di permanenza dei gas (Tabella 2) mostra la tendenza generale all'aumento, confermando le precedenti conclusioni; in Figura 9 è riportato, ad esempio, la concentrazione del CH₄ nel syngas pulito nel caso di TS (R²=0.95).

Altri fattori come la temperatura, il contenuto di metalli, il vapore e la superficie reattiva dovrebbero anche essere prese in considerazione per ottenere un'interpretazione dettagliata, ma questo va oltre lo scopo di questo studio.

Complessivamente, questi dati suggeriscono che gli idrocarburi leggeri sono prodotti non solo nella fase di pirolisi a bassa temperatura ma anche in altre reazioni. Poiché essi possono essere anche i prodotti finali delle reazioni di cracking, **si può dedurre che, per la biomassa torrefatta, la pirolisi secondaria è più estesa rispetto alla biomassa vergine**^{65,69}.

Interpretando i dati in termini di cinetica e di equilibrio chimico, si può notare che il vapore è una fonte di idrogeno tramite le reazioni (3) e (4) che sposta l'equilibrio delle reazioni di cracking verso la produzione di idrocarburi:



Il contenuto di idrogeno nel syngas pulito è maggiore nei casi di gassificazione con puro ossigeno soprattutto per l'assenza di diluizione da parte di N₂. Inoltre, le rese, riportate in Tabella 3, mostrano valori più alti (ad es WE1 vs WE2). Anche l'utilizzo del vapore aumenta il rendimento di idrogeno come indicato dalle serie TE e WE di tabella 3, corrispondenti a ER(H₂O) di 0.17, 0.19, 0.24 e 0.24, 0.31, 0.40 rispettivamente, ma un suo eccesso ha effetti negativi (WE2 vs WE3; TE2 vs TE3).

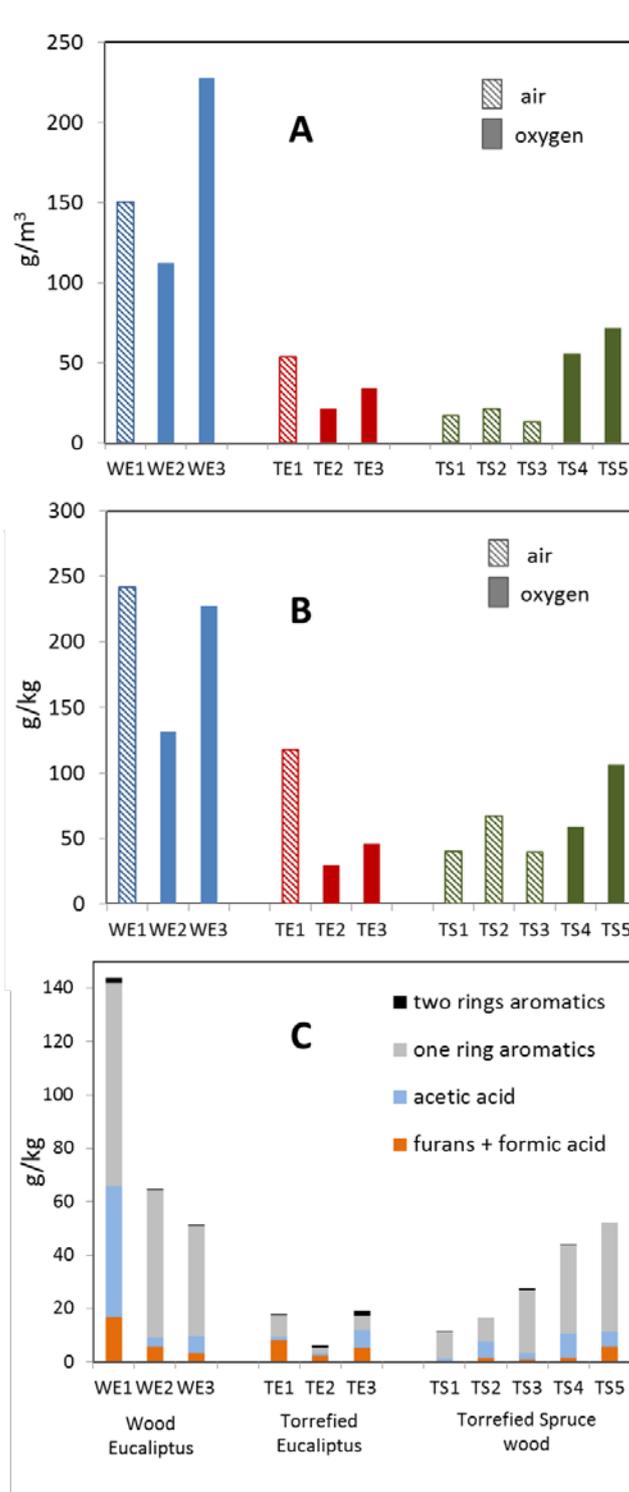


Figura 7: Composti organici volatili all'uscita del reattore updraft. A) Contenuto gravimetrico di tar per unità di volume di syngas pulito e secco (metodo CEN TS 15439); B) Rese di tar sul feedstock secco; C) Rese delle principali classi di composti sul feedstock secco.

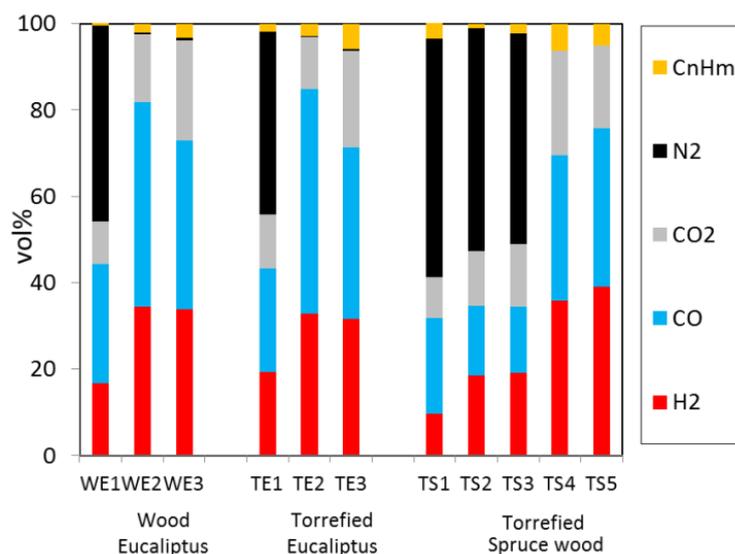


Figura 8: Composizione del syngas (pulito, secco e in condizioni STP). C_nH_m è la somma di CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 .

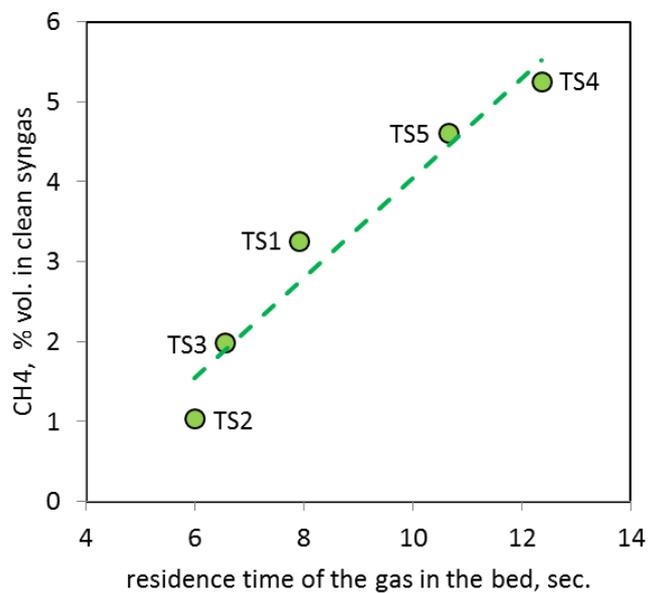


Figura 9: Concentrazione di metano nel syngas pulito in funzione del tempo medio di residenza del gas nel letto nel caso della gassificazione dell'abete torrefatto.

Tabella 3. Rese, proprietà del syngas (STP) e performance dell'impianto

<i>Experiment</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>CH₄</i>	<i>C₂H₆</i>	<i>C₃H₈</i>	<i>syngas</i>	<i>LHV</i>	<i>density</i>	<i>plant power</i>
<i>code</i>	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>m³/kg</i>	<i>MJ/m³</i>	<i>kg/m³</i>	<i>kW</i>
WE1	24.3	565	318	16.7	1.3	1.1	1.96	5.79	1.12	47.3
WE2	35.6	684	355	16.2	1.7	0.6	1.25	10.4	0.956	53.9
WE3	29.9	481	449	16.2	11.5	1.0	1.23	9.89	1.02	50.6
TE1	37.5	648	533	26.2	4.2	0.9	2.19	5.75	1.11	65.9
TE2	40.4	892	326	23.6	7.1	1.2	1.30	11.1	0.946	75.7
TE3	37.4	658	579	52.0	5.5	4.6	1.34	10.6	1.02	74.3
TS1	20.2	650	436	54.5	9.9	9.7	2.09	5.35	1.19	29.1
TS2	52.4	628	786	23.4	3.4	1.9	2.79	4.42	1.12	32.0
TS3	51.6	576	854	42.7	9.7	1.8	2.62	4.84	1.12	32.9
TS4	46.7	614	693	54.6	13.5	7.6	1.42	10.5	0.988	50.6
TS5	51.3	671	555	48.2	5.3	5.3	1.50	10.7	0.916	54.1

3.2.4 Rese di processo

La conversione termica del materiale lignocellulosico comporta la produzione di gas incondensabili, liquidi e solidi (char o ceneri), con diverso rapporto relativo a seconda della tecnologia e delle proprietà fisico-chimiche del feedstock. La gassificazione updraft è caratterizzata da un'elevata conversione in gas e liquidi. Il potenziale entalpico della biomassa alimentata viene efficacemente trasferito ai flussi gassosi e liquidi per la temperatura relativamente bassa del syngas all'uscita del reattore. Inoltre, la cenere ha un contenuto molto basso di carbonio residuo a causa del lungo tempo di permanenza delle particelle nel gassificatore e delle temperature inferiori a 1000°C che impediscono la formazione di carbonio grafite difficile da convertire.

La "cold gas efficiency" (CGE) è uno dei parametri più utilizzati nella gassificazione e misura la frazione di energia trasferita dallo stato solido (biomassa alimentata) al vettore gassoso (syngas pulito e secco), è definita come:

$$(31) \quad CGE = \frac{\text{LHV of clean gas} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Flow of clean gas} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}{\text{LHV of feedstock} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Feeding rate} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}$$

Analogamente, la “cold liquid efficiency” (CLE) è il parametro che misura la frazione di energia convertita in liquido:

$$(32) \quad CLE = \frac{\text{LHV of condensed organic volatiles} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Flow of condensed organic volatiles} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}{\text{LHV of feedstock} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Feeding rate} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}$$

Per il LHV dei composti organici volatili condensati è stato usato il valore di 20,2 MJ/kg riportato per la parte anidra del bio-olio ottenuto dalla pirolisi dell'eucalipto⁷⁰.

Quando il vapore viene introdotto ad alta temperature, la sua entalpia può drasticamente cambiare gli equilibri chimici verso alte concentrazione di H₂.

Ai fini del raggiungimento di un buon bilancio energetico e di una potenziale valutazione economica, è opportuno considerare l'energia necessaria per produrre il vapore. Limitando la discussione ai rendimenti termodinamici, possiamo definire dei CGE e CLE netti come:

$$(33) \quad \text{net } CGE = \frac{\text{LHV of clean gas} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Flow of clean gas} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}{\text{LHV of feedstock} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Feeding rate} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] + \Delta \text{ entahlpy water to steam} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{h}} \right]}$$

$$(34) \quad \text{net } CLE = \frac{\text{LHV of condensed organic volatiles} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Flow of condensed organic volatiles} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]}{\text{LHV of feedstock} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] * \text{Feeding rate} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] + \Delta \text{ entahlpy water to steam} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{h}} \right]}$$

Le efficienze ottenute con i valori netti corrispondenti sono riportate nella Figura 10.

La gassificazione del TE e del TS è caratterizzata da CGE superiori a quelle del WE.

L'uso di ossigeno puro porta a un aumento del CGE rispetto alla gassificazione con aria. Lo stesso effetto è stato osservato con l'aggiunta di vapore (ad esempio TS1 vs TS2) ma un suo eccesso incide negativamente su questa performance (WE2 vs WE3; TE2 vs TE3).

Come nel caso del vapore, l'utilizzo dell'ossigeno ha un costo che sarà fondamentale valutare, almeno sotto il profilo energetico. Con le attuali tecnologie si stima in 0.79 MJ/kgO₂ il fabbisogno energetico per la produzione di ossigeno puro⁷¹. Quando tale valore è inserito in un'equazione analoga all'eq.18, le CGE si riducono di 0.007- 0.011, un'incidenza percentualmente bassa.

In Tabella 3 sono riportate la resa delle molecole incondensabili, la resa di syngas pulito, la densità calcolata e il LHV.

La potenza termica dell'impianto è stata calcolata combinando il LHV e la produzione oraria di syngas.

Il potere calorifico inferiore LHV raggiunge il valore di 11,1 MJ/m³ utilizzando il TE e ossigeno (TE2). A tali condizioni anche la potenza termica potenziale del gassificatore raggiunge il valore massimo di 75,7 kW.

L'uso del legno torrefatto porta ad un incremento del 44% della potenza dell'impianto rispetto all'uso del legno d'origine (EW2, EW3 vs TE2, TE3).

Il cambio di ossidante dall'aria all'O₂ comporta un incremento di potenza fino al 67% (TS4, TS5 vs TS1, TS2, TS3).

L'aggiunta del vapore porta, apparentemente, a un aumento di potenza (TS2 vs TS1) di 2,9 kW ma va considerato che per produrre 2,5 kg/ h di vapore a 160°C è necessario fornire 1,5 kW di potenza termica esterna.

La CLE è proporzionale al contenuto di tar e presenta valori più elevati nei test di gassificazione con il WE. Questo parametro è importante quando il processo viene utilizzato per produrre bio-olio. La gassificazione updraft è spesso indicata come più problematica, rispetto agli altri processi termici, a causa dell'elevato contenuto di tar nel gas di sintesi. Tale classificazione ha valore quando il syngas è considerato l'unico prodotto di valore mentre i tar sono trattati come rifiuti. Tuttavia, recenti progressi nell'upgrading del bio-olio portano a considerare questa corrente liquida come un prodotto che può essere sfruttato per produrre biocarburanti liquidi o sostanze chimiche di valore⁷².

L'efficienza di conversione termica complessiva dell'impianto è stata ottenuta sommando la CGE e la CLE. I valori più bassi sono stati trovati nel caso di gassificazione con aria dell'abete rosso torrefatto (0.63 per TS1), per tale biomassa la massima efficienza è stata raggiunta utilizzando l'ossigeno (0.92 in TS5). I valori netti dell'efficienza sono stati inferiori del 2.2% e del 4.7% utilizzando 0.2 kg o 0.4 kg di vapore per kg di materia alimentata (TE1 e WE3).

L'utilizzo del vapore come agente di cogassificazione è necessario per evitare i punti caldi nel reattore senza inficiare il rapporto di alimentazione e per controllare il profilo termico lungo il reattore. **L'aggiunta di vapore ha effetti positivi sulla composizione del syngas infatti il rapporto molare H₂/CO aumenta da 0,43 a 1.17 con l'aggiunta di 0.27 kg di vapore per kg di**

biomassa (TS1 vs TS2). Questo rapporto è di fondamentale importanza nella sintesi di Fischer-Tropsch e il syngas è sottoposto a processi catalitici per aumentare il contenuto di H₂.

La gassificazione del TS mostra i migliori risultati in termini di H₂/CO raggiungendo il valore di 1.25 (TS3), mentre per il WE e il TE questo rapporto non raggiunge il valore di 1 in nessuna delle condizioni di processo considerate.

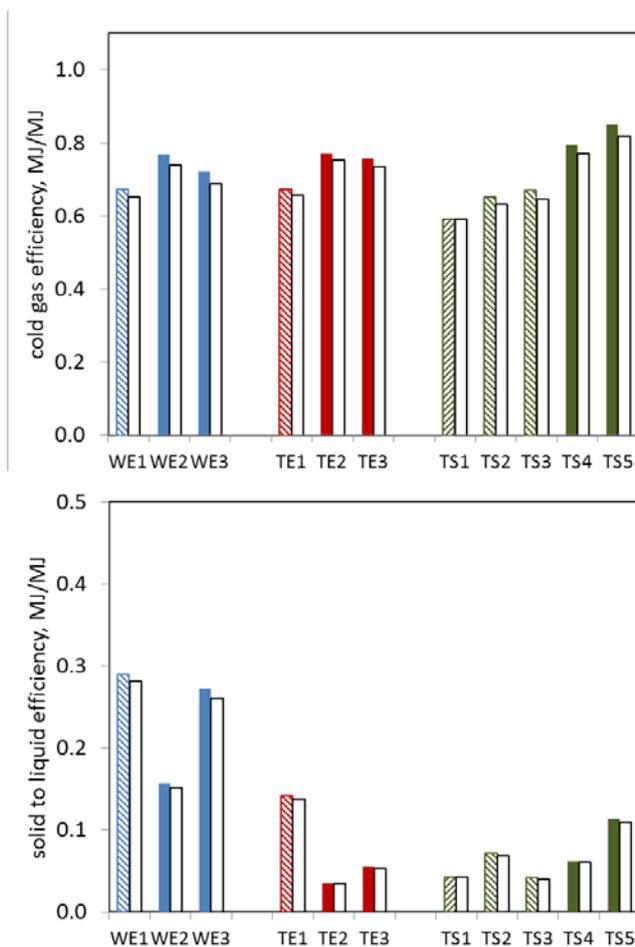


Figura 10: Efficienza di conversione energetica nella gassificazione. A) Cold Gas Efficiency; B) Cold Liquid Efficiency.

3.3 GASSIFICAZIONE DEL RESIDUO IDROLITICO DI LIGNINA

Le prove sono state condotte utilizzando, come biomassa, residui ligninici ottenuti dalla produzione di etanolo di seconda generazione. Se l'obiettivo posto dalla Comunità Europea del 10% di biocarburanti sarà raggiunto entro il 2020, si prevede che tale tipologia di residuo, relativamente

nuovo, sarà prodotto in grande quantità dalle bioraffinerie. Considerando in prima approssimazione che da 3 kg di biomassa si possono ottenere circa 1 kg di etanolo e 1 kg di residuo, saranno disponibili circa 22 - 60 Mt/anno di tale residuo nell'Unione Europea partendo da biomasse residuali o colture energetiche. Pertanto l'utilizzo ottimale dell'eccesso di lignina sarà un fattore chiave per la sostenibilità economica e ambientale della bioraffineria perché potrà assicurare un introito aggiuntivo ed evitare forti costi di smaltimento⁷³.

3.3.1 Caratterizzazione

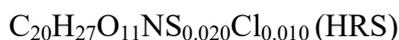
I residui ricchi di lignina sono costituiti da una raccolta di residui provenienti da bioconversioni (idrolisi enzimatica e fermentazione) effettuate a diverse scale, da 0.01 a 3m³, in diverse condizioni di processo.

Oltre alla composizione iniziale della paglia e delle canne, altri parametri hanno effetto sulla composizione dei residui, tra cui: la severità del pretrattamento di steam explosion, la resa di saccarificazione, i parametri operativi per la fermentazione etanolica e la separazione della lignina. In Tabella 4 sono riportate le composizioni e le principali caratteristiche di questi combustibili. Con HRS è indicato il residuo di fermentazione ottenuto dalla paglia, con HRC quello dalla canna. La lignina rappresenta circa la metà della massa, mentre il contenuto di carboidrati, in particolare, la cellulosa, anche se sembra essere relativamente elevata per un residuo di idrolisi, è tuttavia in linea con i rendimenti ottenuti nei processi di bioconversione non ottimizzati. Infatti, l'idrolisi completa dei carboidrati può essere ottenuta soltanto con pretrattamenti della biomassa molto severi, un alto carico di enzimi e una sospensione diluita di fibre. Tali condizioni sono lontane da quelle utilizzate nelle attuali operazioni di bioraffineria a causa della necessità di preservare le componenti termolabili e dei vincoli economici.

Al netto del contenuto di ceneri, sia HRS che HRC hanno un potere calorifico superiore HHV maggiore di quello della biomassa media dovuto all'elevato contenuto di lignina⁷⁴.

Il contenuto di metalli è coerente con la composizione originale della biomassa di tipo erbaceo, mentre l'alto contenuto di alluminio è un residuo del flocculante inorganico a volte utilizzato per accelerare la sedimentazione della lignina e per rendere più facile la fase di filtrazione⁷⁵. Il contenuto relativamente alto di azoto è coerente con l'adsorbimento selettivo degli enzimi nella lignina⁷⁶.

In termini generali, dovrebbe essere possibile confrontare il contenuto di C, H, O, calcolati dalla composizione biochimica, con la composizione ottenuta da un elementare analizzatore. Tuttavia, mentre le formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ e $(C_5H_8O_4)_n$ ben descrivono gli esosani e i pentosani, non c'è una formula molecolare semplice per rappresentare la lignina, anche se è ben noto che la sua unità di base è il fenilpropano variamente funzionalizzato con gruppi ossigenati⁷⁷. Per tale residuo sono state determinate le seguenti formule rappresentative dall'analisi elementare:



e



Per il calcolo della quantità di aria stechiometrica necessaria alla completa ossidazione, è stata considerata la conversione della materia prima a CO_2 , H_2O , NO_2 , SO_2 e Cl_2O .

Nel caso di materie prime ad alto contenuto di microelementi, deve essere tenuta in considerazione la corrispondente quantità di ossigeno consumata per formare gli ossidi. Il silicio che rappresenta una buona percentuale nelle ceneri di queste biomasse di solito è presente nelle piante come ossido SiO_2 e il suo contributo alla massa dopo la combustione non cambia, mentre la maggior parte dei microelementi sono presenti nella forma di sali organici, ad esempio come ossalato, malonato, di conseguenza vengono ossidati a Sali inorganici. Considerando solo il contenuto di C e H, la quantità di aria richiesta è pari a 6.13 e 6.26 kg per kg di HRS e HRC, mentre, se si considera anche la formazione degli ossidi metallici (ad eccezione del Si), la quantità di aria aumenta a 6,19 e 6,29 kg, rispettivamente.

Le particelle solide che sedimentano dai brodi di fermentazione sono molto sottili; in seguito alla filtrazione e pressatura esse formano una torta di consistenza paragonabile ai pellet secchi, che può essere caricata con le coclee. Una volta essiccati, i due lotti di residuo sono stati filtrati ed esaminati per ottenere la distribuzione dimensionale (Figura 11). Nella movimentazione della materia prima, è stata notata una discontinuità tra le particelle più grandi, in cui è stata mantenuta la coesione tra le particelle, e la parte dei fini staccatisi dai pezzi grandi che, molto facilmente, diventavano polveri in sospensione. Vagliando delicatamente l'intera massa con un setaccio di 300 μ m di diametro e con fori di 1.7 mm, le particelle sottili sono state quantificate allo 0.5-0.7% della massa.

Le dimensioni delle particelle medie per HRS e HRC sono di 15.5 e del 12.8 mm, mentre le dimensioni medie delle particelle, ponderate con la loro massa, sono 23.6 e 19.5 mm, rispettivamente.

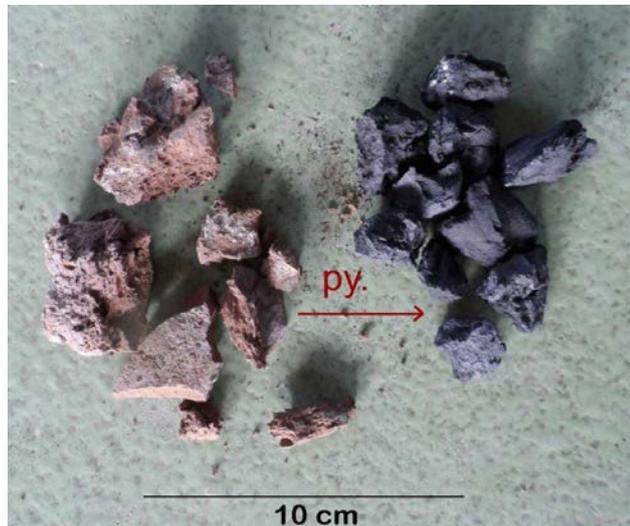
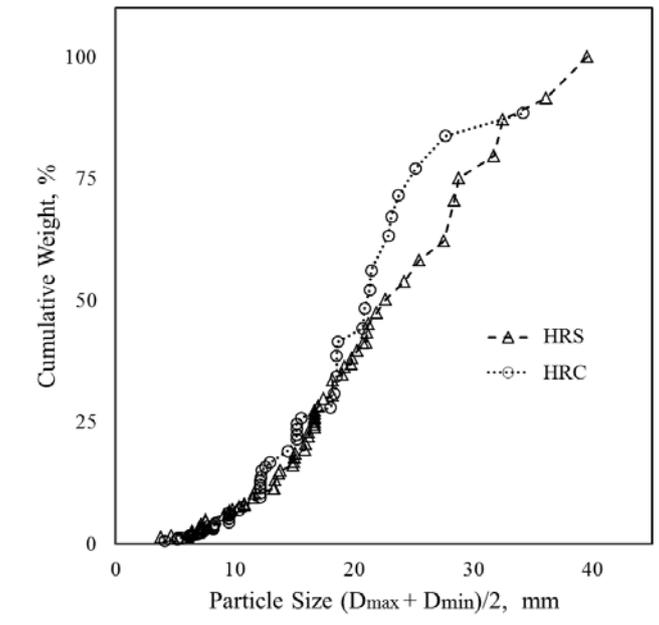


Figura 11: Distribuzione granulometrica dei residui di lignina e foto prima e dopo pirolisi a 900°C.

Tabella 4: Proprietà e composizione del residuo idrolitico di lignina, su base secca

	HRS	sd	HRC	sd	metodo
Bulk density, kg/m ³	382		378		ASTM E873
Densità di particella, kg/m ³	710		707		Vol. displacement (in house)
HHV MJ/kg	18.5	0.1	19.5	0.2	ISO 1928
LHV MJ/kg	17.9	0.1	18.5	0.3	(a)
Umidità, %	6.8		7		(b)
Carbonio fisso, %	21.6	0.4	24.6	0.4	ASTM D 3172
Sostanza volatile, %	64.7	0.4	68.7	0.4	ASTM D 3175
Ceneri, %	13.73	0.02	6.77	0.02	ASTM D 1102 (600°C)
Esosani %	33.5	0.8	38.1	0.9	NREL/TP-510-42623
Pentosani %	4.1	0.5	3.4	0.6	NREL/TP-510-42623
Lignina (Klason)%	45.1	0.7	49.9	0.9	TAPPI 13M-54
Lignina (Klason) ac sol. %	2.2	0.2	2.7	0.3	TAPPI T250
C %	48.0	0.1	50.5	0.3	UNI EN 15104
H %	5.45	0.1	5.83	0.14	UNI EN 15104
N %	2.7	0.2	0.69	0.01	UNI EN 15104
O %	34.9	0.3	37.8	0.3	(c)
Cl %	0.075	0.005	0.041	0.005	UNI EN 15289
S %	0.14	0.01	0.077	0.005	UNI EN 15289
Si, %	3.32	0.01	1.06	0.01	CEN/TC 343
Al (ppm)	13500	600	4900	300	CEN/TC 343
Fe (ppm)	9000	500	4100	300	CEN/TC 343
Ca (ppm)	9000	200	9200	200	CEN/TC 343
K (ppm)	6300	100	10500	200	CEN/TC 343
Mg (ppm)	1900	100	1200	100	CEN/TC 343
Na (ppm)	1350	60	700	60	CEN/TC 343
P (ppm)	1350	9	1500	50	CEN/TC 343
Ti (ppm)	780	30	280	20	CEN/TC 343
Ni (ppm)	390	30	54	10	CEN/TC 345
Cr (ppm)	230	10	220	10	CEN/TC 345
Mn (ppm)	150	10	70	10	CEN/TC 345
Zn (ppm)	76.8	0.2	69	5	CEN/TC 345
Pb (ppm)	34	1	53	2	CEN/TC 345
V (ppm)	24	2	30	2	CEN/TC 345
Cu (ppm)	22.6	0.7	78	5	CEN/TC 345
Mo (ppm)	8.6	0.1	9.6	0.1	CEN/TC 345
Co (ppm)	6.2	0.3	8	1	CEN/TC 345
Cd (ppm)	<4.70		<4.7		CEN/TC 345
H/C, mol/mol	1.36		1.38		
O/C, mol/mol	0.54		0.56		
H ₂ O per ossidazione, kg/kg	1.047		1.09		
O ₂ per combustione, kg/kg	1.42		1.45		
Air per combustione, kg/kg	6.19		6.29		

(a) Calcolato da HHV sulla base del contenuto di H. (b) Come arrivato e gassificato. Gli altri dati in tabella sono su base secca (c) Calcolato per differenza: 100%-(SiO₂+metalli+C,H,N,S,Cl).

3.3.2 Analisi termogravimetrica

La gassificazione è il risultato di una serie di reazioni che avvengono all'interfaccia solido-gas e in fase gassosa. I trasferimenti di massa e di calore giocano ruoli importanti che dipendono da diversi fattori tra cui la dimensione delle particelle, la temperatura e la pressione. A basse temperature, la cinetica dipende dalla reattività intrinseca del solido e dalla concentrazione dei reagenti gassosi. Ad alta temperatura, la reattività del solido aumenta esponenzialmente a causa della dipendenza della costante cinetica di Arrhenius e il trasferimento di massa diventa lo stadio limitante. La conoscenza dei parametri cinetici è fondamentale per comprendere il comportamento del sistema e per progettare il gassificatore.

In questo lavoro abbiamo confrontato la reattività delle due lignine e valutato l'effetto dell'aumento della concentrazione di ossidante nel gassificatore updraft. L'apparecchiatura è in grado di operare fino a 900-1000°C, con una velocità di riscaldamento ed atmosfera controllate, per simulare la composizione del gas e il profilo termico all'interno del gassificatore. L'effetto del trasferimento di massa è stato minimizzato in quanto, nelle prove, sono stati utilizzati pochi milligrammi di solido fine.

Durante la gassificazione ossigeno-vapore, avvengono reazioni di pirolisi e di combustione/gassificazione con O₂, CO₂ ed H₂O, il cui ruolo nella conversione del solido dipende dalla temperatura e dalla geometria del gassificatore.

La temperatura del freeboard in un gassificatore updraft è di 150°C - 300°C, sufficiente per essiccare rapidamente la biomassa alimentata e iniziare la pirolisi, mentre la temperatura relativamente bassa e la bassa concentrazione di O₂ rendono le altre reazioni chimiche poco rilevanti ai fini della conversione. In un gassificatore updraft, la biomassa si sposta dalla zona fredda, dove viene introdotta, verso zone più calde in cui il char reagisce con l'ossigeno secondo le reazioni più esotermiche. Nelle zone più basse del reattore, la temperatura è abbastanza elevata da favorire le reazioni di gassificazione endotermiche del char con la CO₂ ed il vapor d'acqua e quelle di cracking e reforming del tar.

L'insieme delle reazioni eterogenee e omogenee che avvengono durante un processo di gassificazione è riportato nel primo capitolo.

Il sistema non raggiunge l'equilibrio termodinamico perché il tempo medio di permanenza del gas è breve, in genere tra 2-10 s. Inoltre, gli effetti catalitici dei minerali presenti nel feedstock possono aumentare la velocità di conversione e la composizione del gas.

È possibile studiare le reazioni eterogenee 1 - 4 e 12 (cap. 1) effettuando esperimenti TGA in atmosfera controllata. La velocità di riscaldamento da utilizzare negli esperimenti TGA è stata calcolata dal profilo termico medio misurato nel reattore updraft e dal tempo di residenza delle particella di biomassa. In Figura 12 sono riportati il grado di conversione dei residui e la velocità di conversione specifica in atmosfere di N₂, aria, ossigeno, come precedentemente definiti dalle relazioni (21) e (22). In Tabella 5 sono riportati alcuni dati di conversione rispetto alla temperatura per meglio evidenziare le differenze tra HRC e HRS.

I test in N₂ riproducono le reazioni di pirolisi che avvengono nel gassificatore. La massa reattiva si dimezza a temperature relativamente basse, 330°C e 334°C per HRC e HRS rispettivamente (Tabella 5), ed è ridotta a circa il 20% a 900°C in accordo con i dati ottenuti seguendo il protocollo per la proximate analysis (Figure 12a e 12b).

La perdita di massa segue il tipico schema riportato per le biomasse lignocellulosiche con picchi di velocità di conversione a bassa temperatura 150°C - 200°C (Figura 12c) corrispondenti alla decomposizione dell'emicellulosa, seguiti dalla decomposizione della cellulosa corrispondente ai picchi nell'intervallo 300°C - 320°C, mentre la lignina si decompone con una velocità costante da 350°C a 900°C.

Dal confronto dei termogrammi di HRC e HRS appaiono evidenti alcune differenze, in particolare la presenza di due picchi di perdita di massa a 190°C e 324°C nel primo, e di un solo picco a 340°C nel secondo.

Il maggior contenuto di emicellulosa nel HRC può spiegare la presenza del picco nella velocità di perdita di massa a bassa temperatura, mentre il contenuto maggiore di cellulosa residua spiega il secondo picco⁷⁸. I dati della Tabella 5 mostrano che, a bassa temperatura, si ha la conversione del 10% di HRC ad una temperatura di circa 40°C inferiore rispetto a HRS (200°C vs 240°C) indipendentemente dal tipo di atmosfera. A 250°C, l'ulteriore contributo di ossidazione alla perdita di massa comincia ad essere evidente e si ha la conversione del 20% con 15°C (HRC) e 30°C (HRS) in meno rispetto al caso con N₂. A 300°C, è evidente la velocità di conversione più elevata in O₂ rispetto all'aria (Figura 12c).

Secondo il modello della legge di potenza:

$$(35) \quad r_{combustione} = k(T)pO_2^n$$

L'ordine di reazione apparente n così calcolato risulta di 0.1 per HRS e 0.2 per HRC. A 350 ° C il grado di conversione di HRS è superiore a quello di HRC, infatti la velocità di conversione

specifica (Figura 12c), a partire da 250°C e ad ogni temperatura, è più alta sia in aria che in ossigeno. Nel complesso, HRC perde una maggiore percentuale di massa a temperatura inferiore nella pirolisi a causa del maggior contenuto di emicellulosa, mentre HRS è più reattivo nei confronti della combustione a causa del maggior contenuto di ceneri^{79,80}. Contrariamente a quanto atteso sulla base della legge di Arrhenius, sopra i 350°C la velocità di pirolisi rimane costante fino a 700°C ($5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Nella zona più fredda di un gassificatore updraft, l'atmosfera non contiene ossigeno libero e la temperatura è troppo bassa per reazioni di ossidazione con vapore o CO₂, le quali avvengono in misura significativa solo al di sopra di 700° C. A quella temperature, il 75% e l'80% della massa reattiva per HRC e HRS è già volatilizzato. Questi dati evidenziano l'importanza delle reazioni che coinvolgono i composti volatili, inclusa la loro condensazione nelle zone più fredde e la possibile ulteriore pirolisi (secondaria) fino a prodotti incondensabili finali. Anche se la maggior parte della biomassa viene devolatilizzata, lo stadio limitante del processo di gassificazione è la conversione del char, essendo quest'ultimo il processo più lento.

Tabella 5: Grado di conversione dei residui in TGA: test in atmosfere di N₂, Aria, O₂

	HRC		HRS		HRC		HRS	
	T, °C		T, °C		X,%		X,%	
			X 10%				200°C	
N₂	201			244	9.9			4
Air	199			238	10.3			4.8
O₂	197			241	10.5			4
			X 20%				250°C	
N₂	280			286	18			11.1
Air	255			271	18.9			12.9
O₂	250			271	20			12.5
			X 50%				300°C	
N₂	330			334	32.8			26.4
Air	316			316	40.2			36.5
O₂	303			309	47.6			40.6
			X 75%				350°C	
N₂	655			585	54.7			58.1
Air	376			362	64.6			69.1
O₂	358			353	71.3			73.3

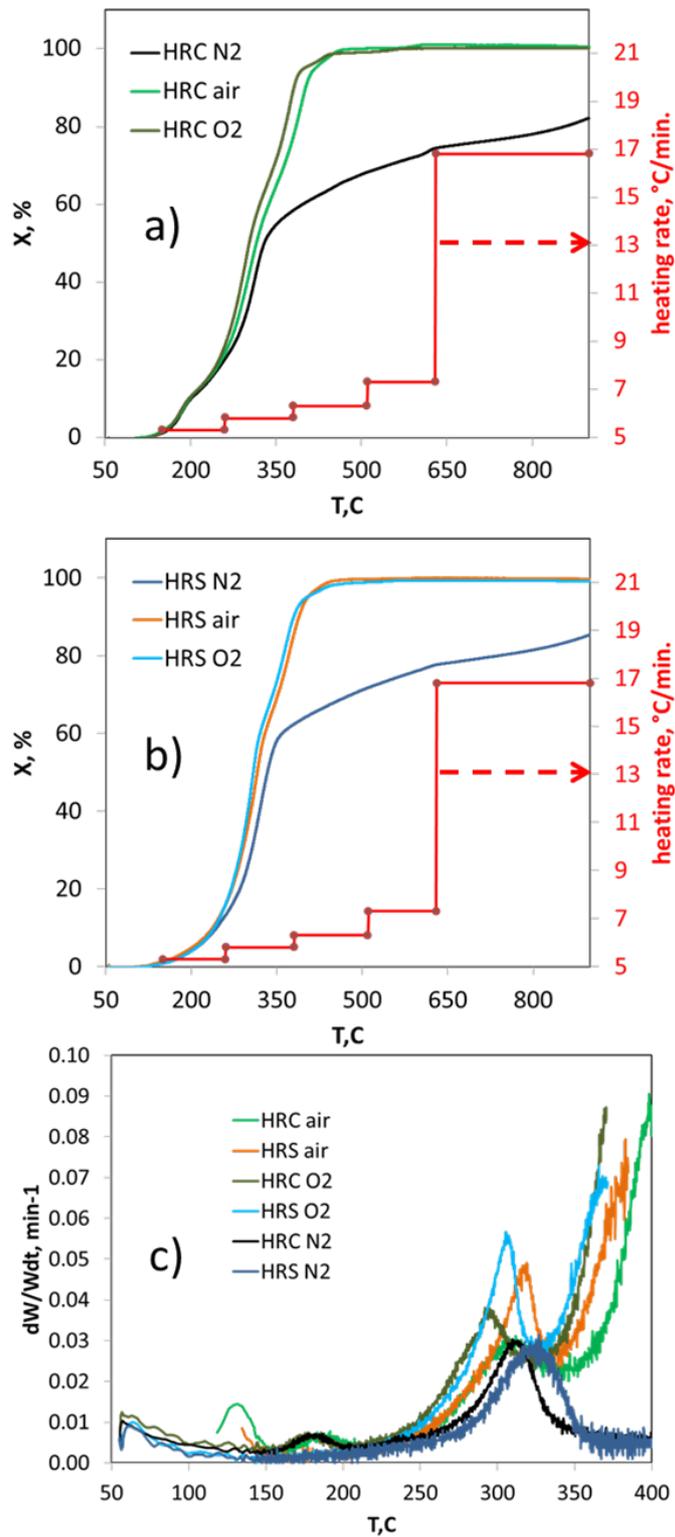


Figura 12: Analisi termogravimetrica dei residui idrolitici in N₂, aria e O₂: a) Grado di conversione di HRC vs Temperatura (a destra la scala per la velocità di riscaldamento in ogni range di temperatura); b) Grado di conversione di HRS vs Temperatura; c) Velocità di conversione specifica.

3.3.3 Test di gassificazione

Il residuo ligninico è stato sottoposto a gassificazione variando i flussi di aria, vapore ed ossigeno. Le condizioni sono state considerate costanti quando il profilo termico all'interno del gassificatore si stabilizzava, fatta eccezione per le fluttuazioni nel freeboard in corrispondenza dei caricamenti della biomassa^{48,81}. Sono state testate dieci condizioni corrispondenti a differenti flussi di aria, ossigeno e vapore. La biomassa è stata caricata mantenendo costante l'altezza del letto reattivo nel gassificatore, che dipende dalla velocità di conversione approssimativamente stimata all'inizio di ogni prova (4.2-4.5 kg ad intervalli di 12 minuti). Alla fine di ogni prova è stata calcolata una velocità media di alimentazione. Nella Tabella 3, sono riportate le condizioni sperimentali e i codici assegnati ad ogni test.

La quantità di ossigeno, sia come molecola libera che come atomo nella molecola dell'acqua, è un fattore chiave nel processo di gassificazione: la sua maggiore disponibilità spinge il processo verso l'ossidazione totale, mentre la sua minore disponibilità verso la pirolisi. Queste condizioni sono descritte dall'equivalence ratio (ER) precedentemente definiti e riportati in Tabella 6.

I profili discussi si riferiscono agli esperimenti eseguiti per il residuo ligninico da canna, tuttavia, risultati simili sono stati ottenuti per il residuo ligninico da paglia.

Tabella 6: Matrice sperimentale e parametri di gassificazione del residuo di lignina

Experiment code	Oxidant	Feeding rate, kg/h	Particle residence time, h	Air, kg/h	O ₂ , kg/h	ER(O), kg/kg	Steam, kg/h	ER(H ₂ O) kg/kg	T, in Bed average, °C	Gas residence time, s
A22/41	Air and Steam	18.8	1.66	26.5		0.22	8.5	0.41	646	3.2
A20/25	Air and Steam	14.7	2.12	19		0.20	4.0	0.25	698	3.4
A22	Air	18.0	1.73	25.5		0.22	0.0	0	763	3.2
O22/30	Oxygen and Steam	17.0	1.83		5.5	0.22	5.5	0.30	660	6.2
O20/25	Oxygen and Steam	17.0	1.83		4.0	0.20	4.5	0.25	682	6.7
O22	Oxygen	17.0	1.83		5.5	0.22		0.0	793	7.0
O18/5	Oxygen and Steam	17.0	1.83		4.5	0.18	1.0	0.05	723	6.6
O18	Oxygen	17.0	1.83		4.5	0.18	0.0	0	743	7.6
O18/25	Oxygen and Steam	17.0	1.83		4.5	0.18	4.5	0.25	724	6.4
O18/13	Oxygen and Steam	17.0	1.83		4.5	0.18	2.5	0.13	722	6.8

Solitamente la gassificazione avviene con l'ER(O₂) nel range 0.2-0.3 al fine di massimizzare le rese di H₂ e CO e minimizzare la produzione di CO₂ e tar. L'utilizzo del vapore come agente di cogassificazione può aumentare la resa di idrogeno, inoltre può migliorare il controllo del processo, evitando il surriscaldamento delle zone dove l'aria, o ossigeno, vengono iniettati. Il vapore è più efficiente se fornito in condizioni di surriscaldamento per evitare un eccessivo raffreddamento del letto e introdurre entalpia per le reazioni endotermiche del gas d'acqua e di steam reforming. Tuttavia, la produzione di vapore comporta complicazioni impiantistiche, a causa delle apparecchiature necessarie (caldaia, suriscaldatore) e per i problemi di corrosione dei tubi e delle valvole.

L'utilizzo del vapore è stato anche associato ad un aumento nella produzione di tar a causa della temperatura media più bassa e del più breve tempo di permanenza del syngas nel reattore.

Nella Tabella 6, sono riportate le temperature medie e i tempi di permanenza delle particelle solide e del gas. In Figura 13 sono riportati i profili termici all'interno del gassificatore misurati dalle termocoppie collocate lungo l'altezza del reattore, a metà distanza fra l'asse verticale e la parete. Per motivi di chiarezza solo le misure e i dati di alcuni test significativi sono riportati in Figura 13a. L'uso di ossigeno puro come agente gassificante causa elevate temperature nella zona più in basso dove l'ossidante brucia il char caldo (test O22). L'aggiunta del vapore (test O18/25) abbassa la temperatura di circa 200°C in questa zona, l'uso dell'aria invece dell'ossigeno riduce ulteriormente la temperatura vicino alla griglia. I massimi di temperatura si trovano a 0,5-0,75 m di altezza con uno spostamento pronunciato dei picchi al centro del letto reattivo e un inferiore gradiente termico utilizzando ossigeno. Maggiori flussi di massa causano maggiore trasferimento di calore dal letto reattivo al freeboard dove la temperatura è più alta quando si usa l'aria. L'analisi del gradiente termico (Figura 13a) mostra che nel reattore vi sono tre zone in cui le reazioni esotermiche prevalgono (in corrispondenza dei picchi delle curve): in prossimità del fondo (0,3 m), nel mezzo (0,75 m utilizzando aria o 1 m con ossigeno), mentre il picco a 1,5 m nella parte superiore del gassificatore è più evidente nel test con aria. In Figura 13b sono riportate le temperature massime misurate nel letto durante le 10 prove.

Ad alti ER(O₂), senza aggiunta di vapore, la temperatura ha raggiunto valori superiori a 1000°C. Per ER(H₂O) > 0.2 le temperature massime nel letto sono al di sotto di 900°C. Inoltre, utilizzando vapore, le temperature massime sono raggiunte non vicino alla griglia, ma nel mezzo del letto reattivo, dove la percentuale in massa di ceneri è inferiore. Questo è un effetto favorevole perché, in questo modo, si evita la fusione delle ceneri e il blocco del reattore.

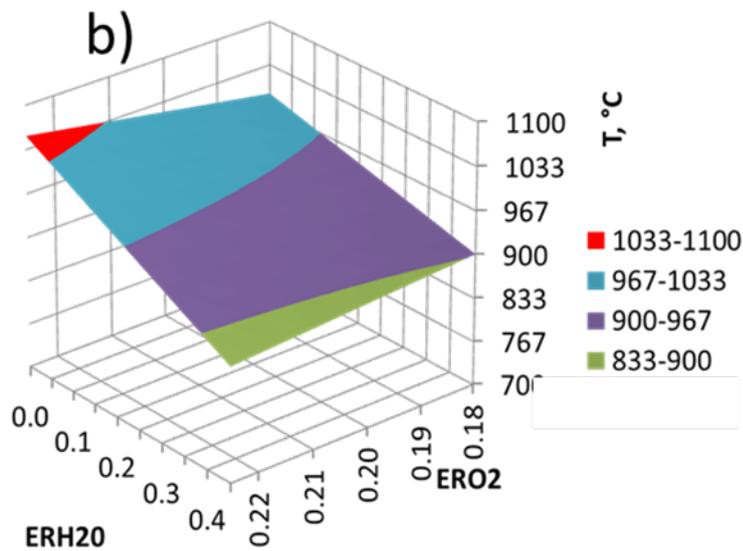
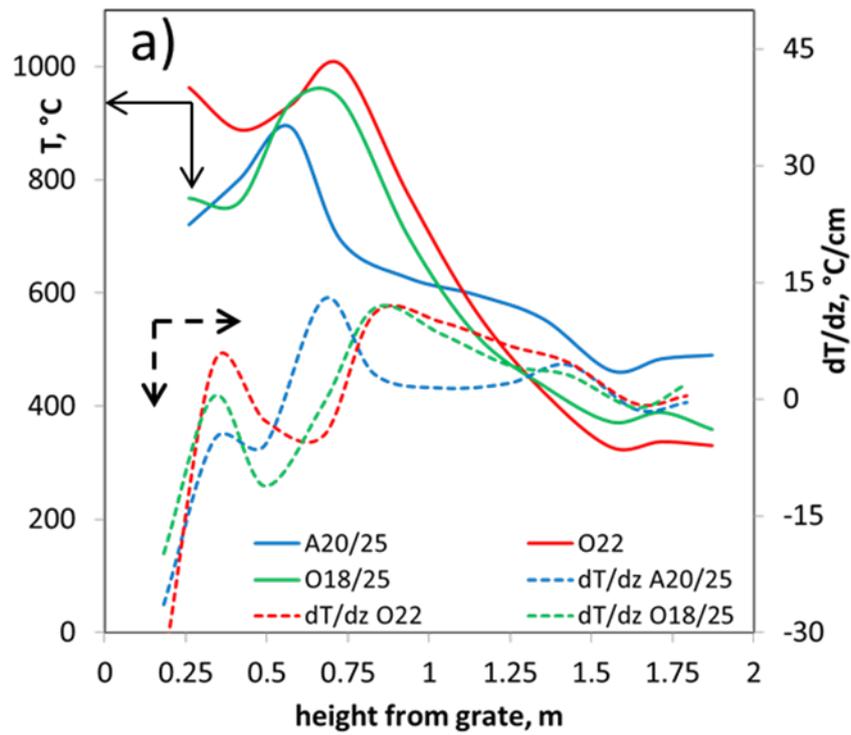


Figura 13: Profilo termico nel gassificatore, a) Temperature misurate nei test selezionati lungo l'asse verticale (Z) ed i corrispondenti gradienti (line tratteggiate, scala a destra), b) Grafico 3D delle temperature massime misurate nel letto durante ognuno dei 10 test.

La Figura 14 mostra la composizione del syngas all'uscita dello scrubber a biodiesel, pulito e secco, in quanto il flusso è stato essiccato su gel di silice prima dell'iniezione nel gascromatografo.

Il syngas ottenuto dalla gassificazione con aria contiene circa il 50% di N₂ e tracce di O₂ (generalmente <0,5%), che diluisce i prodotti e produce un gas con un potere calorifico relativamente basso (Tabella 7).

Tabella 7: Rese di processo e prestazioni dell'impianto nella gassificazione del residuo di lignina.

Experiment code	H ₂ g/kg	CO g/kg	CO ₂ g/kg	CH ₄ g/kg	C ₂ H ₆ g/kg	C ₃ H ₈ g/kg	Syngas ^a m ³ /kg	LHV MJ/m ³	Density kg/m ³	CGE %	net CGE %	CLE %	net CLE %	Plant power ^b kW
A22/41	35	402	629	24	4	4	2.17	4.54	1.06	54	51	20	19	51
A20/25	32	372	657	23	3.0	7.6	2.32	4.00	1.09	51	48	21	20	38
A22	18	578	341	32	4.6	6.6	2.00	5.08	1.10	56	56	19	19	51
O22/30	49	330	868	53	5.7	6.9	1.54	8.13	0.947	69	66	11	10	59
O20/25	45	377	778	39	1.4	12.4	1.40	8.53	0.935	66	63	13	12	56
O22	26	761	366	18	0.5	1.4	1.21	9.82	0.983	65	65	8.9	8.9	56
O18/5	45	550	607	32	1.5	4.4	1.43	8.97	0.905	71	70	11	10	61
O18	31	629	510	40	1.7	7.0	1.19	9.56	0.988	66	66	9.3	9.2	56
O18/25	44	450	709	52	2.6	5.2	1.40	9.22	0.916	71	68	10	9.8	61
O18/13	35	842	187	21	0.4	7.2	1.30	10.92	0.864	78	77	9.6	9.4	67

a) Pulito e secco. b) Come output termico nel syngas pulito

Nella gassificazione con ossigeno si ha un syngas con un LHV che è circa il doppio di quello ottenuto con aria, fino a 11,7 MJ/m³ (test O18/13); in queste condizioni è stato anche raggiunto il più alto valore di potenza dell'impianto (termica) pari a 67 kW.

Per un uso energetico diretto del syngas, come l'alimentazione di un ICE o una turbina, il valore del LHV è più importante della concentrazione relativa delle specie molecolari, mentre, in altre applicazioni è più importante la composizione. Un esempio di questo secondo caso è la sintesi FT in cui il rapporto molare H₂/CO è il parametro chiave.

L'utilizzo del vapore come agente co-gassificante migliora la concentrazione di H₂ a spese di CO: il rapporto H₂/CO passa da 0.46, nel caso di gassificazione con aria (test A22), a 1.2 nella gassificazione con aria e vapore (A22/41 e A20/25).

Nella gassificazione con ossigeno e vapore, l'H₂ nel gas di sintesi ha raggiunto il 38% (prova O23/30) e, in corrispondenza di esso, si ha il più alto rapporto di H₂/CO pari a 2.08.

Con questo syngas sarebbe possibile sintetizzare idrocarburi e alcoli senza la necessità di ulteriore arricchimento con la reazione di WGS.

La composizione del gas e il flusso di massa sono stati usati per calcolare i rendimenti per ciascun componente (g per kg di biomassa secca) e sono riportati nella Tabella 7; la loro correlazione con l'ER (O₂) e ER (H₂O) è evidenziato nei grafici 3D in Figura 15 in cui sono state riportate le curve quadratiche interpolanti i dati sperimentali ($R^2 > 0.8$).

La produzione di H₂ ha raggiunto un massimo per ER (H₂O) 0.30 e ER (O₂) 0.22, con il primo parametro che ha una più forte influenza nell'intervallo esaminato.

I dati mostrano chiaramente che l'eccesso di vapore non aumenta la resa di H₂, al contrario la deprime. A bassi ER, la produzione di CO è elevata, il massimo è raggiunto in corrispondenza di ER(O₂) 0.18 e ER (H₂O) 0.13, mentre il minimo è a 0.22 e 0.30 rispettivamente. Alti valori di ER(O₂) favoriscono la combustione e la produzione di CO₂, tuttavia, anche la reazione di water gas shift contribuisce, infatti il valore massimo di CO₂ si ha un per ER(O₂) di 0.22 e ER (H₂O) di 0.30. Anche in questo caso, l'andamento della curva mostra che un eccesso di vapore ne diminuisce la produzione a causa del suo effetto di raffreddamento del letto e sull'equilibrio termodinamico.

È interessante notare come gli andamenti di CO e CO₂ siano complementari, in accordo con la reazione di water gas shift.

La produzione di idrocarburi incondensabili (metano, etano, propano) mostra un massimo per un valore basso di ER(H₂O), 0.25, mentre la dipendenza da ER(O₂) appare debole.

Anche la produzione di tar mostra una forte correlazione con ER(H₂O) e una debole correlazione con ER(O₂). I grafici che riportano le rese di C_nH_m e dei tar hanno un andamento complementare tra loro, in accordo con le reazioni di cracking termico parziale di tar in idrocarburi incondensabili.

Oltre al predominare del regime chimico, la produzione dei tar può essere correlata alla fluidodinamica del sistema, in particolare al tempo di permanenza.

La Figura 16 mostra la produzione di tar rispetto al tempo medio di permanenza del gas nel letto.

Nei test di gassificazione condotti con aria e vapore come agenti gassificanti, la produzione di tar è molto alta in corrispondenza di un tempo di permanenza breve. Nella gassificazione condotta con ossigeno e vapore, invece, la produzione di tar appare notevolmente più bassa. Tali evidenze confermano la correlazione con il tempo di permanenza ritrovata in letteratura e spiegata con una reazione di ordine zero nella 23) che implica una conversione proporzionale del tar con il tempo⁶⁹.

È stata effettuata un'analisi chimica di dettaglio del tar utilizzando diverse tecniche a seconda del tipo e della quantità delle specie da determinare. Nella Tabella 8 sono riportate le rese per kg di biomassa secca. Gli acidi organici a catena corta le sono molecole più abbondanti, come i composti furanici derivanti dai carboidrati presenti nella biomassa. Le molecole aromatiche ad un solo anello sono praticamente gli unici aromatici presenti, sono prodotte dalla pirolisi della lignina che è esso stesso un polimero aromatico irregolare. I policiclici aromatici (naftalene, azulene, bifenile) sono scarsamente prodotti in quanto la pirolisi avviene per lo più in zone del reattore a temperatura relativamente bassa. Inoltre, in modalità updraft, i tar vengono trascinati dalla zona in cui vengono prodotti verso zone a temperatura più bassa, rallentando così un possibile riarrangiamento molecolare. Non sono state identificate tutte le molecole presenti nel tar, a causa dell'incertezza legata all'assegnazione dei picchi nei cromatogrammi, tuttavia, la formazione di pece suggerisce il verificarsi di reazioni di condensazione con la formazione di specie ad alto peso molecolare⁸².

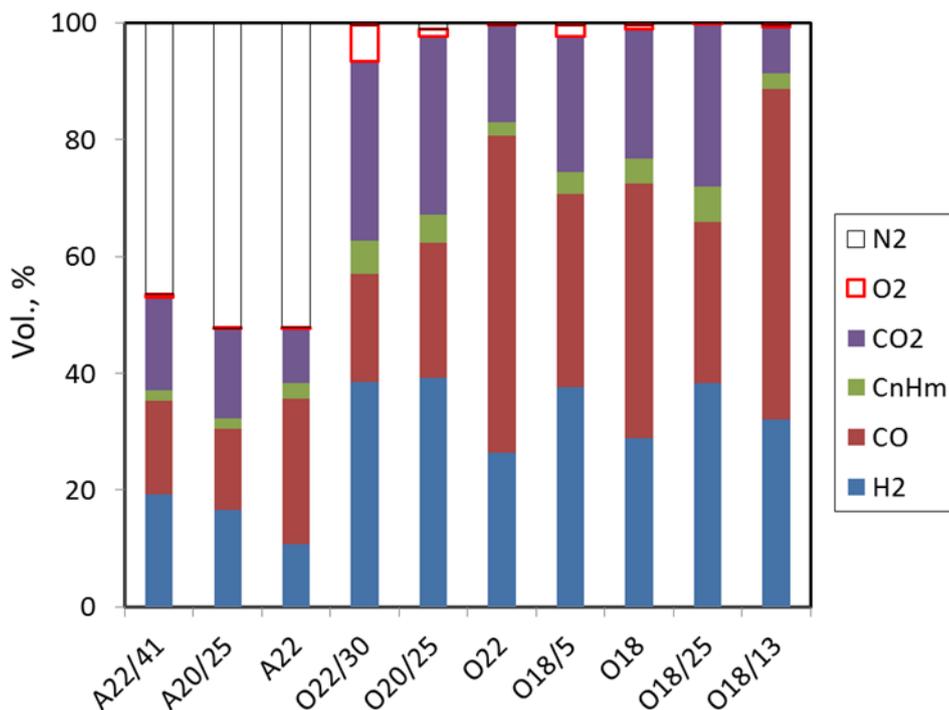


Figura 14: Composizione del syngas pulito (C_nH_m è la somma di CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8).

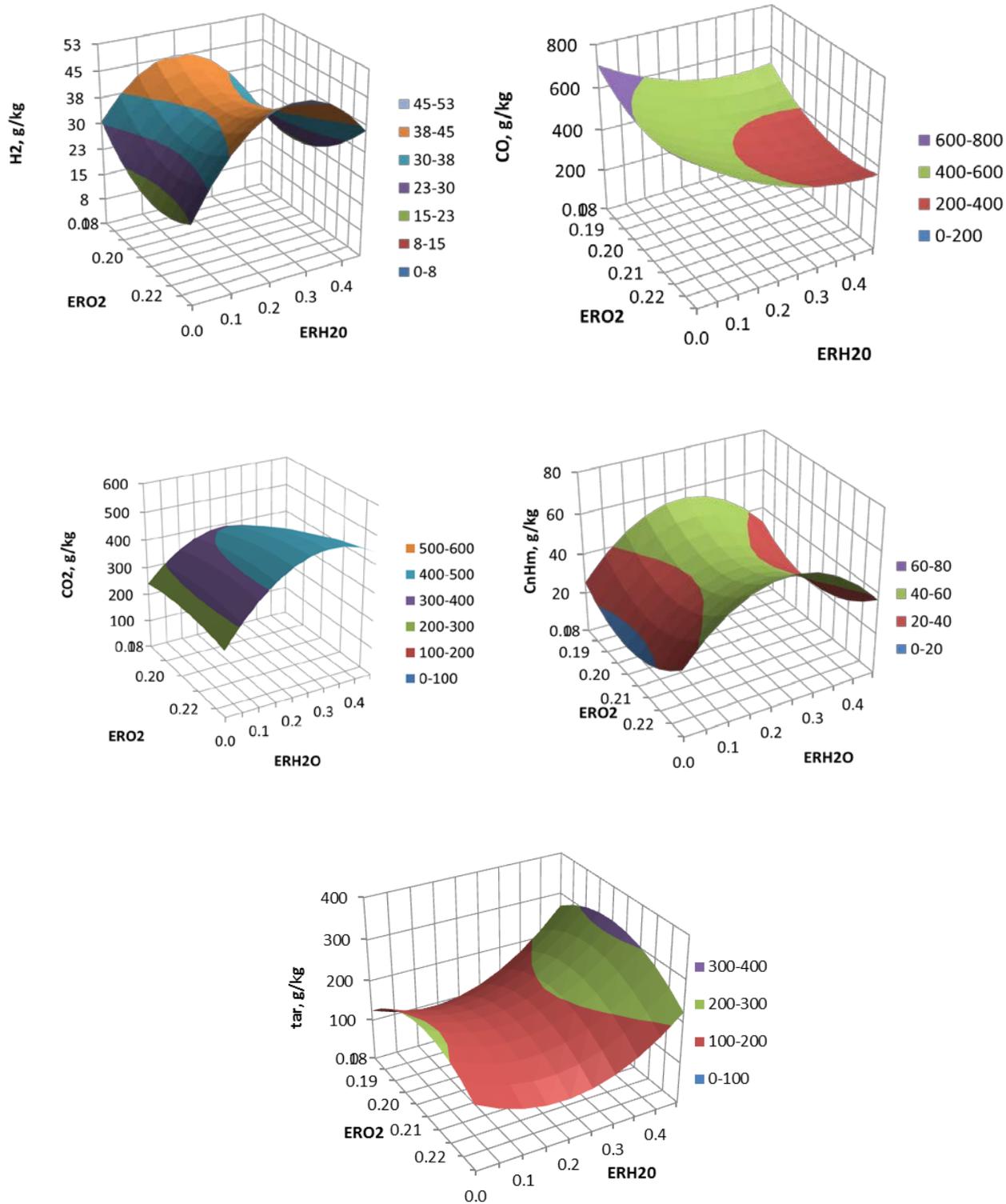


Figura 15: Rese di H₂, CO, CO₂, C_nH_m, tar in funzione dei rapporti di equivalenza ER(O₂) ed ER(H₂O).

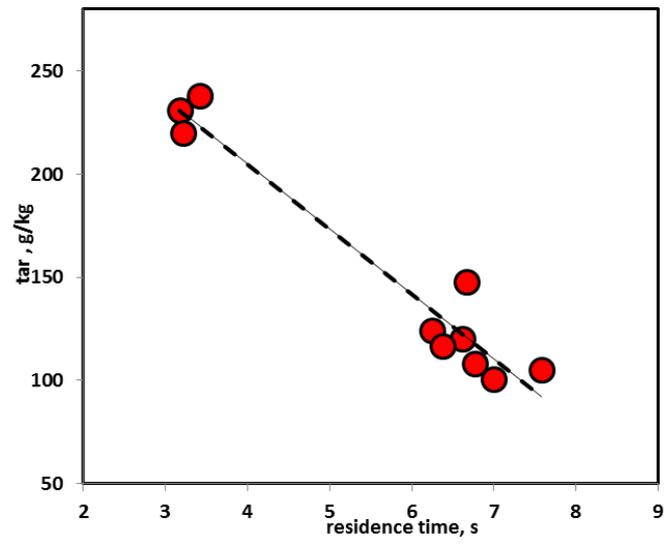


Figura 16: Resa del tar in funzione del tempo di residenza del syngas nel letto per ogni test.

Tabella 8: Analisi chimica del tar

		A22/41	A20/25	A22	O22/30	O20/25	O22	O18/5	O18	O18/25	O18/13
Method	Molecole	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Gravimetric CEN/TS 15439	All	231	238	220	124	148	101	120	105	117	108
ANALYTICAL DETERMINATION											
HPIC	Formic acid	3.9	15.5	43.9	33.1	45.1	12.6	8.6	20.1	28.2	25.8
HPIC	Acetic acid	8.1	13.5	29.4	18.6	23.4	8.7	5.1	10.9	14.7	13.7
HPLC	5HMF	2.7	15.5	16.6	0.0	15.0	14.1	9.2	7.9	11.0	7.9
HPLC	Syringol	0.5	4.4	5.8	0.4	5.8	5.3	4.3	2.0	4.1	3.1
HPLC	Hydroquinone	1.1	5.5	5.5	0.0	4.0	3.6	1.0	1.8	2.4	2.1
HPLC	4-Hydroxybenzaldehyde	1.7	4.2	5.5	0.3	4.0	4.2	0.6	1.4	2.3	0.9
HPLC	Catecol	0.6	2.2	1.7	0.0	1.3	1.2	0.4	0.6	0.8	0.7
HPLC	Furfuryl alcol	0.2	0.9	1.2	0.0	0.6	0.8	0.2	0.4	0.7	0.4
HPLC	2 Furaldehyde	0.0	0.3	0.3	0.0	0.3	0.2	0.0	0.1	0.2	0.1
GC-MS	Phenol	2.8	5.8	5.9	6.3	4.0	4.5	2.7	2.2	5.2	4.0
GC-MS	2-Furanmethanol	0.0	1.6	2.7	3.4	2.7	2.8	1.5	2.1	1.0	2.5
GC-MS	Phenol, 2-methoxy	0.0	4.6	4.1	0.0	5.8	0.0	2.1	1.7	0.0	1.9
GC-MS	Phenol, 2,6-dimethoxy	0.1	1.4	1.9	3.3	2.5	1.8	1.4	1.8	2.6	2.0
GC-MS	Phenol, 4-methyl	0.0	4.4	4.5	0.0	3.4	0.0	1.4	0.1	1.6	0.6
GC-MS	Benzene	2.9	3.4	3.3	1.2	0.3	0.6	0.3	0.5	1.0	0.6
GC-MS	Phenol, 2-methyl	0.0	2.1	2.2	2.4	1.7	1.7	0.0	0.0	1.4	1.6
GC-MS	1,2-Benzenediol	0.0	1.9	1.6	2.6	0.7	1.0	1.0	1.1	1.5	1.2
GC-MS	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	0.0	0.5	0.6	3.0	0.0	1.5	0.8	1.1	1.5	1.3
GC-MS	1,2-Benzenediol, 3-methoxy	0.0	0.4	0.5	2.1	0.7	1.2	1.3	1.2	1.4	1.1
GC-MS	Toluene	2.8	3.2	0.0	0.0	1.6	0.0	0.6	0.5	0.6	0.5
GC-MS	2-Cyclopenten-1-one,	0.0	0.5	1.0	1.2	1.0	0.7	0.5	1.8	1.3	0.9
GC-MS	2-Methoxy-4-vinylphenol	0.0	1.1	0.0	1.3	1.2	0.8	0.5	0.8	0.0	1.1
GC-MS	1,2-Benzenediol, 3-methyl	0.0	0.0	0.3	0.7	0.2	0.5	0.4	0.3	0.5	0.4
GC-MS	2-Methoxy-4-methylphenol	0.0	0.0	0.4	1.0	0.4	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1
GC-MS	2-Cyclopenten-1-one,	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.3	0.2	0.9	0.7	0.3
GC-MS	1,4-Benzenediol	0.0	0.2	0.0	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	0.2
GC-MS	Azulene	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0
GC-MS	Phenol, 3-ethyl	0.0	0.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
GC-MS	Naphthalene, 1-methyl	0.4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
GC-MS	1,2-Benzenediol, 4-methyl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
GC-MS	Biphenylene	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
GC-MS	9H-Fluorene	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
SUM		29.0	93.5	139.2	82.3	126.4	68.5	44.7	61.7	85.1	75.4

Comportamento in transitorio e ottimizzazione

Di seguito si riportano i risultati sperimentali di test effettuati con un flusso fisso di sola aria pari a 29.56 kg/h per HRS e 29.04 per HRC, a cui corrisponde un ER pari a 0.25. Questa sperimentazione è stata tra le prime effettuate per studiare il comportamento del reattore nella fase transitoria di avvio monitorando i cambiamenti di composizione del syngas e del profilo termico.

La velocità di riscaldamento e la concentrazione di ossigeno all'interno del reattore rivestono un ruolo importante durante il processo di gassificazione. La velocità di riscaldamento della biomassa lungo il percorso attraverso la camera di reazione influenza le fasi di essiccazione e pirolisi. Il tempo medio di permanenza e la velocità di discesa media delle particelle sono state calcolate considerando la velocità di alimentazione (quindi il consumo di biomassa), la densità apparente delle particelle e la bulk density, la geometria e il volume di reazione, e rispettivamente sono risultati di 110 min e 1,3 cm/min. Si è assunto in prima approssimazione che le particelle conservassero le stesse dimensioni fino alle zone inferiori così come evidenziato dall'esame delle particelle di char prelevate dal reattore dopo lo shut down. La velocità media del gas è stata calcolata utilizzando la temperatura media, la portata media (di massa, e dalla composizione quella molare) e il grado di vuoto del letto. Assumendo per queste tre variabili rispettivamente i valori tipici di 600°C, 40 kg/h e 0.50 si ottiene una velocità del gas di 0.8 m/s, che corrisponde a un numero di Reynolds di ca 300, quindi a un regime laminare.

La temperatura a regime nel freeboard era di circa 250-350°C e, in corrispondenza dei caricamenti, la temperatura si abbassava a 200°C per poi risalire al valore iniziale entro 5-10 minuti. I profili discussi si riferiscono al tempo medio tra due caricamenti consecutivi e agli esperimenti eseguiti per residuo ligninico da canna con sola aria come agente gassificante ($ER(O_2)$ pari a 0.25), tuttavia, risultati simili sono stati ottenuti per il residuo ligninico da paglia.

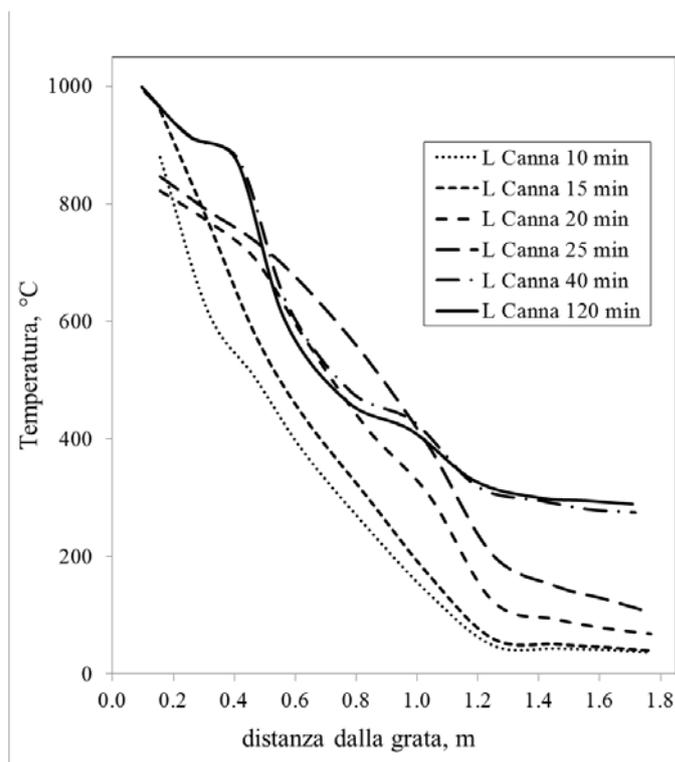


Figura 17: Profilo termico all'interno del gassificatore nella fase di avvio dell'impianto.

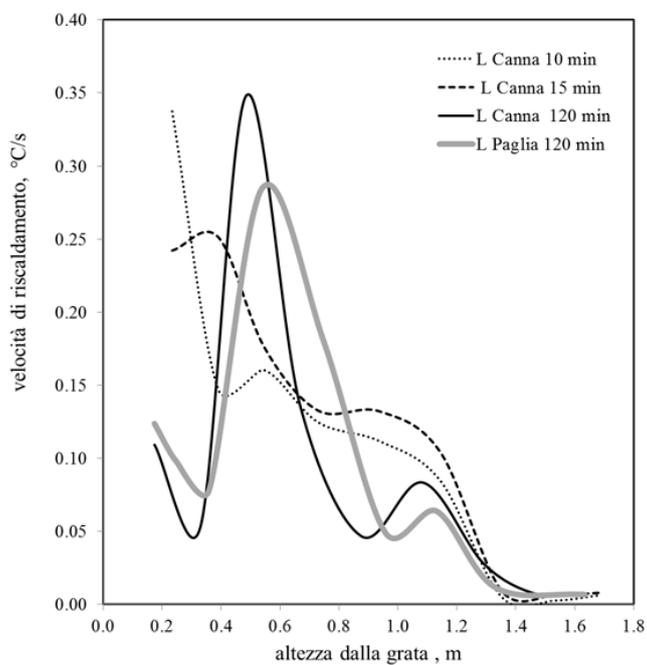


Figura 18: Velocità di riscaldamento delle particelle di residuo ligninico all'interno del gassificatore.

Le Figure 17 e 18 riportano, rispettivamente, i profili termici lungo l'altezza in tempi diversi e la velocità di riscaldamento ottenuta combinando il gradiente della temperatura misurata lungo l'asse (z) verticale e la velocità calcolata della particella lungo la discesa, secondo la relazione:

$$(36) \quad \frac{dT}{dt} [\text{°C/s}] = \frac{dT}{dz} [\text{°C/m}] \times \frac{dz}{dt} [m/s]$$

Dopo 10 minuti dall'inizio del monitoraggio, la temperatura sulla griglia era già alta (~ 900°C) a causa della combustione in questa zona, e il freeboard rimaneva a temperatura ambiente. Dopo 30-40 minuti il profilo termico era stabile e comparabile con quello registrato dopo 120 minuti.

Se il residuo fosse stato costituito da lignina pura, si sarebbe verificato un intasamento già nella zona superiore del gassificatore in quanto la lignina rammollisce e fonde a temperature superiori a 180°C⁸³.

Le microfibre contenute nel residuo costituiscono uno scheletro che evita il crollo strutturale anche nella fase di pirolisi avanzata e alle temperature più elevate. Infatti, dopo l'interruzione delle reazioni ossidative causato dall'immissione di solo azoto al termine degli esperimenti, le particelle di char, prelevate dal fondo del reattore, avevano una dimensione media praticamente uguale a quelle in alimento. Pertanto, la conversione incompleta dei carboidrati nella fase di bioconversione ha un effetto positivo sulla possibilità di utilizzare nei processi termici il residuo che senza l'apporto strutturale delle fibre cellulosiche rammollirebbe intasando il reattore.

Vale la pena evidenziare i collegamenti tra le zone individuate e le reazioni esotermiche o endotermiche prevalenti in esse. Essiccazione, pirolisi, gassificazione e combustione potrebbero prevalere singolarmente, in una particolare zona del gassificatore, a seconda della temperatura e della composizione del gas, tuttavia è evidente che opera un network di reazioni in serie – parallelo. Una semplificazione a cui si ricorre comunemente è quella di considerare il char carbonio puro. Infatti, le composizioni elementari del char, ottenuto dal residuo ligninico da paglia e da canna a 900°C, confermano che l'abbondanza molecolare di carbonio è circa un ordine di grandezza superiore a quella dell'idrogeno (Tabella 9).

Tabella 9: Composizione e potere calorifico dei char dei residui ligninici ottenuti attraverso la metodica ASTM D 3172 (900°C in muffola)

	<i>HRS</i>	<i>sd</i>	<i>HRC</i>	<i>sd</i>
HHV, MJ/kg	18.5	0.1	24.6	0.2
LHV, MJ/kg	18.4	0.1	24.5	0.2
C, %	56.2	0.3	77.1	0.5
H, %	0.41	0.01	0.61	0.03
O, %	4.3	0.4	1.9	0.6
ash	39.1	0.3	20.3	0.2

Quest'approssimazione consente di discutere i dati sperimentali tramite reazioni note in precedenza riportate.

Partendo dalla parte inferiore del gassificatore, l'alta temperatura è dovuta alla completa combustione del char che fornisce la maggior parte dell'entalpia per le reazioni successive.

Il picco pronunciato di velocità di riscaldamento a 0.5 m di altezza può essere attribuito a reazioni di cracking endotermiche della biomassa pirolizzata per produrre H₂ nella zona 0.3 - 0.5 m, mentre la zona tra 0,5-0,9 m può essere associata alla reazione di gas shift (esotermica).

Il picco di velocità di riscaldamento a 1.1 m può essere attribuito alla pirolisi primaria del residuo ligninico nella zona 1,3-1,1 m. Infatti, il contributo esotermico della lignina prevale sull'endotermicità della pirolisi della cellulosa a causa della relativa abbondanza nei feedstock⁸⁴. L'esecuzione dei test in modo autotermico e la composizione della biomassa, percentualmente più ricca di lignina, hanno permesso di evidenziare queste caratteristiche, altrimenti difficilmente rilevabili⁸.

Per quanto riguarda il ruolo dell'acqua, si deve considerare che i residui sono stati alimentati con una quantità limitata di umidità che è vaporizzata immediatamente nel freeboard e non raggiunge le zone a più alta temperatura. La disidratazione molecolare di emicellulosa e cellulosa produce anche acqua a temperatura relativamente bassa (inferiore a 400°C), che è trascinata verso l'alto dalla corrente gassosa principale.

Sebbene il profilo termico misurato appaia stabile dopo 30-40 minuti, la composizione del gas diventa stabile solo dopo 120 minuti quando è completamente esaurita la carica di biomassa iniziale che subisce le transizioni legate allo start up, mentre quella caricata, quando il profilo termico è stabile, subisce le trasformazioni legate alle condizioni di regime (Figura 19a).

Le differenze più evidenti riscontrate tra i due residui sono state la più alta produzione di CO dal residuo ligninico da canna e la maggiore produzione di CO₂ da quello di paglia.

Le diverse composizioni del syngas e dei profili termici possono essere spiegati con il minor contenuto di ceneri e il maggiore LHV del residuo ligninico da canna. In quest'ultimo caso, si raggiungono temperature più elevate all'interno del gassificatore che favoriscono le reazioni endotermiche e, quindi, la produzione del CO e l'aumento del potere calorifico del syngas (Figura 19b).

La produzione d'idrogeno dai due residui è paragonabile in quanto nelle due biomasse e nei char corrispondenti (Tabelle 4 e 9), il rapporto C/H è paragonabile.

Le reazioni di WGS e di water gas, appaiono sfavorite a causa della bassa concentrazione di acqua nel letto del reattore.

Dall'analisi degli andamenti nello stato transitorio, è risultato che la produzione di CO aumenta con il tempo, mentre H₂ diminuisce leggermente.

Si osserva, inoltre, che il metano rimane pressoché costante a circa il 2%.

Tracce di altri idrocarburi leggeri sono state rilevate in analisi GC; dal confronto dei loro segnali con quelli del metano (area dei picchi nel grafico GC) si è stimata una concentrazione inferiore all'1%.

Il rapporto CO₂/CO diventa stabile dopo 60 minuti ed è sempre più alto per il residuo ligninico da paglia rispetto a quello da canna (Figura 19c). La maggiore produzione di CO₂ potrebbe essere legata al maggior contenuto di ceneri.

Alle condizioni stazionarie, il rapporto tra la produzione di CO₂ da residuo ligninico da paglia e residuo ligninico da canna è 1,41, un valore molto vicino al rapporto di metalli nei due residui 1.34 (escluso il contributo di silice inerte). Diversi autori hanno riportato gli effetti dei metalli nella produzione di CO₂ nei processi di gassificazione e l'evidenza sperimentale rilevata è suffragata dalla letteratura⁸⁵.

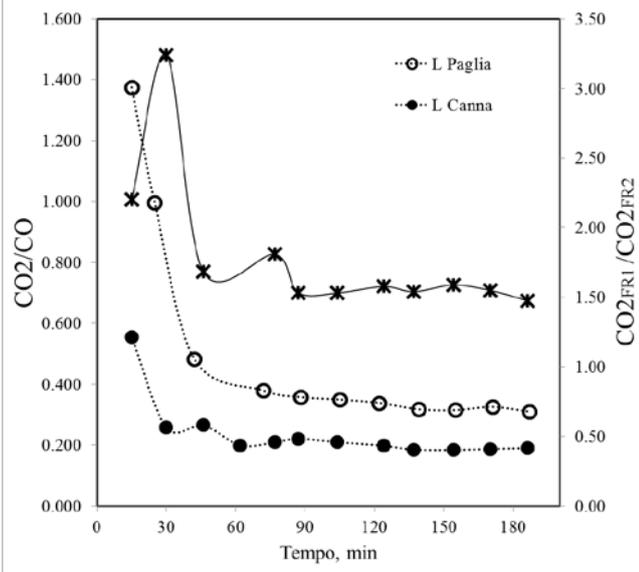
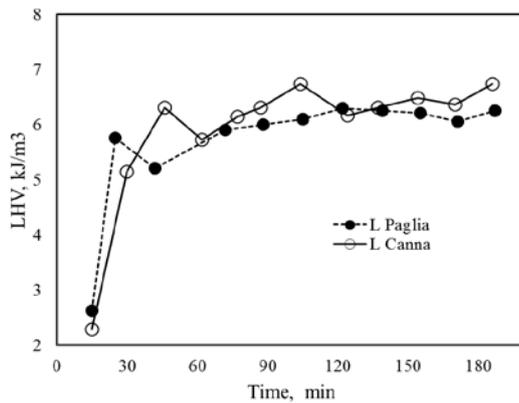
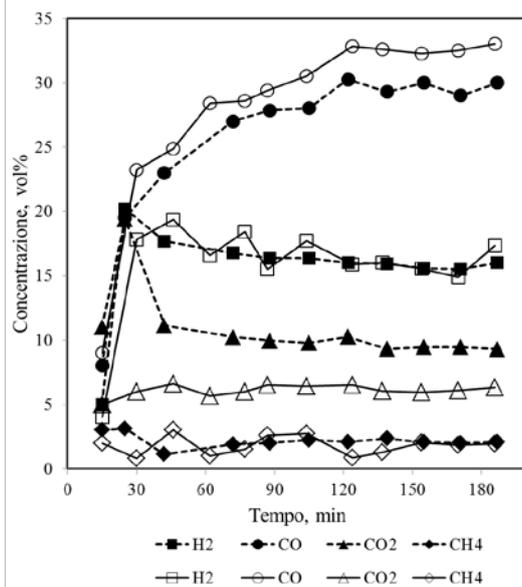


Figura 19: Concentrazione dei gas incondensabili nel syngas prodotto (calcolati su base secca e senza tar) nel corso della gassificazione dei residui ligninici nell'impianto PRAGA (A); Potere calorifico della miscela gassosa (B); Rapporto tra ossidi di carbonio (C).

Come già riportato in letteratura^{13,32}, si osserva una produzione crescente di CO nella prima fase di gassificazione e il raggiungimento di una concentrazione costante solo dopo circa due ore. Con una velocità di alimentazione di 19,6 kg_{DM} allo stato stazionario, gli iniziali 35,9 kg_{DM} di residuo caricato (caso del residuo ligninico da paglia) vengono convertiti in 1,8 ore. Durante questo intervallo di tempo, la pirolisi fornisce un contributo maggiore alla perdita di massa rispetto a quello fornito allo stato stazionario. A regime, si può sostenere che, mentre H₂ e CH₄ sono prodotti già nella fase di pirolisi e la CO₂ dalla combustione, il CO è prodotto principalmente dalla gassificazione del carbone.

In altre parole, char meno reattivo, che produce preferenzialmente CO, si accumula nel sistema durante la prima fase di avvio⁸⁶.

3.3.4 Rese di gassificazione

La CGE e la CLE, come precedentemente definite, insieme ai rispettivi valori netti, ottenuti considerando l'entalpia necessaria per produrre vapore surriscaldato a 160°C da acqua a 20°C, sono riportate in Tabella 7, mentre i loro andamenti con gli ER in Figura 20.

La gassificazione con O₂ comporta valori di CGE superiori a quelli con aria e l'aggiunta di vapore migliora le performance in entrambi i casi, il valore massimo (CGE 78%) è ottenuto in corrispondenza di ER(O₂) 0.18 e ER(H₂O) 0.13.

La CLE mostra un trend complementare con un massimo a ER(O₂) 0.20 e ER (H₂O) 0.45.

Le efficienze nette seguono lo stesso andamento in quanto la produzione di vapore non richiede più del 4% del PCI disponibile nell'alimentazione. In Tabella 7 sono riportati anche i valori della potenza termica dell'impianto, calcolata considerando il potere calorifico e la resa del syngas prodotto.

L'uso della sola aria come mezzo di gassificazione porta a valori più bassi di efficienza e potenza. Con ER(O₂) di 0.25 il processo risulta ottimizzato e in tal caso si ottiene un rendimento del 64% e un rapporto molare H₂/CO di 0.51.

I dati ottenuti mostrano che l'aggiunta di vapore migliora significativamente la resa di H₂ e il rapporto H₂/CO, anche se con un rendimento netto più basso del 5% (A22 vs A22/41).

L'uso di ossigeno migliora le prestazioni dell'impianto, in particolare la CGE. Questo è correlato alla minore produzione di tar e alla perdita di calore più bassa nel flusso di output, essendo minore il flusso gassoso prodotto che è privo di azoto.

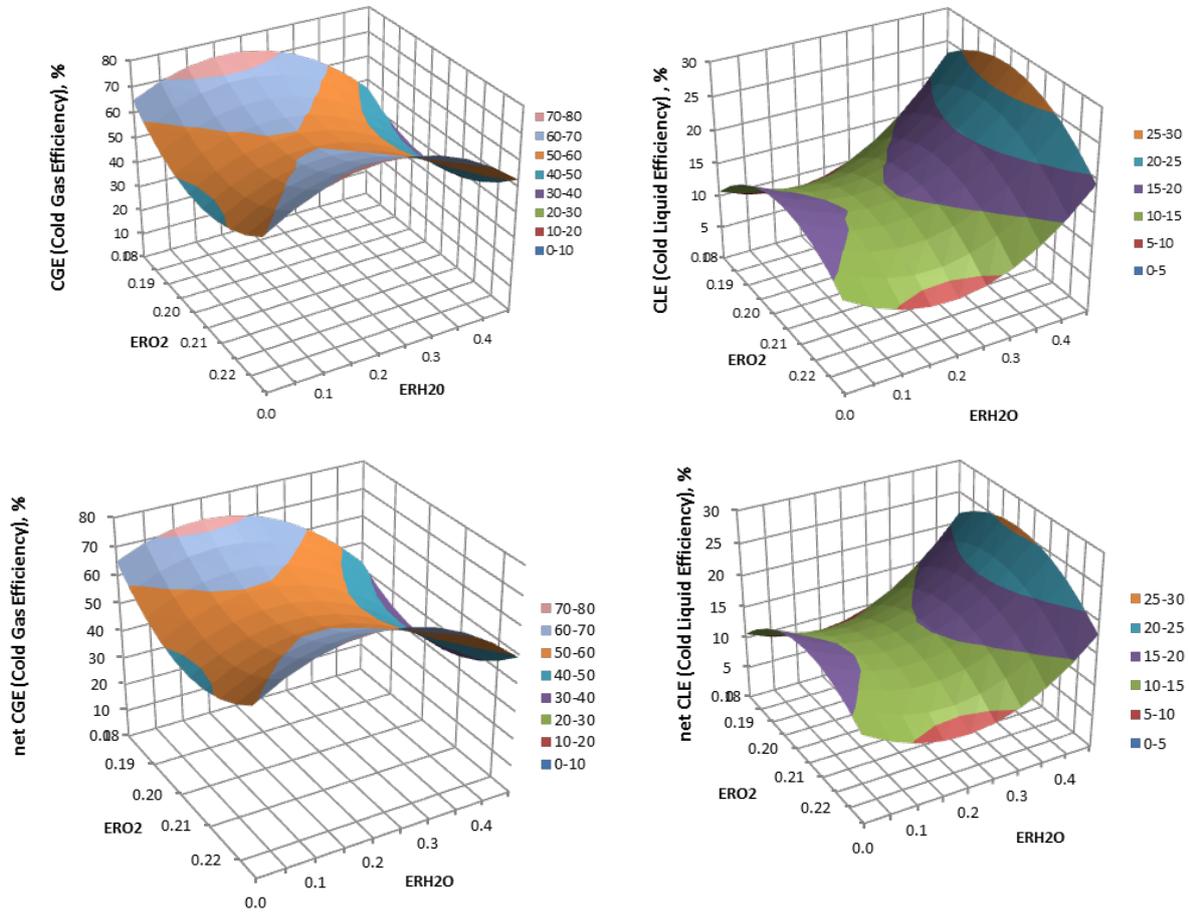


Figura 20: Efficienza energetica di gassificazione in funzione dei rapporti di equivalenza ER(O₂) ER(H₂O).

È stato verificato il bilancio di massa relativo alla fase di gassificazione, definita come segue:

$$(37) \quad \text{Bilancio di massa} = \frac{(\text{flusso di syngas} + \text{ceneri prodotte}) \text{ [kg/h]}}{(\text{residuo solido} + \text{flusso di agente gassificante}) \text{ [kg/h]}}$$

Dove le masse sono quelle misurate da misuratori di portata e dalla bilancia. Nel caso in cui si usa aria, per esempio, il bilancio conseguito è stato del 99,5%.

Il bilancio del carbonio è stato calcolato dalla seguente equazione:

$$(38) \quad \text{Bilancio C} = \frac{(0.429CO + 0.273CO_2 + 0.75CH_4 + 0.45tar) \text{ [kg/h]}}{0.492HRS \text{ [kg/h]}}$$

Il bilancio è stato calcolato entro $\pm 5\%$, dove la variabilità è dovuta alla percentuale di carbonio nella componente condensabile determinata come $45 \pm 15\%$. La deviazione standard relativamente elevata è dovuta al metodo analitico non ottimizzato della soluzione di isopropanolo CEN TS 15439.

I bilanci di massa e di carbonio sono più difficili da ottenere considerando la sezione di lavaggio a causa di varie condensazioni e reazioni non del tutto quantificate. Nel complesso, la sezione di pulizia ha rimosso il 99,96% dei composti organici condensabili e l'acqua che si sono formate nel gassificatore.

3.4 GASSIFICAZIONE DI RESIDUI AGROINDUSTRIALI

L'interesse per i residui agroalimentari è rilevante in virtù sia della disponibilità in termini di massa potenziale che di localizzazione puntuale presso le industrie trasformatrici. Mediamente gli scarti e i sottoprodotti rappresentano circa il 10% in peso della materia prima vegetale lavorata. Gli scarti di origine vegetale si caratterizzano per due aspetti salienti: la forte stagionalità e la variabilità in termini di quantità (si pensi a quelli derivanti dal mercato del fresco) e di qualità (diverso contenuto di umidità, diversa biodegradabilità).

Nelle industrie alimentari maggiori, per esempio la Ferrero Spa, i residui sono utilizzati internamente per produrre energia che alimenta l'intero processo. In molte realtà minori, la trasformazione sul posto non rientra nel focus aziendale e lo smaltimento di questo residuo può rappresentare un costo. In definitiva, in entrambe le situazioni, è disponibile biomassa praticamente a costo zero che può essere utilizzata a fini energetici per produrre energia elettrica o biogas in impianti di piccola e media taglia.

Nella Figura 21, si riportano la disponibilità potenziale energetica delle biomasse residuali dei singoli Paesi europei per tipologia di residuo. In media i residui agroindustriali rappresentano il 12% di questo potenziale⁸⁷. Rispetto alle altre tipologie di residuo, tale potenziale può essere maggiormente sfruttabile a fini energetici.

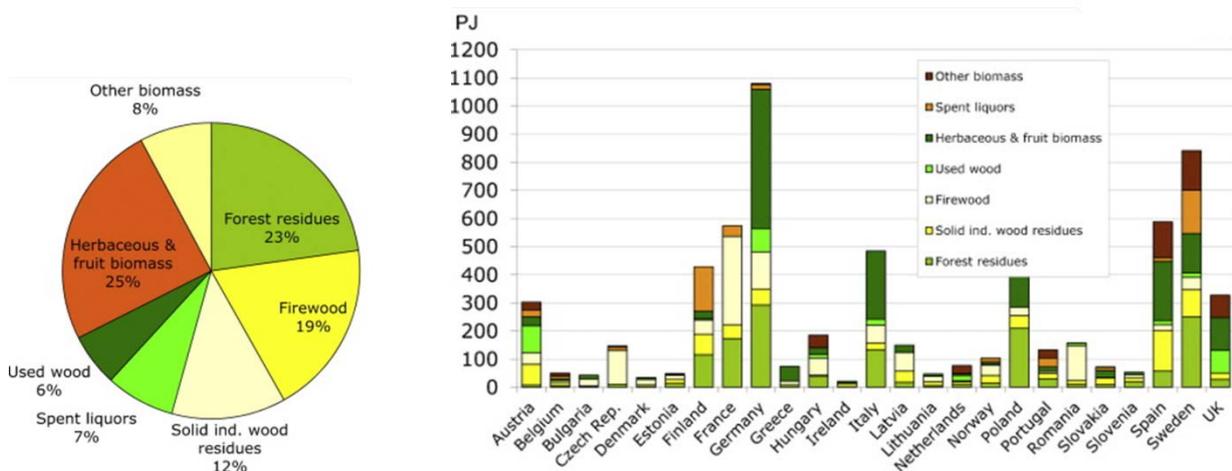


Figura 21: Risorse di biomassa per tipologia in EU-24 e Norvegia.

3.4.1 Caratterizzazione

Le principali informazioni sulla composizione chimica e le proprietà fisiche dei gusci di nocciola e di mandorla sono riassunte nella Tabella 10. Entrambi i materiali rappresentano il residuo della lavorazione a livello industriale e sono stati forniti dopo semplice frantumazione, dalla Ferrero Spa e da un'azienda locale per la produzione di frutta secca.

Dall'esame visivo appare evidente che i gusci di nocciola hanno una granulometria più omogenea rispetto ai gusci di mandorla e conservano la forma iniziale dopo l'operazione di rottura per estrarre il frutto (Figura 22). Le dimensioni medie dei gusci di nocciola sono 1.5 cm di lunghezza, 1.5 cm di larghezza con uno spessore di 1 mm, mentre i residui dei gusci di mandorla mediamente hanno 2.5-3.0 cm di lunghezza, 2 cm di larghezza e 2-3mm di spessore. I gusci di mandorla presentano una bulk density maggiore delle nocciole, 417 kg/m^3 contro 299 kg/m^3 , e ciò può essere spiegato osservando la forma delle particelle che, essendo meno arrotondata, consente un più efficiente riempimento degli spazi. Il maggior contenuto di ossigeno del residuo di mandorla (e corrispondentemente un contenuto di carbonio minore) implicano diversi valori del rapporto stechiometrico aria-combustibile dei due materiali, che risultano rispettivamente 5.75 kg/kg e 6.08 kg/kg . Dal punto di vista della composizione biochimica, il contenuto di lignina è maggiore nei gusci di nocciola, mentre il contenuto di cellulosa è più alto per il residuo di mandorla. La sostanza volatile è pari all'80.6 % per i gusci di mandorla, e al 78% dei residui di nocciola. La differenza dei valori nella "proximate" analisi è coerente con il maggior contenuto di carboidrati dei gusci di mandorla, rispetto ai gusci di nocciola che sono più ricchi di lignina.

Tabella 10: Proprietà e composizione dei gusci di mandorla e di nocciola su base secca

	Gusci di mandorla	sd	Gusci di nocciola	sd	metodo
Bulk density, kg/m ³	417		299		ASTM E873
HHV MJ/kg	19.5	0.1	19.4	0.1	ISO 1928
LHV MJ/kg	18.1	0.1	17.8	0.1	(a)
Umidità, %	11.8		5		(b)
Carbonio fisso, %	18.2	0.2	20.9	0.4	ASTM D 3172
Sostanza volatile, %	80.6	0.2	78	0.4	ASTM D 3175
Ceneri, %	1.2	0.01	1.1	0.01	ASTM D 1102 (600°C)
Esosani %	31.2	0.8	22.2	0.7	NREL/TP-510-42623
Pentosani %	28.0	0.8	12.2	0.1	NREL/TP-510-42623
Lignina (Klason)%	30.2	0.3	40.9	0.5	TAPPI 13M-54
Lignina (Klason) ac sol. %	1.98	0.1	1.3	0.1	TAPPI T250
C %	47.9	0.1	50.5	0.1	UNI EN 15104
H %	6.3	0.2	56.64	0.05	UNI EN 15104
N %	0.36	0.05	1.7	0.4	UNI EN 15104
O %	45.4		40.0		(c)
Cl %	nd		0.025	0.005	UNI EN 15289
S (ppm)	145	4	250	40	UNI EN 15289
Si (ppm)	484	40	106	6	CEN/TC 343
Al (ppm)	67.5	3.7	54	4	CEN/TC 343
Fe (ppm)	1136	60	380	30	CEN/TC 343
Ca (ppm)	941	26	3019	95	CEN/TC 343
K (ppm)	3513	200	2560	120	CEN/TC 343
Mg (ppm)	164	24	229	10	CEN/TC 343
Na (ppm)	nd		<53		CEN/TC 343
P (ppm)	nd		162	10	CEN/TC 343
Ni (ppm)	63.3	0.7	46	5	CEN/TC 345
Cr (ppm)	nd		78	9	CEN/TC 345
Mn (ppm)	13.4	0.6	23	2	CEN/TC 345
Zn (ppm)	26.1	0.6	4.5	0.3	CEN/TC 345
Pb (ppm)	nd		<2.2		CEN/TC 345
Cu (ppm)	9.4	0.1	7.4	0.3	CEN/TC 345
Mo (ppm)	8.6	0.1	nd		CEN/TC 345
Co (ppm)	nd		<2.19		CEN/TC 345
Cd (ppm)	nd		<2.19		CEN/TC 345
H/C, mol/mol	1.58		1.58		
O/C, mol/mol	0.71		0.59		
H ₂ O per ossidazione, kg/kg	0.93		1.06		
O ₂ per combustione, kg/kg	1.33		1.40		
Air per combustione, kg/kg	5.75		6.08		

(a) Calcolato da HHV sulla base del contenuto di H. (b) Come arrivato e gassificato. Gli altri dati in tabella sono su base secca (c) Calcolato per differenza: 100-(SiO₂+metals+C,H,N,S,Cl).



Figura 22: Dimensioni delle particelle dei feedstocks: a destra gusci di mandorla e a sinistra gusci di nocciola

3.4.2 Analisi termogravimetrica

Le TGA sono state effettuate in aria, ossigeno puro (99%) e azoto purissimo (99.999%) con una velocità di riscaldamento di 5°C/min da 60°C a 900°C (Figura 23). Da 60°C a 150°C, la perdita di massa non è molto significativa e raggiunge il valore massimo del 2% nel caso dei gusci di nocciola. Tale perdita di massa non è dovuta solo all'allontanamento dell'umidità ambientale dai campioni, ma anche a processi di decomposizione della biomassa. Studi di TGA-GCMS a basse temperature evidenziano infatti che già da 60°C vengono liberati vari composti organici dai materiali lignocellulosici, tra cui estrattivi e prodotti di degradazione degli zuccheri. L'acqua legata, d'altra parte, non può essere completamente allontanata nemmeno dopo 3 ore a 120°C. Quindi risulta impossibile discernere con la sola TGA tra i due contributi in questo intervallo di temperature⁸⁸. Tra 150°C e 210°C non si osserva praticamente perdita di massa (corrisponde ad un tempo di 12 minuti), tuttavia da 210°C in poi essa diventa notevole a causa della decomposizione

dell'emicellulosa e della cellulosa. Infatti, i gusci di mandorla che sono costituiti per il 28% da emicellulosa e dal 30% di cellulosa tra 210°C - 350°C perdono più sostanza volatile rispetto ai gusci di nocciole che contengono il 12% di emicellulosa e il 22% di cellulosa. Fino a circa 350°C i fenomeni di pirolisi dominano sulla combustione. Ad esempio, in N₂ a 300°C i gusci di nocciola raggiungono una conversione del 25%, mentre in aria e alla stessa temperatura la conversione è del 30%, e del 39% in ossigeno. L'effetto combinato della pirolisi e della combustione fa sì che il picco di velocità di conversione sia osservato a temperatura tanto minore quanto maggiore è la concentrazione di ossigeno. Riguardo invece i picchi di velocità di pirolisi in N₂, si osserva una maggior intensità per i gusci di mandorle e uno shift a temperature minori rispetto ai gusci di nocciola (335°C e 0.0546 min⁻¹ contro 342 e 0.0508 min⁻¹). Entrambe le osservazioni possono essere spiegate, oltre che con il maggior contenuto di carboidrati, anche con un maggior contenuto di ceneri nei gusci di mandorla, 1.2% contro l'1.1% dei gusci di nocciola. Ad alte temperature la maggiore resa di char dei gusci di nocciola rispetto ai gusci di mandorle è dovuta al maggior contenuto di lignina (42% contro il 32%). Infatti la lignina, oltre ad essere più resistente alla degradazione termica, si trasforma in char conservando parte della struttura aromatica tridimensionale.

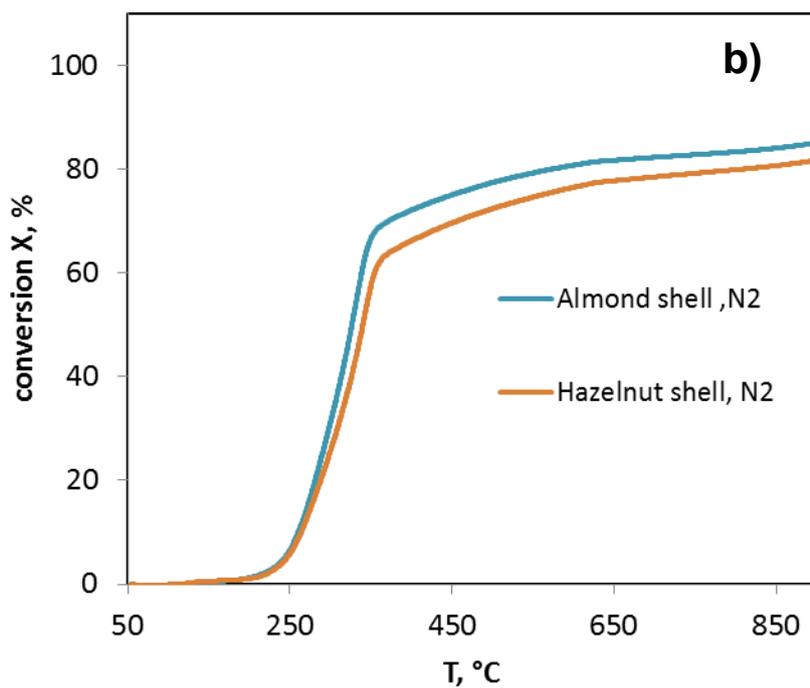
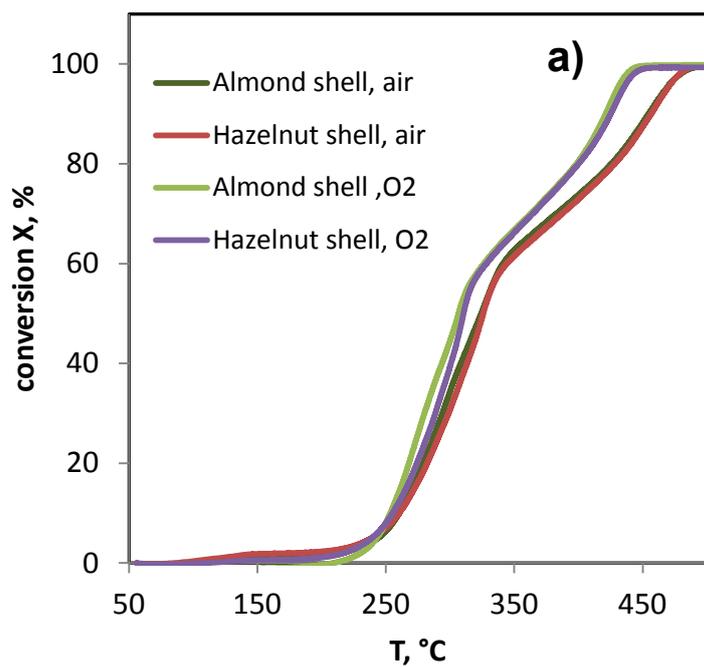
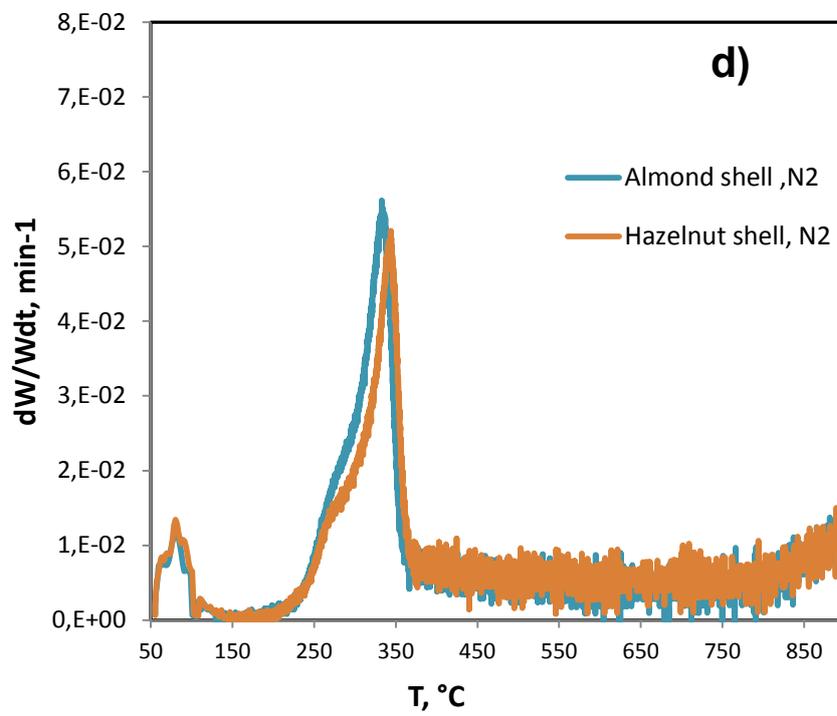
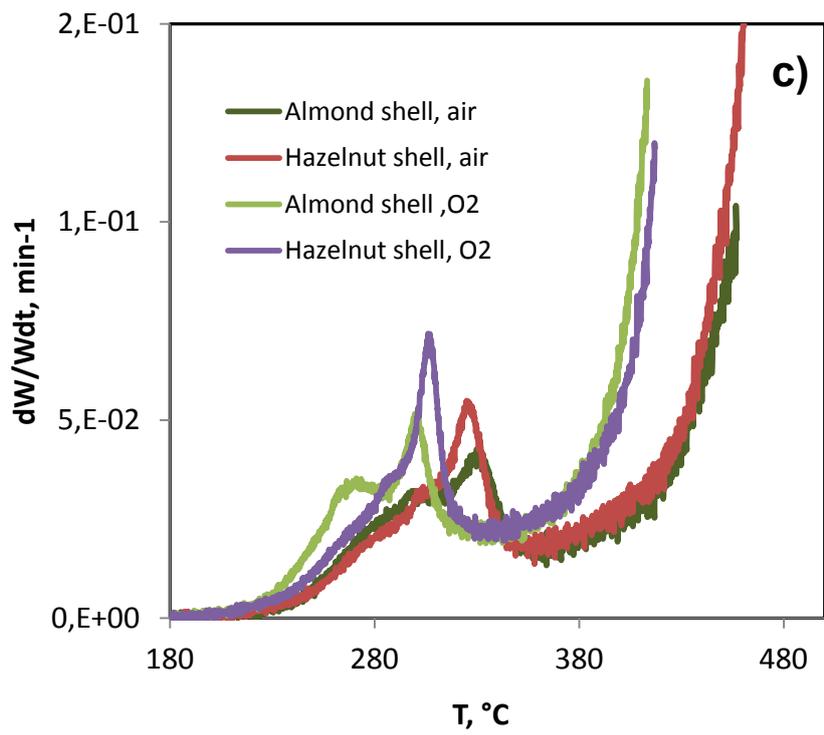


Figura 23: Analisi termogravimetrica dei gusci di mandorla e nocciola in N₂, aria e O₂: a) e b) grado di conversione dei gusci vs Temperatura. c) e d) velocità di conversione specifica.



3.4.3 Test di gassificazione

La gassificazione updraft dei gusci di nocciola e di mandorla è stata condotta in modalità autotermica senza particolari problemi nella gestione del processo. La parziale combustione della biomassa con aria oppure O₂ ha fornito l'energia necessaria per essiccare la biomassa, rendere possibili le reazioni endotermiche di gassificazione e compensare le perdite di calore attraverso le pareti del reattore. La conduzione di test in modalità autotermica consente una variazione delle condizioni operative meno ampia rispetto alla gassificazione allotermica. Le condizioni stazionarie di processo corrispondenti a profili di temperatura stabili, ad eccezione delle leggere fluttuazioni del freeboard in corrispondenza dei caricamenti, sono state ottenute nei range 0.19-0.28 di ER(O₂) e 0.18-0.28 di ER(H₂O) per i gusci di nocciola e 0.22-0.27 di ER(O₂) e 0.19-0.30 di ER(H₂O) per i gusci di mandorla. La biomassa è stata caricata a intervalli regolari dipendenti dalle condizioni operative testate, al fine di mantenere costante l'altezza del letto di reazione. Aria, ossigeno, vapore e miscele di questi sono stati utilizzati come agenti gassificanti e sono stati alimentati dalla parte bassa del reattore. Le condizioni sperimentali e i codici assegnati a ogni test sono riportati in Tabella 11. Come si evince dalla tabella, per i gusci di mandorla sono stati eseguiti anche i test di gassificazione con aria e con aria arricchita come agente gassificante.

Tabella 11: Matrice sperimentale e parametri di gassificazione di gusci di nocciola (N) e mandorla (M). Nella codifica i suffissi A,O,S si riferiscono all'uso di aria, ossigeno, vapore mentre in parentesi sono riportati gli ER(O₂) e ER (H₂O)

Experiment code	Oxidant	Feeding rate kgdry /h	Particle residence time, h	Air kg/h	O ₂ kg/h	ER (O ₂) kg/kg	Steam kg/h	ER (H ₂ O) kg/kg	Average T in bed, °C	Gas residence time, s
NA1(19/28)	Air and steam	16,34	1,52	18,87	0	0,19	4,8	0,28	703	4,7
NA2(24/22)	Air and steam	20,43	1,22	29,25	0	0,24	4,8	0,22	760	3,3
NA3(22/18)	Air and steam	20,43	1,22	27,13	0	0,22	4	0,18	713	3,6
NO1(28/23)	Oxygen and steam	20,43	1,22	0	8	0,28	5	0,23	768	6,9
NO2(28/28)	Oxygen and steam	20,43	1,22	0	8	0,28	6	0,28	714	6,7
MAS1(24)	Air and steam	12,35	2,81	16,72	0	0,24	0	0,00	767	6,2
MAS2(24)	Air and steam	21,17	1,64	28,75	0	0,24	0	0,00	761	3,6
MA1(22/24)	Air and steam	22,41	1,55	28,90	0	0,22	5	0,24	701	3,1
MA2(24/28)	Air and steam	21,17	1,64	29,80	0	0,24	5,5	0,28	741	2,8
MA3(22/19)	Air and steam	22,41	1,55	29,00	0	0,22	4	0,19	715	3,2
MA4(24/25)	Air and steam	22,06	1,57	31,00	0	0,24	5,2	0,25	758	2,7
MA5(25/30)	Air and steam	21,61	1,60	31,5	0	0,25	6	0,30	739	2,7
MO1(23/28)	Oxygen and steam	21,17	1,64	0	6,5	0,23	5,5	0,28	748	6,5
MAO(27/23)	Enriched air and steam	21,17	1,64	9,05	5,5	0,27	4,5	0,23	806	4,6

I profili termici misurati nel reattore sono riportati in Figura 24 e 25. Per maggiore chiarezza, sono stati riportati solo i dati riguardanti tre ER per i gusci di nocciola e 4 per i gusci di mandorla. L'andamento relativamente complesso dei profili di temperatura lungo l'altezza del reattore è il risultato della serie di reazioni endotermiche ed esotermiche che avvengono all'interfaccia solido-gas e in fase gas nonché dei trasferimenti di massa e di calore. All'aumentare dell'ER(O₂) le temperature aumentano fin oltre 1000°C a meno che non sia aggiunto di vapore come si può evincere dalla prova MAS(24) in Figura 25. L'aggiunta di vapore abbassa le temperature in questa zona di circa 200°C (test MA4(24/25)). In Figura 26 sono riportate le temperature massime misurate nel letto nelle 9 condizioni testate per i gusci di mandorla. **Utilizzando un ER(H₂O) >0.2 le temperature massime si mantengono al di sotto di 950°C.**

Con l'utilizzo di una miscela ossigeno-vapore come agente gassificante la temperatura più alta viene registrata in vicinanza della grata, nella sezione in cui l'ossigeno viene in contatto con il char ad alta temperatura (test NO1 e MO1). Usando aria-vapore, la zona a più alta temperatura è stata localizzata a circa 26 cm dal fondo, in una parte del letto in cui la cenere è ancora dispersa nel char ed è quindi minore il rischio di fusione o sinterizzazione delle ceneri. Nelle zone inferiori, il vapore contribuisce al raffreddamento del reattore anche promuovendo le reazioni endotermiche di water gas che producono H₂ e CO. La velocità di riscaldamento delle particelle di biomassa che si muovono dall'alto verso il basso del reattore, calcolate dal gradiente termico come precedentemente definito, evidenzia che a circa 1.5 m avvengono reazioni esotermiche legate alla pirolisi dell'emicellulosa (test NO1 e NA2), che sono tanto più estese quanto maggiore è la temperatura della zona. Infatti, il test NA1 non esibisce chiaramente il picco esotermico che invece si confonde in una spalla sul picco principale perché la temperatura è di circa 160°C rispetto a 220°C e 250°C misurati per NO1 e NA2 che mostrano un accenno più evidente nel gradiente termico in questa zona. A circa 1 m di altezza è evidente, in tutti e tre i casi, un picco più pronunciato corrispondente alla reazione di water gas shift. Tale picco appare meno alto per NA1 in quanto il tempo di residenza è più lungo e questo favorisce gli scambi termici tra le diverse zone e riduce il gradiente termico. A circa 0.7 m di altezza i gradienti esibiscono un minimo corrispondente alle reazioni di gassificazione e cracking endotermico favorite dall'entalpia di combustione che avviene nella zona al di sotto di 0.5 m. Nel caso dei gusci di mandorla, avendo effettuato i test con aria sia con vapore che senza, è possibile evidenziare il contributo esotermico della water gas shift nella zona tra 1.25 e 1.5 m del letto corrispondente a temperature di 400-600°C (gradienti termici di Figura 25 e 26). In

tale zona, infatti, vi è un picco di riscaldamento molto pronunciato quando è addizionato vapore sia nel test con aria sia con ossigeno, mentre nelle prove effettuate solo con aria è evidente solo il contributo esotermico della pirolisi alla stessa altezza ma a temperature molto più basse, circa 200°C.

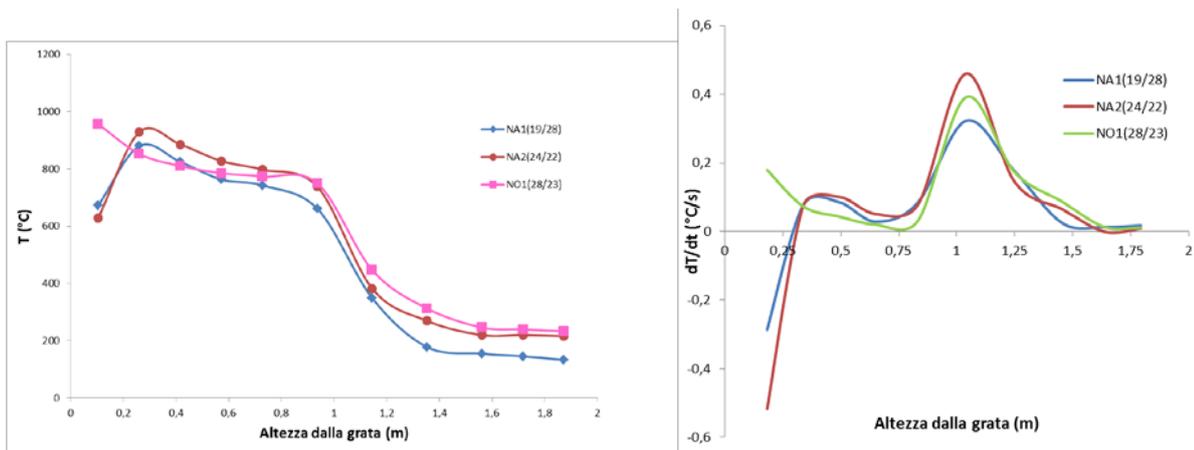


Figura 24: Profilo termico nel gassificatore registrato nella gassificazione di gusci di nocciola: temperature misurate nei test selezionati lungo l'asse verticale (Z) ed i corrispondenti gradienti (a destra).

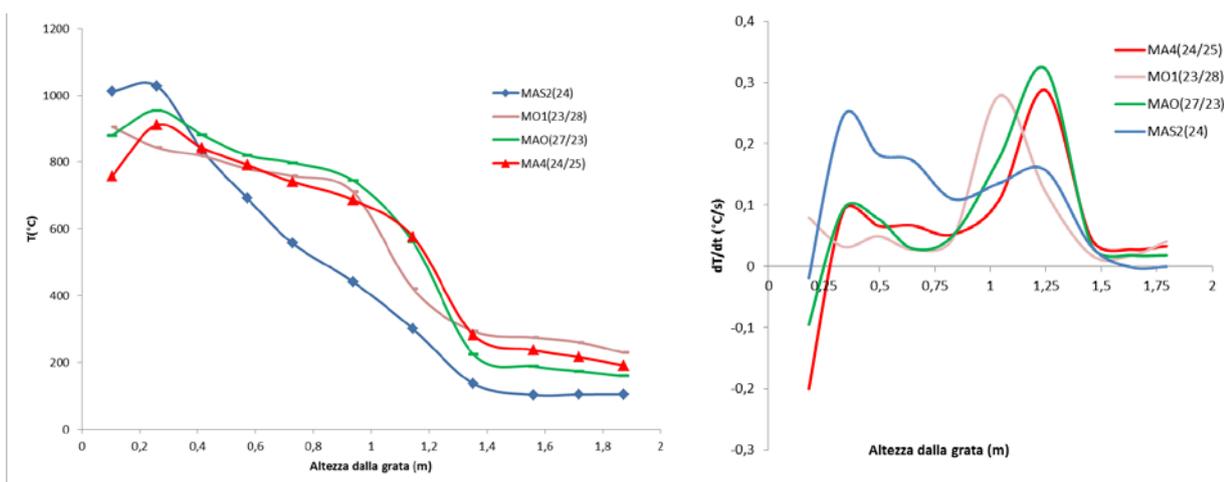


Figura 25: Profilo termico nel gassificatore registrato nella gassificazione di gusci di mandorla: temperature misurate nei test selezionati lungo l'asse verticale (Z) ed i corrispondenti gradienti (a destra).

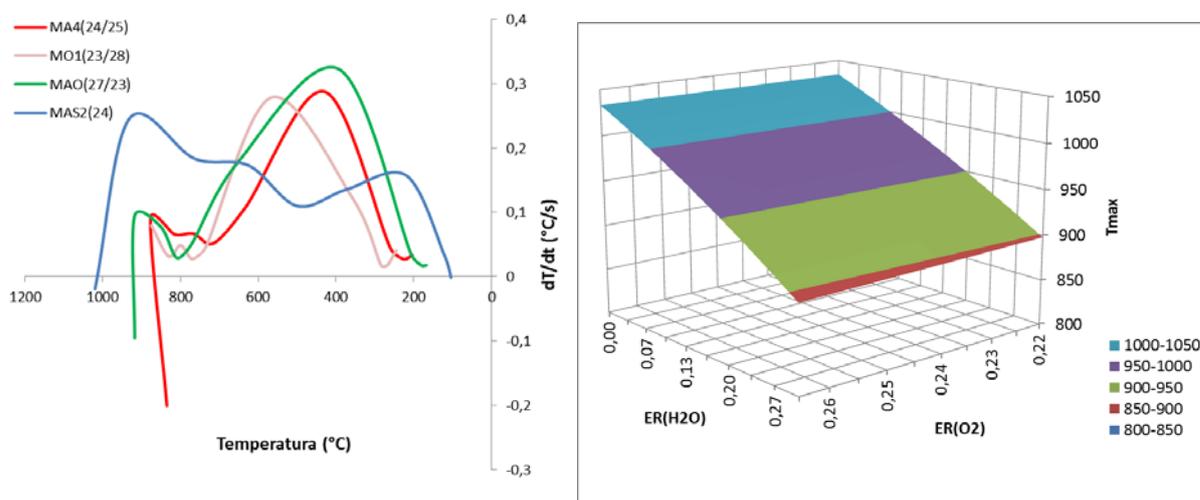


Figura 26: Gradienti termici e Grafico 3D delle temperature massime misurate nel letto nella gassificazione di gusci di mandorla.

La composizione del syngas pulito e secco è riportata in Figura 27. L'uso del vapore come agente gassificante aumenta la pressione parziale di H_2O nel reattore promuovendo, nelle zone ad alta temperatura, le reazioni endotermiche di water gas e questo porta ad un incremento del contenuto di idrogeno nel syngas come evidenziato nel corso del test NO1(28/23) rispetto al test NO2(28/28) per i gusci di nocciola e dalle serie MAS1 e MAS2 rispetto a MA2(24/28) e MA4(24/25) per i gusci di mandorla. Il rapporto H_2/CO varia significativamente rispetto alla gassificazione condotta solo con aria per il maggior peso della reazione di water gas shift, passando da 0.34 per MAS1 a 0.99 per MA5(25/30). Anche le rese di idrogeno e CO, riportate in Tabella 12, mostrano lo stesso andamento. Tuttavia, è evidente che oltre un certo valore di $ER(H_2O)$ non si osservano miglioramenti nella qualità del syngas, come evidenziato dal confronto dei test MA1(22/24) e MA3(22/19). L'esistenza di questo limite deriva dalla temperatura del vapore ($160^\circ C$) inferiore a quella della zona di gassificazione, il che implica un abbassamento della temperatura del letto reattivo. D'altro canto il maggior flusso molare comporta una diminuzione del tempo di residenza, ed entrambi i fattori incidono fortemente sulla composizione e la qualità del syngas.

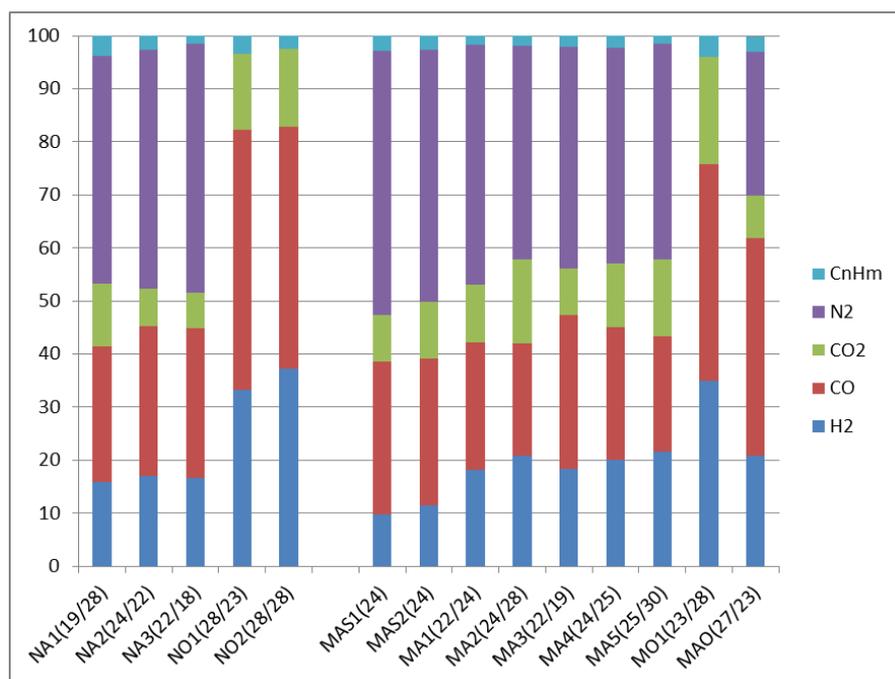


Figura 27: Composizione del syngas pulito (C_nH_m è la somma di CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8)

Tabella 12: Rese di processo e prestazioni dell'impianto

Experiment code	H ₂ g/kg	CO g/kg	CO ₂ g/kg	C _n H _m g/kg	Syngas m ³ /kg	LHW MJ/m ³	Density kg/m ³	CGE %	net CGE %	CLE %	net CLE %	Plant Power kW
NA1(19/28)	25	564	403	55	1,77	6,43	1,14	64	61	19	18	52
NA2(24/22)	26	673	342	39	1,88	6,37	0,95	66	64	25	24	68
NA3(22/18)	29	699	265	24	2,01	5,90	1,09	66	64	23	22	67
NO1(28/23)	36	744	348	33	1,23	10,99	0,91	76	73	17	17	77
NO2(28/28)	40	691	259	23	1,22	10,60	1,10	73	70	19	18	74
MAS1(24)	15	635	451	40	1,78	5,76	0,98	57	57	11	11	35
MAS2(24)	18	615	360	34	1,79	5,62	1,11	56	56	13	13	59
MA1(22/24)	28	508	306	22	1,71	5,59	1,19	53	51	27	27	59
MA2(24/28)	39	548	213	29	2,09	5,56	1,05	64	62	13	13	68
MA3(22/19)	26	578	371	24	1,61	6,32	1,18	56	55	28	27	63
MA4(24/25)	36	630	643	34	2,03	6,10	1,11	69	66	15	14	76
MA5(25/30)	40	564	273	26	2,10	5,62	1,09	65	63	11	11	71
MO1(23/28)	35	580	479	37	1,15	10,41	1,10	66	64	20	19	70
MAO(27/23)	26	704	595	31	1,39	8,46	1,10	65	63	19	18	69

La gassificazione con ossigeno produce un syngas con un contenuto più alto di H_2 come indicato dalle serie NO rispetto alla serie NA e MO1 rispetto a MAS (Tabella 12). Inoltre, il gas ha un LHV significativamente più elevato di quello ottenuto nella gassificazione con aria, in cui la presenza di azoto diluisce i prodotti riducendo proporzionalmente il potere calorifico del syngas. I valori di LHV dei syngas (Tabella 12) ottenuti dalla gassificazione dei gusci di nocciola e di mandorla sono simili e raggiungono il valore massimo di 10.99 MJ/m^3 usando ossigeno (NO1); in tali condizioni si ottiene anche il valore più alto di potenza termica dell'impianto pari a 76.7 kW . Nel caso dell'aria arricchita, si ottiene un syngas il cui potere calorifico risulta intermedio tra quello ottenuto con aria e quello ottenuto con ossigeno puro.

Nei grafici riportati in Figura 28 e 29, sono evidenziate le correlazioni tra la composizione del gas prodotto e i rapporti di equivalenza, $ER(O_2)$ e $ER(H_2O)$, utilizzati nelle differenti sperimentazioni. Nel caso dei gusci di nocciola, come evidenzia il grafico 3D di Figura 28, negli intervalli esaminati, la produzione di H_2 ha una dipendenza positiva da entrambi i parametri e raggiunge il valore massimo in corrispondenza di $ER(O_2)$ ed $ER(H_2O)$ pari a 0.28. Anche la produzione di CO è legata agli ER ma in modo più complesso in quanto aumenta con $ER(O_2)$ e diminuisce con $ER(H_2O)$; il valore minimo si ottiene per un $ER(O_2)$ di 0.19 e un $ER(H_2O)$ di 0.28 mentre il massimo per 0.28 e 0.23 rispettivamente. È indicativo che la superficie di CO e H_2 siano complementari, come previsto dalla reazione di water gas shift, che appare quindi dominante nel sistema.

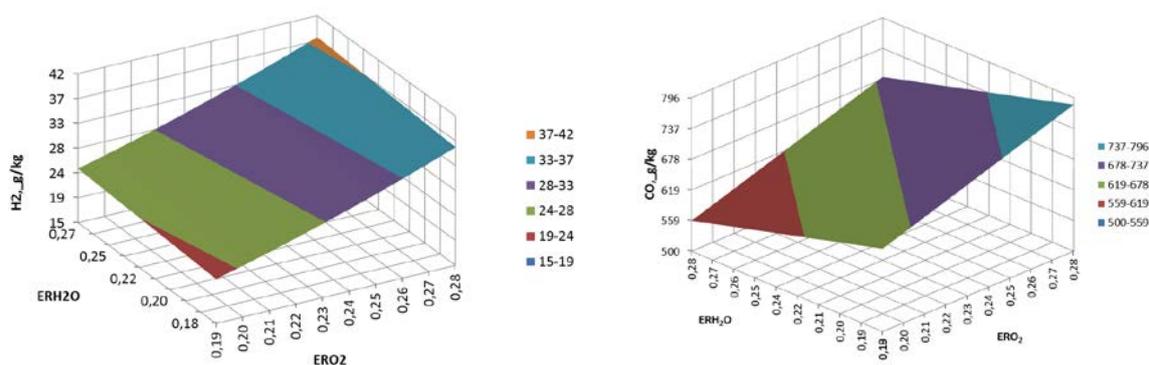


Figura 28: Rese di H_2 e CO in funzione dei rapporti di equivalenza $ER(O_2)$ ed $ER(H_2O)$ per i gusci di nocciola.

Nel caso dei gusci di mandorla (Figura 29) la produzione di H_2 mostra una predominante dipendenza dall' $ER(H_2O)$ raggiungendo il valore massimo in corrispondenza di un $ER(H_2O)$ pari a

0.30. La resa di CO è correlata a entrambi gli ER, è possibile evidenziare anche in questo caso, un andamento crescente all'aumentare dell'ER(O₂) mentre rispetto all'ER(H₂O) si osserva una tendenza generalmente negativa. Nel range esaminato, **i valori più alti del rapporto H₂/CO sono stati misurati in corrispondenza di alti valori di ER(H₂O)**, mentre più debole è risultata la dipendenza dall'ER(O₂); infatti come si evidenzia dal confronto diretto tra i test MAS1e MA2 a parità di ER(O₂) esso passa da 0.34 in corrispondenza di ER(H₂O) 0 a 0.98 per ER(H₂O) di 0.28. Nel caso delle mandorle, essendo stati effettuati test in assenza di vapore, l'effetto di questa aggiunta è anche evidenziato nel grafico 3D.

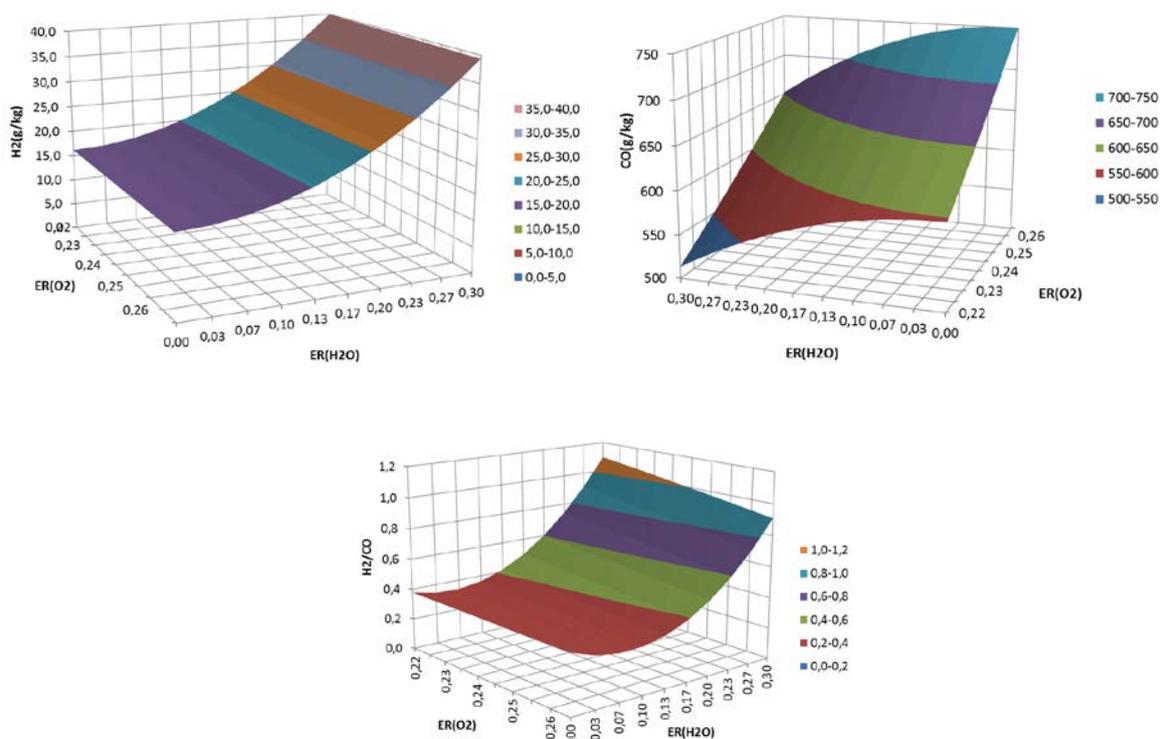


Figura 29: Rese di H₂, CO e rapporto H₂/CO in funzione dei rapporti di equivalenza ER(O₂) ed ER(H₂O) per i gusci di mandorla

Per entrambi i residui, il contenuto di tar è fortemente correlato all'ER(O₂). Nel caso dei gusci di nocciola, il grafico in Figura 30A mostra chiaramente che **il tenore di tar nel syngas grezzo aumenta all'aumentare di ER(O₂)**, mentre più debole appare la dipendenza con l'ER(H₂O), anche se, a parità di ER(O₂), il contenuto di tar aumenta con il vapore (NO₂ verso NO₁). L'analisi del

grafico in Figura 30B riportante le rese di tar conferma questi andamenti nel caso di aria e vapore come agente gassificante, tuttavia evidenzia che nella gassificazione con ossigeno e vapore, a più alti ER(O₂), la produzione di tar è notevolmente più bassa. Tali dati possono essere interpretati analizzando la relazione tra la produzione di tar e il tempo medio di permanenza del gas nel letto riportata in Figura 31G. L'uso di aria come agente gassificante aumenta il flusso totale di syngas riducendone il tempo di permanenza e questo implica la produzione di un syngas con un più alto contenuto di tar. Infatti, in accordo con dati di letteratura, una diminuzione di tar è legata ad un tempo di residenza più lungo che consente alle molecole organiche volatili di subire cicli di cracking in idrocarburi incondensabili e idrogeno nel letto di reazione secondo lo schema di reazioni consecutive (Figura 31H):



L'aggiunta di vapore, contribuendo all'aumento di flusso gassoso, produce lo stesso effetto di riduzione del tempo di permanenza, come si può osservare nei casi NO1 e NO2. Inoltre, l'uso di vapore comporta la diminuzione della temperatura media del reattore, una condizione riportata come favorevole alla produzione di tar; infatti nel caso di NO1 e NO2 le temperature medie risultavano 768°C e 714°C.

Nel caso dei gusci di mandorla, fino a ER(O₂) 0.25, il contenuto di tar nel syngas diminuisce, poi la tendenza si inverte come mostra il grafico di Figura 32C. L'analisi della resa del gas in funzione dell'ER(O₂), grafico 32D, evidenzia una correlazione positiva, con un valore massimo in corrispondenza di ER(O₂) pari a 0.25. L'andamento complementare tra resa di syngas e tar è insita nella chimica del processo che prevede solo queste due tipologie di prodotti (oltre ovviamente le ceneri) e conferma la correttezza dei bilanci di massa.

L'aumento dell'ER(O₂), ovvero della portata di aria, provoca un aumento delle temperature del letto, vedi tabella 11, che favorisce una maggiore resa in syngas a scapito della produzione di tar. Tuttavia, portate di gas alte all'interno del gassificatore implicano una diminuzione del tempo di residenza e un maggior rischio di fusione delle ceneri. Il confronto dei grafici in Figura 32C e 32E evidenzia la correlazione inversa tra la produzione di tar e quella degli idrocarburi incondensabili.

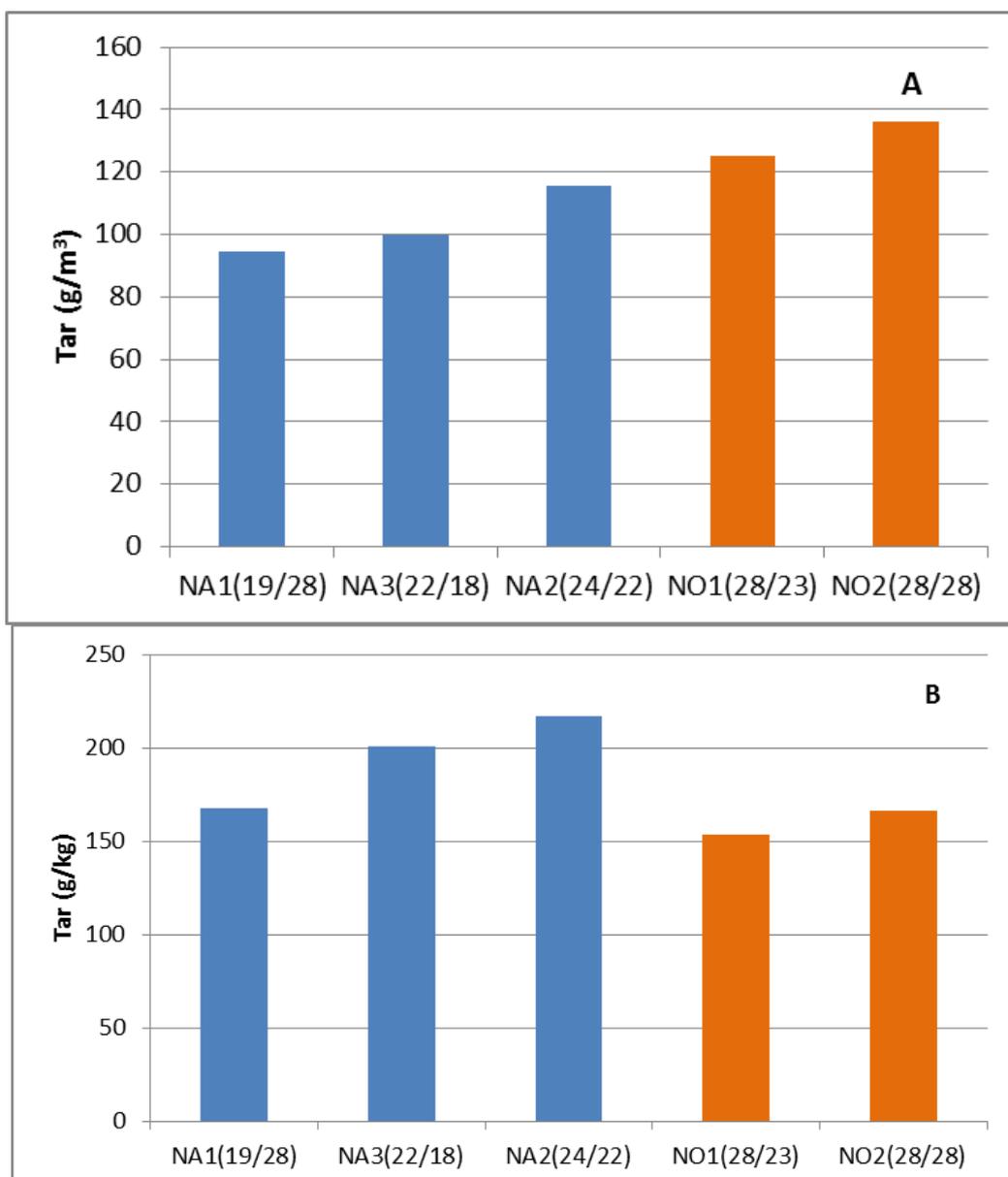


Figura 30: Composti organici condensabili all'uscita del reattore updraft, test su gusci di nocciola. A) Contenuto gravimetrico di tar per unità di volume di syngas pulito e secco (metodo CEN TS 15439); B) Rese di tar sul feedstock secco

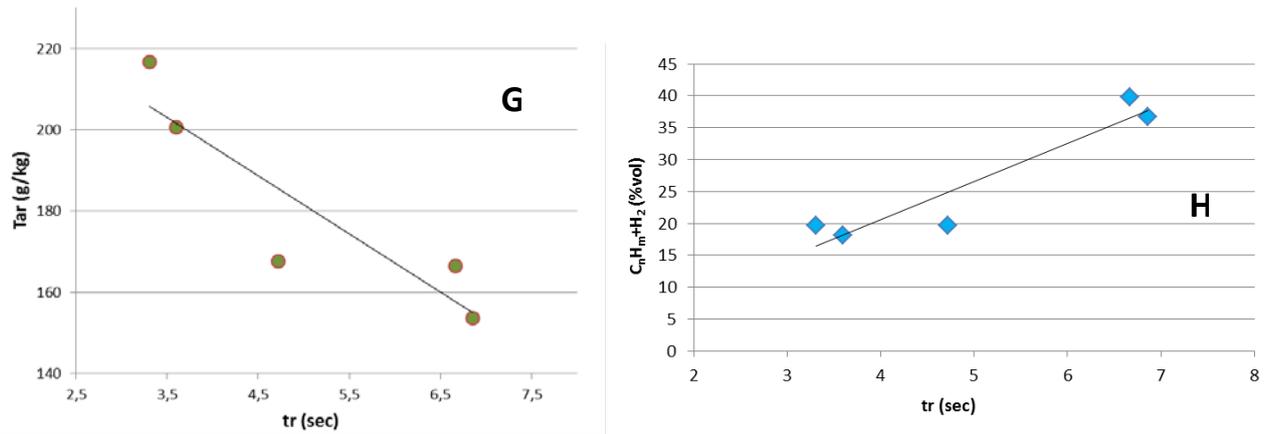


Figura 31: Resa del tar (G) e contenuto di idrocarburi incondensabili + idrogeno (H) in funzione del tempo di residenza del syngas nel letto per ogni test su gusci di nocciola.

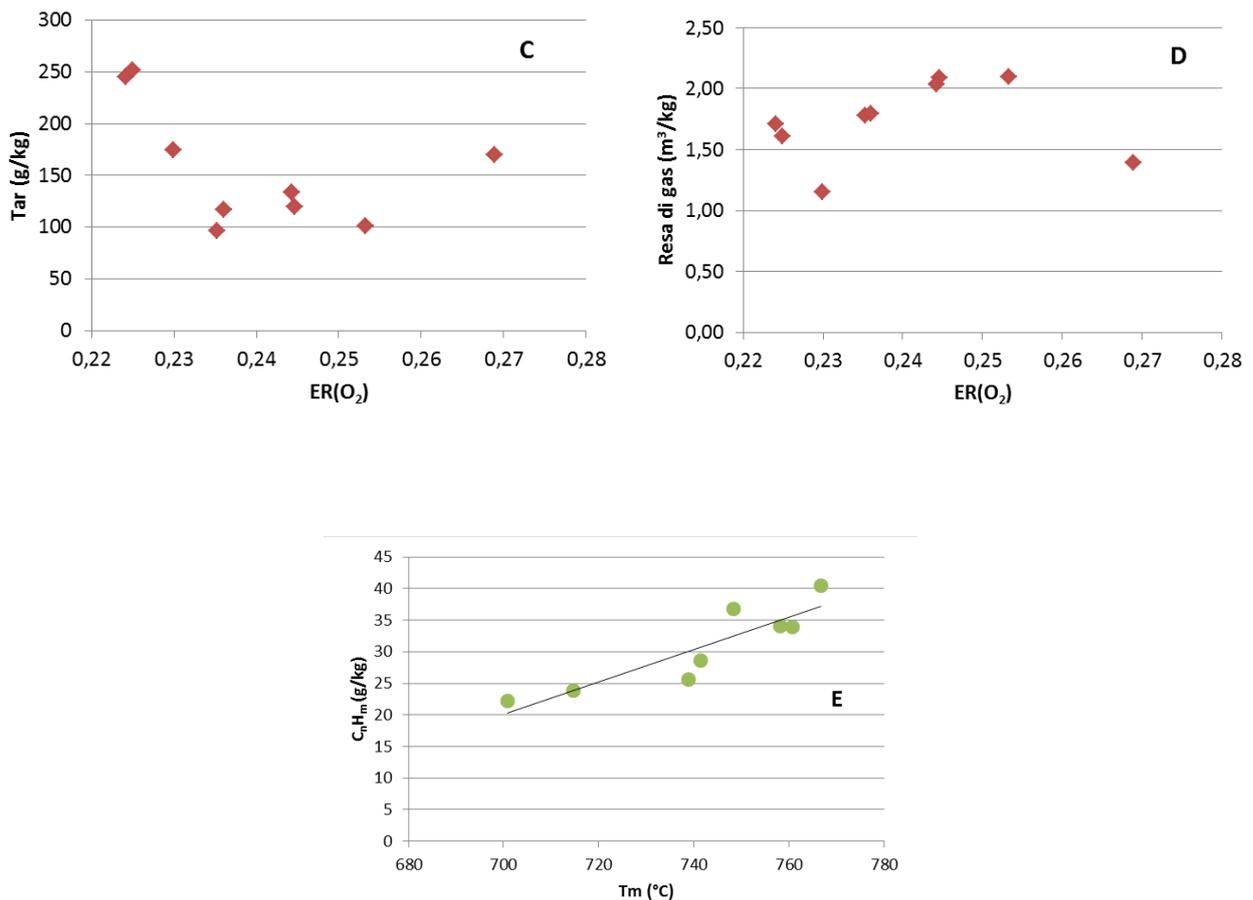


Figura 32: Test su gusci di mandorla: C) Resa del tar in funzione dell'ER(O₂); D) Resa di syngas in funzione dell'ER(O₂); E) Resa di idrocarburi incondensabili in funzione della temperature media del letto.

3.4.4 Rese di gassificazione

Le efficienze di conversione energetica sono riportate nelle Figure 33 e 34 e in Tabella 12 insieme ai corrispondenti valori netti.

Nell'intervallo esaminato, per i gusci di nocciola, la CGE mostra una dipendenza positiva dall' $ER(O_2)$ e raggiunge il massimo per un valore di 0.28 (NO1) ed un minimo in corrispondenza di 0.19, mentre la dipendenza dall' $ER(H_2O)$ appare più debole. Anche la potenza termica dell'impianto, calcolata combinando il potere calorifico con le rese di gas prodotto, mostra lo stesso andamento raggiungendo il massimo valore di 0.77 kW in corrispondenza di NO1. Il cambio di agente ossidante da aria ad ossigeno si traduce in un incremento della CGE e della potenza che raggiungono il valore massimo per gli stessi ER ($ER(O_2)$ 0.28 ed $ER(H_2O)$ 0.23 in corrispondenza dei quali si osserva la più bassa produzione di tar e la più bassa perdita di calore nel flusso in uscita dal reattore. In ogni caso, l'eccesso di vapore deprime la performance come mostra il confronto tra i test NO1 e NO2. Nel caso dei gusci di mandorla la CGE ha una correlazione positiva con entrambi gli ER, il grafico in Figura 34c evidenzia che l'aggiunta di vapore, come agente co-gassificante, migliora l'efficienza rispetto alla gassificazione solo con aria, vedi MA4(24/25) rispetto a MAS2(24). Anche in questo caso un eccesso di vapore produce un effetto negativo come evidenziabile dai test MA4(24/25) rispetto a MA4(24/28) e di MA3(22/19) rispetto a MA1(22/24). In tal caso, il cambio di agente di gassificazione da aria a ossigeno e ad aria arricchita consente di ottenere alti valori di CGE, ma il valore massimo si ottiene nel caso MA4. Lo stesso comportamento si osserva per la potenza termica riportato nel grafico di Figura 34d.

La CLE ha lo stesso andamento della resa di tar, essendo a essa proporzionale, ed è più elevata nei test di gassificazione con aria per i gusci di nocciola, mentre per le mandorle è più elevata a bassi valori di $ER(O_2)$. L'uso di tale parametro è utile nel caso sia prevista la valorizzazione di tutti i prodotti della gassificazione⁸⁹ e la corrente liquida sia utilizzata per produrre biofuels liquidi.

I valori complessivi dell'efficienza di conversione energetica della biomassa solida a *carrier* gassosi o liquidi si ottengono sommando la CGE e la CLE. L'efficienza energetica complessiva di conversione dei gusci di mandorla è bassa nel caso di gassificazione con aria per cui è stato misurato un minimo di 0.68 nel test MAS1; mentre **la gassificazione ossigeno-vapore permette di raggiungere i valori più significativi fino a 0.86** nel test MO1. Le efficienze nette presentano gli stessi andamenti con valori più bassi del 3.7% per MO1 quando si usa 0.26 kg di vapore/kg di biomassa. L'uso del vapore come agente co-gassificante ha un costo energetico quantificabile nel 3.4% del LHV della biomassa utilizzata (3.8 % per i gusci di nocciola). A fronte di questo consumo

vi sono vantaggi importanti per quanto riguarda la conduzione del processo e per le rese di idrogeno: 1) un uso controllato della corrente di vapore permette di gestire il processo modificando rapidamente la temperature del gassificatore; 2) evita la creazione di zone surriscaldate soprattutto nella zone della griglia, dove vi è alta concentrazione di ceneri ad alto rischio di fusione; 3) la temperature può essere mantenuta al di sopra di 850°C in una zona centrale del letto reattivo assicurando buone condizioni cinetiche e di equilibrio delle reazioni di gassificazione; 4) migliora il rapporto molare H₂/CO attraverso la gassificazione diretta del char e la water gas shift (NO1 verso NO2 e MA2 verso MAS1).

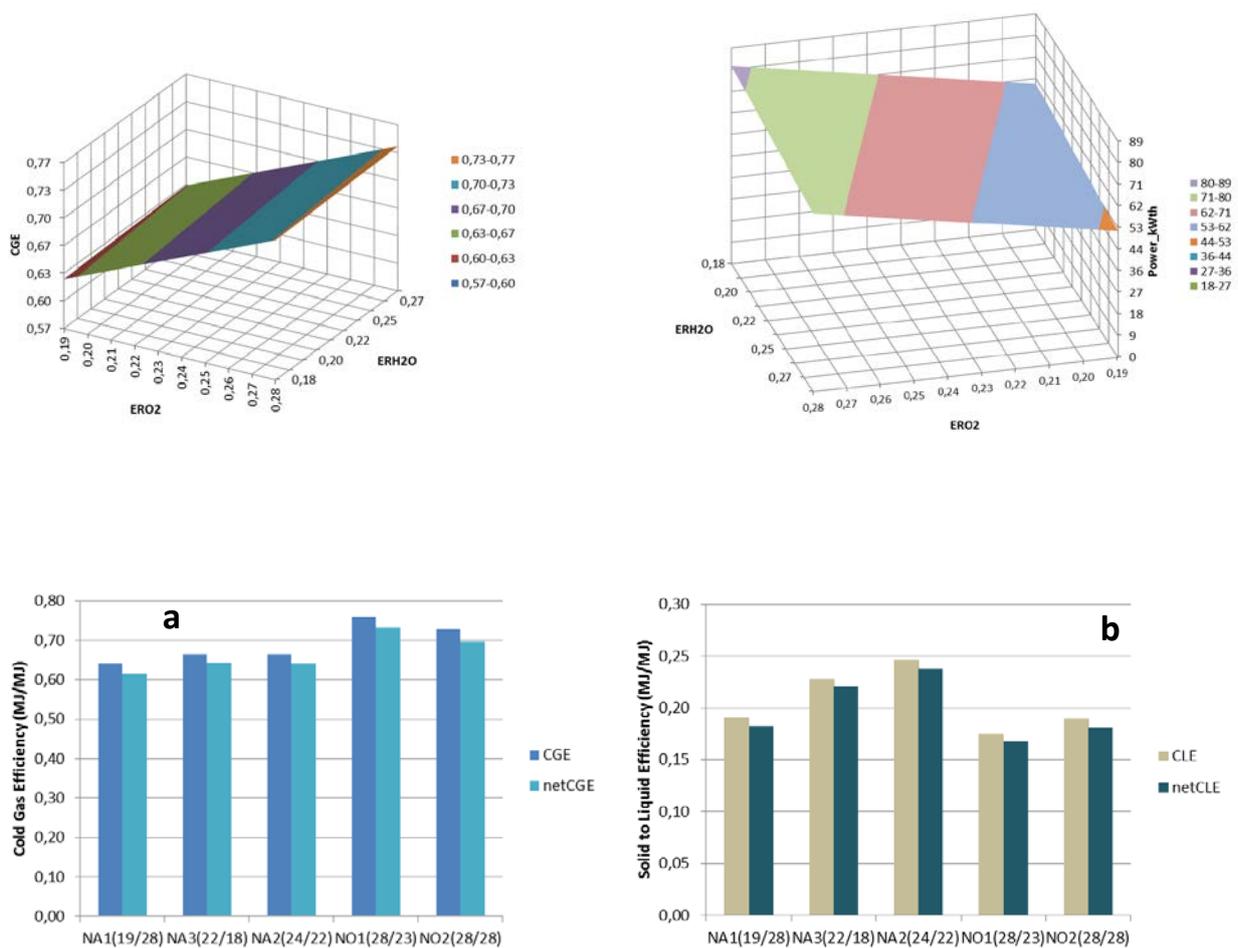


Figura 33: Efficienza di conversione energetica nella gassificazione (a) e Potenza termica (b) in funzione dei rapporti di equivalenza ER(O₂) ed ER(H₂O) per ogni test su gusci di nocciola.

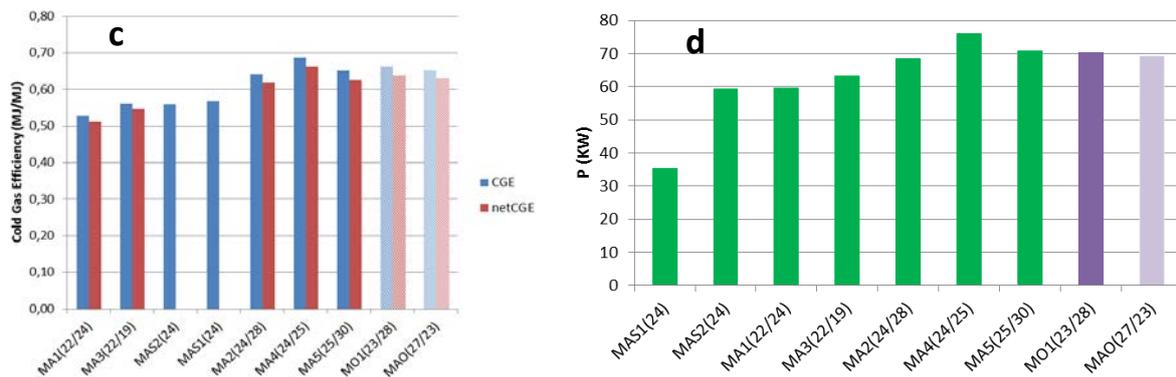


Figura 34: Efficienza di conversione energetica nella gassificazione (c) e Potenza termica (d) in funzione dei rapporti di equivalenza $ER(O_2)$ ed $ER(H_2O)$ calcolati per la gassificazione dei gusci di mandorla.

3.5 INFLUENZA DEL RAPPORTO $ER(H_2O)$

In questo studio sono stati esaminati gli effetti del vapore sulla gassificazione updraft di legno e del corrispondente torrefatto, sui residui ligninici della produzione di etanolo e su due varietà di residui agroindustriali.

In accordo con la letteratura, nei test sperimentali effettuati con queste biomasse è stato riscontrato che la composizione dell'agente gassificante e la quantità relativa impiegata rispetto alla biomassa alimentata influenzano la composizione del gas prodotto e l'efficienza del processo. In particolare, il vapore produce un incremento nella produzione di H_2 dovuto alle reazioni di water gas e water gas shift, termodinamicamente e cineticamente favorite dall'aumento della pressione parziale del vapor d'acqua nel reattore. La Figura 35 mostra che, all'aumentare della quantità di vapore in alimentazione, ovvero dell' $ER(H_2O)$, la concentrazione di H_2 aumenta sia nel caso di gassificazione con aria sia con ossigeno. Se si utilizza solo aria, essa è compresa nell'intervallo 9.7% – 11.4%, mentre con l'aggiunta di vapore si osservano valori significativamente più alti nell'intervallo 15.8% – 21.6%. Nel caso di gassificazione con ossigeno la concentrazione di H_2 è compresa tra 26.4% – 28.9% e 31.6% – 39.2% rispettivamente. Tuttavia, l'andamento della curva interpolante i dati sperimentali evidenzia che un eccesso di vapore ha un effetto negativo sulla produzione di H_2 a causa del suo effetto di raffreddamento del letto. Rispetto alle prove effettuate con aria, il contenuto di H_2 nel syngas pulito è maggiore utilizzando O_2 come evidenziato chiaramente dalla parte alta della Figura in cui ricadono i dati relativi a tutti i test con O_2 , dovuto innanzitutto all'effetto diluente

del N₂. Anche le rese di processo mostrano generalmente gli stessi andamenti. L'effetto dell'aggiunta di vapore è meglio evidenziato nel confronto diretto tra i test effettuati con o senza vapore, in tali casi, infatti, a parità di ER(O₂), si osserva che l'H₂ aumenta, il CO diminuisce e la CO₂ aumenta, dimostrando che con l'aggiunta di vapore aumenta il contributo della WGS e della water gas rispetto alle altre reazioni (Tabella 13). Corrispondentemente, anche il rapporto H₂/CO è significativamente incrementato rispetto alla gassificazione condotta solo con aria per il maggior peso della reazione di water gas shift.

In tutte le prove effettuate con il vapore, si è osservato un incremento del contenuto di idrocarburi condensabili (Figura 36). Questo risultato può essere spiegato con l'ausilio della Figura 37 in cui è riportata la produzione di tar al variare del tempo di residenza del gas nel letto di biomassa: a parità di ER(O₂) l'uso di vapore aumenta il flusso totale di syngas riducendo il tempo di permanenza, causando un più alto contenuto di tar nel syngas. In accordo con la letteratura, si può argomentare che un tempo di residenza più lungo nel letto di reazione consente alle molecole organiche volatili di subire il cracking termico in idrocarburi incondensabili e idrogeno, secondo uno schema di reazioni consecutive:



La produzione di idrocarburi incondensabili e dell'idrogeno valutata rispetto al tempo di residenza sembra confermare tale ipotesi. Inoltre, la temperatura del vapore alimentato (160°C) è inferiore alla temperatura misurata alimentando solo aria o ossigeno, soprattutto nella parte bassa del letto (dove si raggiungono 1000°C), questo comporta la diminuzione della temperatura non solo in prossimità della griglia, ma mediamente in tutto il reattore. I profili termici corrispondono a un abbassamento delle temperature medie fino a circa il 15%, condizione più favorevole alla produzione di tar.

Un importante vantaggio riscontrato nell'utilizzo di vapore che ha anche utili risvolti pratici nella conduzione dell'impianto per lunghi periodi è rappresentato dal fatto che: l'iniezione di questa corrente gassosa nel letto del reattore consente il controllo della temperatura, evitando la creazione di zone surriscaldate soprattutto nella zone della griglia, dove vi è alta concentrazione di ceneri ad alto rischio di fusione. **Nei test effettuati è stato possibile contenere le temperature massime al di sotto di 950°C immettendo un flusso di vapore corrispondente ER(H₂O) >0.2**, quindi

assicurando comunque condizioni favorevoli alla cinetica chimica e all'equilibrio termodinamico di riferimento.

L'impiego del vapore ha incidenza sul potere calorifico del gas prodotto, i dati sperimentali mostrano che, a parità di $ER(O_2)$, il LHV decresce dal 3% fino al 17% utilizzando flussi di vapore compresi nell'intervallo 1 kg/h – 5.5 kg/h, sia nel caso di gassificazione con aria che con ossigeno. Il potere calorifico può essere correlato sia alla diminuzione delle temperature medie nel letto sia al minor tempo di residenza, dato che entrambi i parametri favoriscono l'aumento del contenuto di tar a scapito delle relative reazioni di cracking.

L'andamento della frazione di energia trasferita dalla biomassa al vettore gassoso pulito e secco, nei vari test, evidenzia una correlazione positiva con l' $ER(H_2O)$; **con l'aggiunta di vapore si osserva un aumento generale dell'efficienza, ma un suo eccesso incide negativamente su questa performance.** In tal caso, il cambio di agente di gassificazione da aria a ossigeno consente di ottenere valori superiori di CGE. Le efficienze nette, ottenute considerando l'entalpia richiesta per produrre il vapore surriscaldato, presentano gli stessi andamenti con valori più bassi nel range 1% - 6.6% quando si usano 0.06 - 0.45 kg di vapore/kg di biomassa.

L'uso del vapore come agente co-gassificante ha un costo energetico quantificabile in 3.9 % del LHV medio della biomassa utilizzata. A fronte di questa incidenza relativamente bassa nel bilancio energetico, vi sono vantaggi importanti legati alla gestione del processo essendo possibile evitare la fusione e la sinterizzazione delle ceneri senza inficiare i rapporti di alimentazione e ottenendo comunque un **aumento del rapporto molare H_2/CO , che nel caso più rilevante passa da 0.34 a 2.08** aggiungendo 0.32 kg di vapore per kg di biomassa.

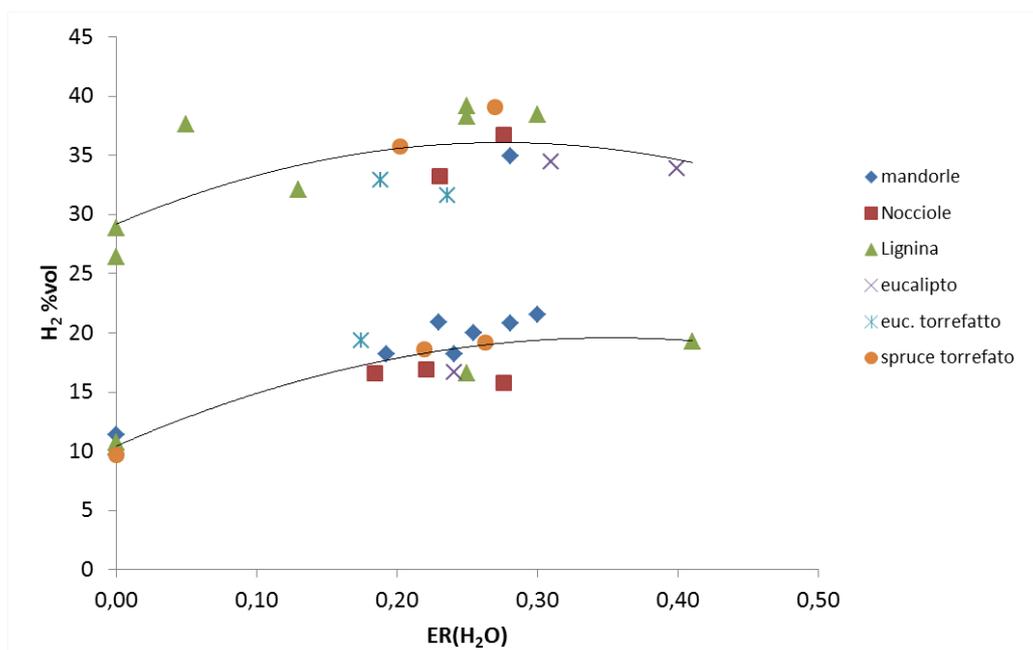


Figura 35: Contenuto di H₂ nel syngas in funzione del rapporto di equivalenza ER(H₂O), grafico comprensivo di tutti i test sperimentali effettuati.

Tabella 13: Rese di H₂, CO e CO₂ in funzione del rapporto di equivalenza ER(H₂O)

	ER (O ₂)	ER (H ₂ O)	H ₂ g/kg	CO g/kg	CO ₂ g/kg
TS1	0,23	0	20	650	436
TS3	0,23	0,26	52	576	854
A22	0,22	0	18	578	341
A22/41	0,22	0,41	35	402	629
O22	0,22	0	26	761	366
O22/30	0,22	0,30	49	330	868
O18	0,18	0	31	629	510
O18/25	0,18	0,25	44	450	709
MAS1(24)	0,24	0	15	635	451
MA4(24/25)	0,24	0,25	36	630	643

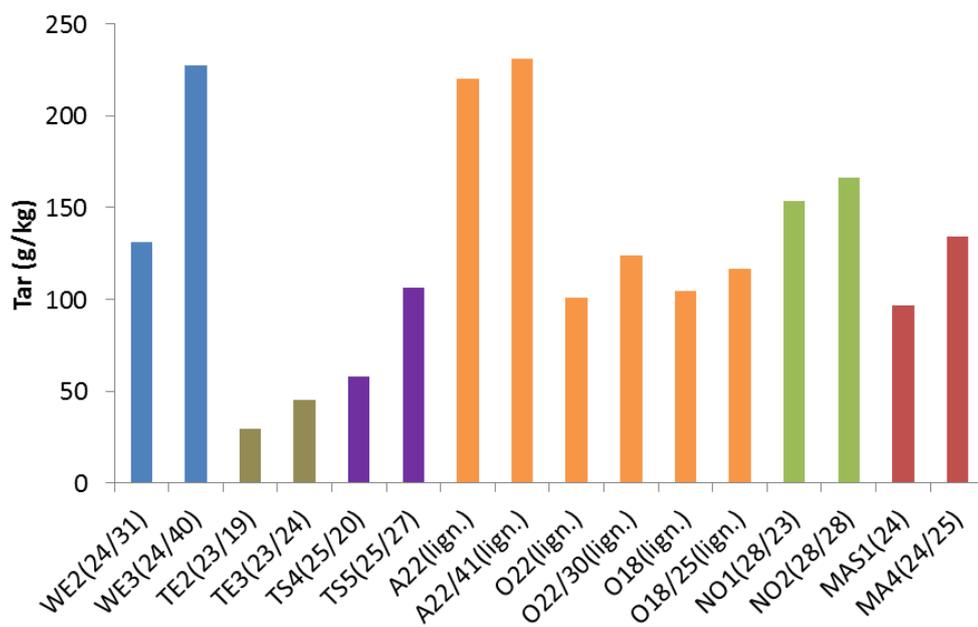


Figura 36: Resa del tar in funzione dei rapporto di equivalenza ER(H₂O).

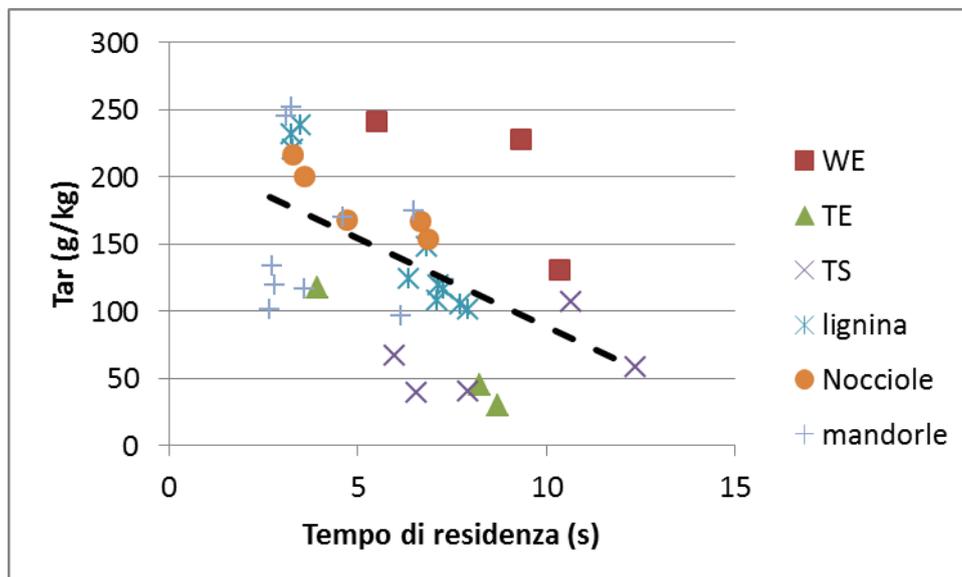


Figura 37: Resa del tar in funzione del tempo di residenza del syngas nel letto, grafico comprensivo di tutti i test sperimentali.

3.6 INFLUENZA DEL RAPPORTO DI EQUIVALENZA ER(O₂)

In questo studio la gassificazione del legno e del corrispondente torrefatto, dei residui ligninici della produzione di etanolo e di due varietà di residui agroindustriali in un reattore updraft è stata analizzata valutando i profili di temperatura e la composizione del syngas al variare del flusso d'aria.

In accordo con la letteratura, nei test sperimentali effettuati con queste biomasse è stato riscontrato che all'aumentare della portata di aria, e quindi dell'incidenza delle reazioni di combustione, corrisponde un aumento della temperatura media nel letto, come si evince dal grafico di Figura 38. Il processo complessivo di gassificazione è influenzato da diversi fattori: il fattore temperatura, il fattore "chimico" (ossia la disponibilità di agente ossidante) e il fattore fluidodinamico (flusso molare e flusso volumetrico). In particolare, il grafico 39A mostra un andamento decrescente della concentrazione di idrogeno all'aumentare della temperatura media, ovvero dell'ER(O₂), fino a circa 720-730°C e poi crescente, sia nel caso di gassificazione con ossigeno che con aria. Il contenuto di CO ha, invece, un andamento opposto, aumenta con il crescere della temperatura media per poi diminuire, mostrando i valori massimi sempre nell'intervallo di temperatura 720°C - 730°C (Figura 39B). In entrambi i grafici, la parte in rosso evidenzia i dati relativi alle prove con ossigeno e si può notare che il contenuto di H₂ e CO nel syngas pulito sia maggiore rispetto ai dati in blu relativi alle prove con aria. Al netto dell'effetto diluente dell'N₂ dell'aria, tali variazioni risultano confermate dalle rese di processo che presentano gli stessi andamenti. Alti valori di ER(O₂) favoriscono la combustione e la produzione di CO₂ che ha un andamento crescente con la temperatura media del letto da 730°C (Figura 39C), tuttavia, anche la reazione di water gas shift contribuisce alla formazione di CO₂. È indicativo, infatti, che gli andamenti di H₂, CO₂ e CO siano complementari, in accordo con una predominanza delle reazioni di water gas shift nei range esaminati quando il vapore è usato come agente co-gassificante.

La Figura 39D mostra che l'aumento della temperatura media del reattore da 710°C, conseguente all'aumento della portata di aria, comporta un incremento della resa di gas sia nel caso di gassificazione con aria sia con ossigeno. Utilizzando O₂ con e senza l'aggiunta di vapore, essa è compresa nell'intervallo 1.1 m³/kg – 1.5 m³/kg, mentre nel caso dell'aria con e senza l'aggiunta di vapore si osservano valori più alti, per la presenza di N₂, di 1.6 m³/kg – 2.8 m³/kg. L'aumento della resa in syngas è dovuta alla maggiore efficienza di conversione del carbonio corrispondente alle favorevoli condizioni termiche³⁶. La produzione di tar, in tutti i test effettuati, mostra un

comportamento generale complementare alla resa di syngas. D'altra parte la chimica del processo, come già evidenziato nel caso dei gusci di mandorla, prevede solo due tipologie di prodotti il syngas e il tar, oltre ovviamente le ceneri, e questa evidenza conferma la correttezza dei bilanci di massa. Inoltre, in letteratura, è stato riportato che le alte temperature favoriscono il cracking e il reforming del tar permettendo quindi di ottenere contemporaneamente una diminuzione dello stesso e un aumento della resa di gas. I dati sperimentali confermano la correlazione inversa tra la produzione di tar e quella degli idrocarburi incondensabili, i quali mostrano lo stesso andamento della resa del syngas (Figura 40E). Tuttavia, portate di aria alte all'interno del gassificatore producono lo stesso effetto del flusso di vapore: incrementano il flusso totale di gas e riducono il tempo di permanenza delle molecole condensabili nel letto, causando un aumento del contenuto di tar. Secondo i dati di letteratura, un tempo di residenza più lungo permette il cracking dei composti organici in H_2 e idrocarburi incondensabili secondo le reazioni consecutive (39). L'analisi della resa dei composti organici condensabili e della concentrazione di idrocarburi incondensabili in funzione del tempo di residenza del gas, riportati in Figura 37 e 40F rispettivamente, supportano queste conclusioni. Dall'equazione della curva interpolante, inoltre, è possibile osservare che, nell'intervallo di residenza considerato, **il contenuto di tar diminuisce di circa il 10% ogni secondo di permanenza nel letto reattivo.**

Ad alti $ER(O_2)$, le temperature massime di processo misurate nel letto aumentano fin oltre i $1000^\circ C$ sia con aria sia con ossigeno, a meno che non vi sia l'aggiunta di vapore. La comparsa di zone ad alta temperatura per un eccesso di ossidante costituisce ovviamente un problema, infatti tale condizione provoca la fusione delle ceneri che tendono a depositarsi sulle pareti del reattore causando il cosiddetto "bed sintering" con la conseguente formazione di agglomerati e depositi che possono intasare completamente il reattore. Nelle condizioni sperimentate, con un $ER(H_2O) > 0.2$, le temperature in prossimità della griglia si abbassano generalmente di circa $200^\circ C$, ottenendo, quindi, temperature massime al di sotto di $950^\circ C$. L'analisi dei profili di temperatura, misurati dalle termocoppie disposte lungo l'asse del reattore, mostra che, in generale, con l'uso di ossigeno come agente gassificante la temperatura più alta viene registrata in vicinanza della grata, nella sezione in cui l'ossigeno viene in contatto con il char ad alta temperatura, mentre nel caso di aria essa è a circa 25 cm dalla griglia. Usando il vapore come agente co-gassificante, la zona a più alta temperatura è localizzata generalmente a circa 30 cm dal fondo, in una parte del letto in cui la cenere è ancora dispersa nel char ed è quindi minore il rischio di fusione o sinterizzazione delle ceneri.

L'andamento relativamente complesso dei profili di temperatura lungo l'altezza del reattore è il risultato della serie di reazioni endotermiche ed esotermiche che avvengono all'interfaccia solido-gas e in fase gas nonché dei trasferimenti di massa e di calore.

I dati sperimentali mostrano che il potere calorifico del gas prodotto aumenta con la temperatura media del letto raggiungendo un valore massimo per poi decrescere, in quanto una frazione maggiore del potenziale entalpico della biomassa è trasformata in calore sensibile, sia nel caso di gassificazione con aria che con ossigeno (Figura 41). Nel caso di utilizzo dell'aria come agente gassificante, con e senza vapore, il LHV del syngas ottenuto è compreso tra 4.0 MJ/kg – 6.4 MJ/kg, mentre se si usa l'O₂, con e senza vapore, si ottengono valori significativamente più alti e compresi tra 8.13 – 11.1 MJ/kg. La frazione di energia trasferita dalla biomassa al vettore gassoso pulito e secco (CGE) calcolata a partire dai dati misurati nei vari test, evidenzia una correlazione positiva con l'ER(O₂). **L'uso di ossigeno puro comporta un aumento della CGE rispetto alla gassificazione con aria.** Come nel caso del vapore, l'utilizzo dell'ossigeno ha un suo costo che potrebbe essere utile valutare, almeno sotto il profilo energetico. Con le attuali tecnologie si stima in 0.79 MJ/kgO₂ il fabbisogno energetico per la produzione di ossigeno puro⁹⁰. Quando tale valore è inserito nell'equazione di calcolo della CGE, essa si riduce di 0.007- 0.011, un'incidenza percentualmente bassa.

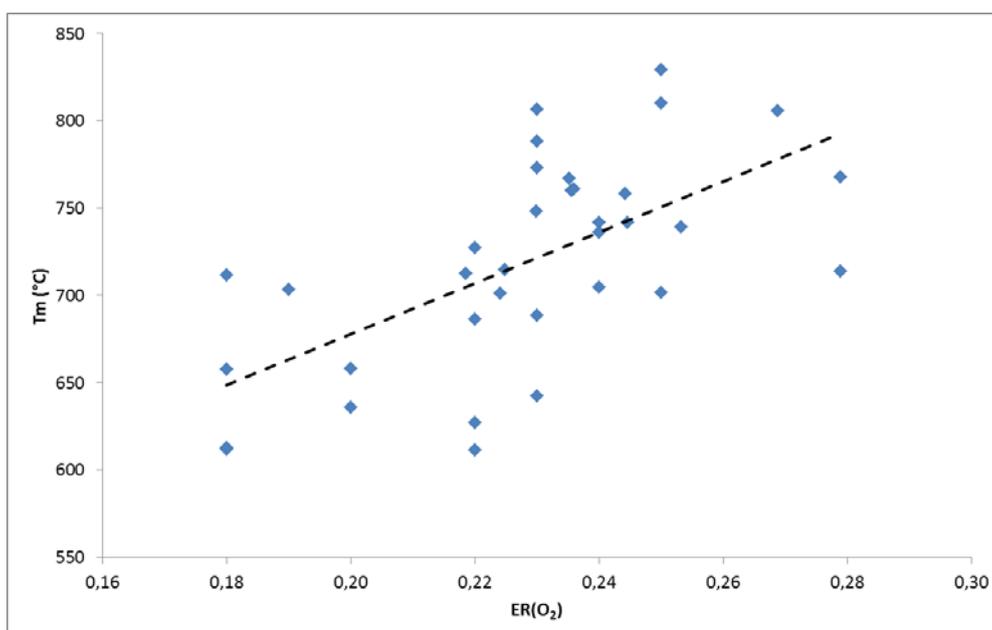


Figura 38: Temperatura media nel letto reattivo in funzione del rapporto di equivalenza ER(O₂). Grafico comprensivo di tutti i test sperimentali effettuati.

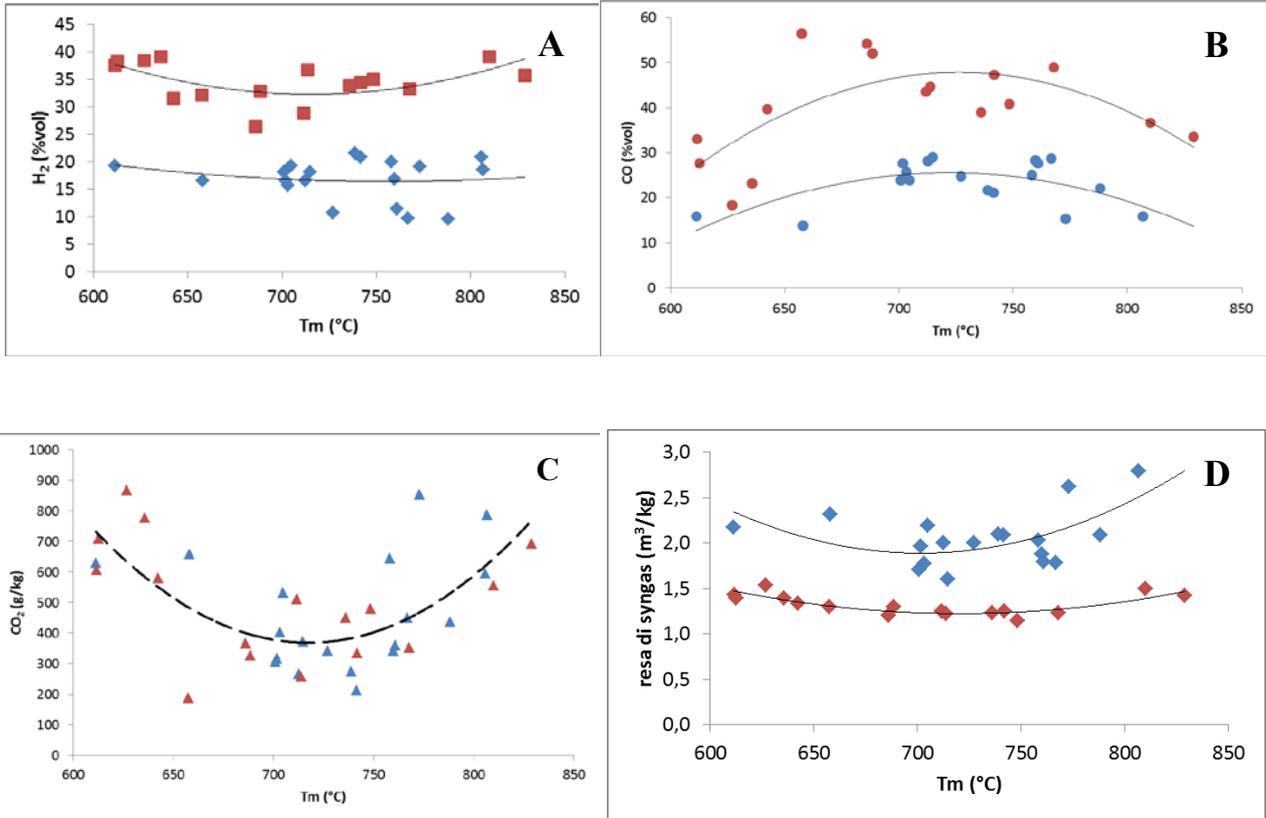


Figura 39: Contenuto di H_2 , CO e CO_2 nel syngas e resa del syngas in funzione della temperatura media nel letto reattivo. Grafici comprensivi di tutti i test sperimentali effettuati. In blu i dati sperimentali riferiti a prove effettuate con aria, in rosso quelli ottenuti con ossigeno.

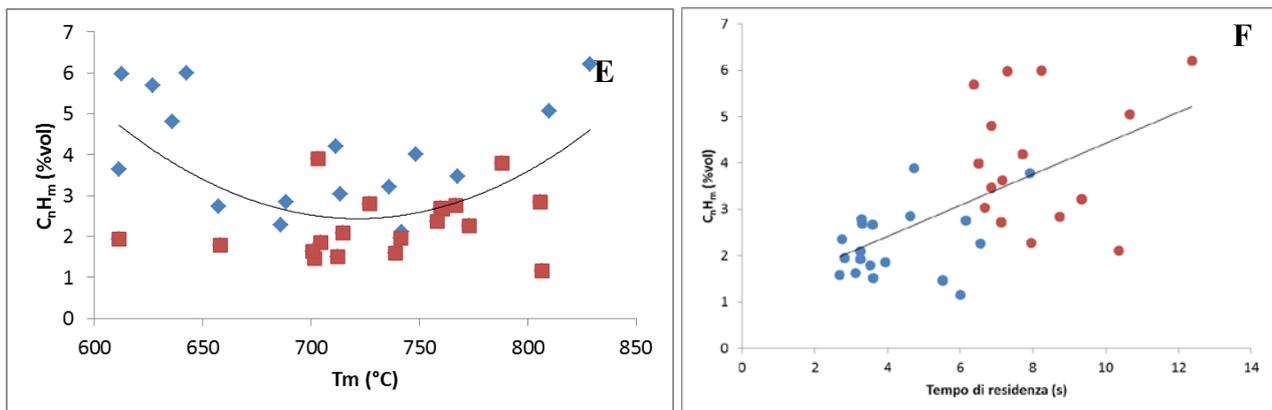


Figura 40: Contenuto di idrocarburi incondensabili nel syngas in funzione della temperatura media nel letto (E) e del tempo di residenza (F). Grafico comprensivo di tutti i test sperimentali effettuati. In blu i dati sperimentali riferiti a prove effettuate con aria, in rosso quelli ottenuti con ossigeno.

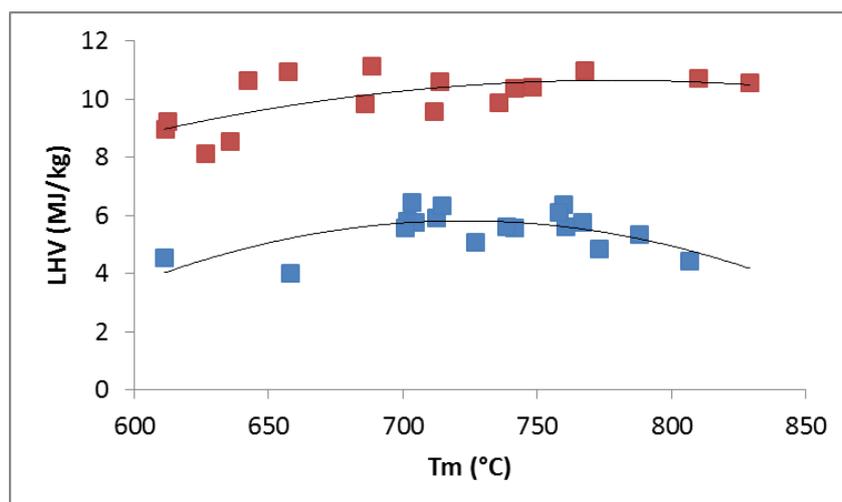


Figura 41: Potere calorifico inferiore del syngas in funzione della temperatura media nel letto. Grafico complessivo di tutti i test sperimentali effettuati. In blu i dati sperimentali riferiti a prove effettuate con aria, in rosso quelli ottenuti con ossigeno.

4 CONCLUSIONI

In questa tesi è stata studiata la gassificazione di differenti tipologie di materiali lignocellulosici considerando, in particolare, l'effetto dei rapporti di equivalenza $ER(O_2)$ ed $ER(H_2O)$ e del pretrattamento di torrefazione.

Sono state determinate le prestazioni del processo su scala pilota in termini di efficienza di conversione energetica e di qualità del syngas identificando elementi comuni utili all'ottimizzazione della conversione termochimica delle biomassa in reattori a letto fisso, tipo updraft.

La metodologia adottata ha previsto la gassificazione delle biomassa al variare di $ER(O_2)$ e $ER(H_2O)$ per poi estrapolare le evidenze sperimentali in principi generalmente applicabili in questo ambito.

Sperimentalmente, sono state effettuate delle campagne utilizzando un impianto pilota autotermico alimentato da circa 20 kg/h di: 1) legno (eucalipto); 2) legno torrefatto (da eucalipto e abete rosso); 3) residuo industriale di bioraffineria (lignina di paglia e canna); 4) residui agroindustriali (gusci di mandorla e di nocciola). I test sono stati condotti utilizzando aria, ossigeno e miscele di questi con vapore come agenti gassificanti; le correnti di processo in ingresso e in uscita sono state monitorate sia in termini di composizione chimica che di portata.

Il confronto diretto dei test di gassificazione del **legno di eucalipto e del corrispondente torrefatto** ha dimostrato che **il pretrattamento di torrefazione ha effetti positivi sulla qualità del syngas e sulle performance dell'impianto**, sebbene la biomassa vergine sia più reattiva alla microscala della TGA. In particolare, è stato osservato che, **in media, il contenuto di tar nel syngas ottenuto dal torrefatto è 1/5 di quello misurato nel syngas dal legno vergine**, mentre gli idrocarburi incondensabili sono il doppio. Inoltre, è stato osservato un **incremento del 44% nella potenza termica dell'impianto rispetto all'uso della biomassa tal quale**. Anche il cambio di ossidante, da aria ad ossigeno, porta ad un aumento della potenza. La CGE raggiunge il valore di 0.85 usando biomassa torrefatta e una miscela di ossigeno e vapore come agente co-gassificante mentre usando la biomassa vergine, in condizioni simili, la CGE è pari a 0.67.

Nei test di gassificazione del **legno di eucalipto**, la CLE è stata mediamente 0.20 e questo valore evidenzia come sia importante il recupero della corrente liquida nei reattori updraft.

L'eucalipto torrefatto assicura prestazioni dell'impianto migliori rispetto **all'abete torrefatto** grazie alla maggiore reattività e alla maggiore bulk density che permettono una maggiore velocità di alimentazione della biomassa. La capacità di gassificazione del reattore updraft è direttamente proporzionale alla reattività del feedstock, come mostrato dalla TGA, quando è espressa in termini di flussi in volume anziché di flussi in massa.

Con tutte e tre le tipologie di legno, si è osservato che l'aggiunta di vapore ha effetti positivi sul rapporto molare H_2/CO , il quale, nel caso di TS, raggiunge il valore di 1.17.

Il potere calorifico del syngas ottenuto con ossigeno raddoppia rispetto al valore ottenuto utilizzando aria e raggiunge il valore di 11.1 MJ/m^3 nel caso di eucalipto torrefatto.

Il **residuo umido delle bioraffinerie** è un eccellente feedstock per produrre syngas ricco di idrogeno con elevata efficienza energetica. In particolare è stato osservato che **il rapporto molare H_2/CO nel syngas può essere incrementato da 0.4 a 1.2 aggiungendo vapore all'aria come agente co-gassificante e può raggiungere il valore di 2.08 utilizzando un rapporto ottimale di ossigeno e vapore**.

Le prove in TGA dei due residui, da canna e da paglia, condotta in aria, azoto e O₂, con velocità di riscaldamento simili a quelle misurate nel gassificatore, hanno evidenziato che il 75% - 80% della massa organica è volatilizzata prima che il solido raggiunga la zona di gassificazione e combustione.

L'ordine apparente della reazione di combustione pari a 0.1-0.2 mostra una debole dipendenza dalla pressione parziale dell'ossigeno al di sotto di 400°C.

I test sull'impianto mostrano che il residuo è completamente convertito in vettori energetici gassosi e liquidi con un'efficienza energetica complessiva fino all'87%. La gassificazione in ossigeno e vapore fornisce i miglior risultati in termini di potere calorifico inferiore (fino a 10.9 MJ/m³), potenza termica dell'impianto (fino a 67 kW) e CGE (fino a 0.78).

Il contenuto di tar è inversamente correlato al tempo di residenza del gas nel letto, secondo una reazione di ordine zero per il cracking del tar in idrocarburi incondensabili e idrogeno.

Anche la gassificazione dei **gusci di nocciola e di mandorla** è stata condotta in modalità autotermica senza particolari problemi nella gestione del processo. Il rapporto H₂/CO varia significativamente a seconda che sia o non sia utilizzato vapore, a causa della reazione di water gas shift; ad esempio per i gusci di mandorla il rapporto H₂/CO aumenta da 0.34 a 0.99 utilizzando vapore. Oltre un certo valore di ER(H₂O) non si osservano ulteriori miglioramenti nella qualità del syngas, a causa dell'abbassamento della temperatura del letto reattivo provocato dall'immissione del vapore.

I poteri calorifici inferiori del syngas ottenuto dai gusci di nocciola e di mandorla sono paragonabili e raggiungono il valore massimo di 11.0 MJ/m³ usando ossigeno e vapore, in tali condizioni si ottiene anche il valore più alto di potenza termica dell'impianto pari a 76.7 kW.

Per entrambi i residui, il contenuto di tar nel syngas è fortemente correlato all'ER(O₂). Nel caso dei gusci di nocciola, gli idrocarburi condensabili hanno un comportamento correlato al tempo di permanenza del syngas nel letto reattivo, mentre nel caso delle mandorle appare influenzato maggiormente dalla temperatura del letto.

Il cambio di agente ossidante da aria ad ossigeno e l'aggiunta di vapore si traducono in un incremento della CGE che raggiunge il valore di 0.76.

L'analisi dei dati evidenzia che **all'aumentare dell'ER(H₂O) la produzione di H₂ aumenta**, essendo favorite le reazioni di WGS e di water gas. Tale incremento è stato osservato sia nel caso di

gassificazione con aria (da 9.7% - 11.4% a 15.8% - 21.6%) che con ossigeno (da 26.4% - 28.9% a 31.6% - 39.2%).

A parità di $ER(O_2)$, con l'aggiunta di vapore, il CO diminuisce mentre l' H_2 e la CO_2 aumentano, come previsto dalla reazione di water gas shift, che appare quindi dominante nel sistema. Corrispondentemente, anche il rapporto H_2/CO è significativamente incrementato rispetto alla gassificazione condotta in assenza di vapore, e, nel caso più rilevante, passa da 0.34 a 2.08 aggiungendo 0.32 kg di vapore per kg di biomassa.

Tuttavia, un eccesso di vapore può risultare in un effetto negativo sulla produzione di H_2 a causa del raffreddamento del letto.

In tutte le prove effettuate con il vapore, si è osservato un incremento del contenuto di idrocarburi condensabili nel syngas. Il contenuto di **tar risulta inversamente correlato al tempo di residenza** del gas nel letto reattivo secondo una reazione di ordine zero per il cracking del tar in idrocarburi incondensabili e idrogeno e l'uso di vapore aumenta il flusso totale di syngas riducendone il tempo di permanenza. La produzione di idrocarburi incondensabili e dell'idrogeno valutata rispetto al tempo di residenza corrobora tale ipotesi. In tale contesto è da considerare che la temperatura del vapore alimentato (160°C) raffredda la parte bassa del reattore rispetto alla corrispondente conduzione con sola aria o ossigeno, condizione più favorevole alla produzione di tar.

Il LHV del syngas è più basso impiegando vapore, sia nel caso di gassificazione con aria che con ossigeno, sia per la diminuzione delle temperature medie nel letto sia per il minor tempo di residenza, parametri che favoriscono l'aumento di tar.

La **CGE ha una correlazione positiva con l' $ER(H_2O)$** . Le efficienze *nette* mostrano valori più bassi per esempio del 1% - 6.6% utilizzando 0.06 - 0.45 kg di vapore/kg di biomassa. Come nel caso della produzione di H_2 , valori troppo alti di $ER(H_2O)$ incidono negativamente sulla CGE.

L'uso del vapore come agente co-gassificante ha un costo energetico quantificabile nel 3-4% del LHV della biomassa in alimento. A fronte di questo consumo relativamente basso, vi sono **vantaggi importanti per quanto riguarda la conduzione del processo e l'aumento della resa di idrogeno**. Nei test sperimentali effettuati con queste biomasse è stato riscontrato un aumento della temperatura media nel letto all'aumentare della portata di aria. Nelle condizioni sperimentate, con un

$ER(H_2O) > 0.2$ le temperature in prossimità della griglia si abbassano di circa $200^\circ C$, mantenendo la temperature sotto $950^\circ C$, in condizioni comunque favorevoli alla cinetica di gassificazione con vapor d'acqua e CO_2 . Inoltre, la zona a più alta temperatura è localizzata generalmente a circa 30 cm dal fondo, in una parte del letto in cui la cenere è ancora dispersa nel char ed è quindi minore il rischio di fusione o sinterizzazione delle ceneri.

In tutti i test sperimentali **i profili termici corrispondono a una sequenza di reazioni endotermiche ed esotermiche** che avvengono all'interfaccia solido-gas e in fase gas.

La gassificazione effettuata nell'impianto dipende dalla temperatura, da un fattore "chimico", ossia dalla disponibilità di specie chimiche ossidanti, e da un fattore fluidodinamico ossia il flusso molare e il flusso volumetrico dei reagenti e dei prodotti. La concentrazione di **H_2 decresce all'aumentare dell' $ER(O_2)$, fino a circa $720-730^\circ C$ e poi cresce**, mentre **il CO ha un andamento opposto**, sia nel caso di gassificazione con ossigeno che con aria.

È stato evidenziato che nelle prove effettuate **con ossigeno il contenuto e la resa di H_2 e CO nel syngas è maggiore rispetto alle prove con aria**.

Alti valori di $ER(O_2)$ favoriscono la combustione e la produzione di CO_2 , tuttavia, anche la reazione di water gas shift contribuisce ad essa. È indicativo, infatti, che gli andamenti di H_2 , CO_2 e CO siano complementari, in accordo con una predominanza delle reazioni di water gas shift nei range esaminati quando il vapore è usato come agente co-gassificante.

L'aumento della temperatura media del reattore da $710^\circ C$, comporta un incremento della resa di gas sia nel caso di gassificazione con aria sia con ossigeno, dovuta alla maggiore efficienza di conversione del carbonio corrispondente alle favorevoli condizioni termiche.

La produzione di tar, in tutti i test effettuati, mostra un comportamento generale complementare alla resa di syngas. Infatti le alte temperature favoriscono il cracking e il reforming del tar permettendo quindi di ottenere contemporaneamente una diminuzione dello stesso e un aumento della resa di gas. Inoltre, gli idrocarburi incondensabili mostrano lo stesso andamento della resa del syngas confermando la correlazione inversa con la produzione di tar. Tuttavia, portate di aria alte all'interno del gassificatore producono lo stesso effetto del flusso di vapore, causando un aumento del contenuto di tar, come dimostrato dall'analisi dei dati sperimentali relativi alla resa dei composti organici condensabili e della concentrazione di idrocarburi incondensabili in funzione del tempo di

residenza del gas. Dall'equazione della curva interpolante, inoltre, è possibile osservare che, nell'intervallo di residenza considerato, **il contenuto di tar diminuisce di circa il 10% per ogni secondo di permanenza nel letto reattivo.**

Il potere calorifico del gas prodotto aumenta con la temperatura media del letto raggiungendo un valore massimo per poi decrescere, in quanto una frazione maggiore del potenziale entalpico della biomassa è trasformata in calore sensibile, sia nel caso di gassificazione con aria, valori tra 4.0 MJ/kg – 6.4 MJ/kg, che con ossigeno valori significativamente più alti e compresi tra 8.13 – 11.1 MJ/kg.

La CGE evidenzia una correlazione positiva con l'ER(O₂).

Anche utilizzando ossigeno si ha un guadagno in termini di CGE rispetto alla gassificazione con aria effettuata allo stesso ER(O₂). L'utilizzo dell'ossigeno ha un costo che in termini energetici è stimato in 0.79 MJ/kgO₂ con le tecnologie correnti di separazione dall'aria; la differenza tra CGE e CGE netta risulta mediamente dell'1%, quindi un'incidenza relativamente bassa.

5 LISTA DEGLI ACRONIMI

A/O/S	Test effettuato con aria/ossigeno/ vapore
CGE	Cold Gas Efficiency
CLE	Cold Liquid Efficiency
ER(H₂O)	Equivalence Ratio (gassificazione con vapore)
ER(O₂)	Equivalence Ratio (combustione)
HHV	High Heating Value
HRC	Hydrolitic Residue Cane
HRS	Hydrolitic Residue Straw
LHV	Low Heating Value
M	Almond Shell
N	Hazelnut Shell
S/B	Steam to Biomass ratio
S/C	Steam to carbon ratio
TE	Torrefied Eucaliptus Wood
TS	Torrefied Spruce
WE	Wood Eucaliptus

6 BIBLIOGRAFIA

- 1) B.M. Jenkins, L.L. Baxter, T.R. Miles Jr., T.R. Miles. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, Volume 54, Issues 1–3, March 1998, Pages 17–46.
- 2) L. Wang, C. L. Weller, D. D. Jones, M. A. Hanna. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32, 573–581-
- 3) P. Basu. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. *Academic Press- Elsevier Inc., Oxford (UK)*, 2010, DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00005-2, ISBN 978-0-12-374988-8.
- 4) M.L. De Souza-Santos. Solid Fuels Combustion and Gasification. *Marcel Dekker, Inc.*, 2004, ISBN: 0-8247-0971-3.
- 5) H. Knoef. Practical aspects of biomass gasification. Handbook Biomass Gasification. 2005, H. Knoef. *BTG-Biomass Technology Group (BTG)*, ISBN: 90-810068-1-9. Enschede, the Netherlands.
- 6) M.J. Prins , K.J. Ptasinski, FJJG Janssen. Thermodynamics of gas-char reactions: First and second law analysis. *Chem Eng Sci*, 2003, 58,1003 – 1011
- 7) C. Higman, M. Van Der Burgt. Gasification. 2003, *Gulf Professional Publishing, Elsevier Science*, ISBN:0-7506-7707-4.
- 8) P.L. Spath and D.C. Dayton. Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. 2003, NREL/TP-510-34929.
- 9) L. K. Mytelka, G. Boyle. Making choices about hydrogen. Open book disponibile all'indirizzo: <http://www.idrc.ca/openebooks/413-0/>
- 10) J.A. Ruiza, M.C. Juárez, M.P. Morales, P. Muñoz, M.A. Mendivil. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18, 174-183.
- 11) P. Plis, R.K. Wilk. Theoretical and experimental investigation of biomass gasification process in a fixed bed gasifier. *Energy*, 36, 2011, 3838-3845.
- 12) C. Lucas, D. Szewczyk, W. Blasiak, S. Mochida. High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass and Bioenergy*, 2004,27, 563–575.
- 13) C. Di Blasi, G. Signorelli, G. Portoricco. Countercurrent Fixed-Bed Gasification of Biomass at Laboratory Scale. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 2571-2581.
- 14) J. Han, H. Kim. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. *Renewable Sustainable Energies Rev*, 2008, 12, 397-416.

-
- 15) S. Anis, Z.A. Zainal. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Rev*, 2011, 15,2355–2377.
- 16) C. Li, K. Suzuki. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. *Renewable and Sustainable Energy Rev*, 2009, 13, 594–604.
- 17) C. Xu , J. Donald, E. Byambajav , Y. Ohtsuka . Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification. *Fuel*, 2010, 89,1784–1795.
- 18) E. Kurkela, P. Stahlberg, P. Simell, J. Leppalahti. Updraft gasification of peat and biomass. *Biomass*, 1989, 19-37.
- 19) A.G. Buekens, A.V. Bridgwater, G.L. Ferrero, K. Maniatis. Commercial and marketing aspects of gasifiers. *Commission of the European communities; 1990. EUR 12736.*
- 20) AACM Beenackers, K. Maniatis. In: Chartier P, Beenackers AACM, Grassi G, editors. *Ninth European bioenergy conference. Oxford: Pergamon Press;1996, 228–259.*
- 21) K. Maniatis. In: Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion. *Oxford: Blackwell; 2001, 1–31.*
- 22) Asadullah, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2014, 29, 201–215.
- 23) Neubauer, Y. J. Strategies for Tar Reduction in Fuel-Gases and Synthesis-Gases from Biomass Gasification. *Sustainable Energy Environ*. 2011, 67-71.
- 24) P. J. Woolcock, R. C. Brown. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy*, 2013,52, 54-84.
- 25) S.D. Sharma, , M. Dolan, D. Park, L. Morpeth, A. Ilyushechkin, K. McLennan, D.J. Harris, K.V. Thambimuthu. A critical review of syngas cleaning technologies — fundamental limitations and practical problems. *Powder Technology*, 2008,180, 115–121.
- 26) C. Branca, C. Di Blasi, C. Russo. Devolatilization in the temperature range 300-600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification. *Fuel*, 84, 2005, 37-45.
- 27) C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 3190-3202.
- 28) A. Kumar, D. D. Jones, M. A. Hanna. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies*, 2009,556-581.
- 29) L. Wang, C. L. Weller, D. D. Jones, M. A. Hanna. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy*, 2008,32, 573–581.
- 30) A. Saravanakumar, T.M. Haridasan, Thomas B. Reed, R. Kasturi Bai. Experimental investigations of long stick wood gasification in a bottom lit updraft fixed bed gasifier. *Fuel*, 2007,86 2846-2856.

-
- 31) U. Arena. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 2012, 32, 625–639.
- 32) I. Narváez , A. Orío , M. P. Aznar , J. Corella. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2110–2120.
- 33) M. Seggiani, S. Vitolo, M. Puccini, A. Bellini. Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. *Fuel*, 2012, 93, 486-491.
- 34) B. Li, H. Chen, H. Yang, X. Wang, S. Zhang. Characteristics of the Temperature Distribution and Product Gas Evolving of an Updraft Biomass Gasifier. *Energy Fuels*, 2013, 27, 1460–1465.
- 35) D. S. Gunarathne, A. Mueller, S. Fleck, T. Kolb, J. K. Chmielewski, W. Yang, W. Blasiak. Gasification Characteristics of Hydrothermal Carbonized Biomass in an Updraft Pilot-Scale Gasifier. *Energy Fuels*, 2014, 28, 1992–2002.
- 36) N. Gao, A. Li, C. Quan, F. Gao. Hydrogen- rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 5430-5438.
- 37) Emami Taba L., Irfan M.F., W. A. M. Wan Daud, M. H. Chakrabarti. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, 5584–5596.
- 38) Feroso J, Arias B, Plaza MG, Pevida C, Rubiera F, Pis JJ, et al. High-pressure CO-gasification of coal with biomass and petroleum coke. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 926–32.
- 39) Kim YJ, Lee JM, Kim SD. Coal gasification characteristics in an internally circulating fluidized bed with draught tube. *Fuel*, 1997, 76, 1067–73.
- 40) Cao Y., Wang Y., Riley J.T., Pan W-P. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87, 343–53.
- 41) A.K. Gupta, W. Cichonski. Ultrahigh Temperature Steam Gasification of Biomass and Solid Wastes. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24, 1179-1189.
- 42) G. Maschio, A. Lucchesi, G. Stoppato. Production of syngas from biomass. *Bioresource Technology*, 1994, 48, 119-126.
- 43) D. S. Gunarathne, A. Mueller, S. Fleck, T. Kolb, J. K. Chmielewski, W. Yang, W. Blasiak. Gasification Characteristics of steam exploded biomass in an Updraft Pilot-Scale Gasifier. *Energy*, 2014, 71, 496–506.
- 44) C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 2003, 82, 835–842
- 45) P. Mathieu, R. Dubuisson. Performance analysis of a biomass gasifier. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43, 1291-1299

-
- 46) L. García , M. L. Salvador , J. Arauzo , R. Bilbao. Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition. *Energy and Fuel*, 1999, 13, 851–859
- 47) E.G. Pereira, J.N. Da Silva, J. L. De Oliveira, C. S. Machado. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2012, 16, 4753–4762
- 48) N. Cerone, F. Zimbardi, L. Contuzzi, E. Alvino, O. Carnevale, V. Valerio. Updraft Gasification at Pilot Scale of Hydrolytic Lignin Residue. *Energy Fuels* 2014, 28, 3948-3956
- 49) M. Dudyński, J. C. Van Dyk, K. Kwiatkowski, M. Sosnowska. Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation. *Fuel Processing Technology*, 2015 131, 203-212.
- 50) M. J. C. Van der Stelt, H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, K. J. Ptasinski. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and bioenergy*, 2011, 35, 3748-3762
- 51) M. Kwapinska, G. Xue, A. Horvat, L. P. Rabou, S. Dooley, W. Kwapinski, J. J. Leahy. Fluidized Bed Gasification of Torrefied and Raw Grassy Biomass (*Miscanthus × giganteus*). The Effect of Operating Conditions on Process Performance *Energy & Fuels* , 2015, 29, 7290-7300
- 52) W. J. Hall. Assessment of carbon dioxide emissions reductions achievable by using torrefaction. *Journal of the Energy Institute*, 2012, 85, 103-113
- 53) P. C. Kuo, W. Wu, W. H. Chen. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel*, 2014, 117, 1231-1241
- 54) L. R. Clausen. Maximizing biofuel production in a thermochemical biorefinery by adding electrolytic hydrogen and by integrating torrefaction with entrained flow gasification. *Energy*, 2015, 85, 94-104
- 55) C. Couhert, S. Salvador, J.M. Commandre. Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel*, 2009 , 88, 2286-2290.
- 56) Energy Research Centre of the Netherlands (ECN). *Database for Biomass and Waste*; <https://www.ecn.nl/phyllis2/>
- 57) B. Arias, C. Pevida, J. Feroso, M. G. Plaza, F. Rubiera, J. J. Pis. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process. Technol.*, 2008, 89, 169-175.
- 58) M. Phanphanich, S. Mani. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource technology*, 2011, 102, 1246-1253
- 59) G. A. Tsalidis, K. Voulgaris, K. Anastakis, W. De Jong, J. H. Kiel. Influence of Torrefaction Pretreatment on Reactivity and Permanent Gas Formation during Devolatilization of Spruce. *Energy Fuels*, 2015, 29, 5825-5834
- 60) P. McNamee, L. I. Darvell, J. M. Jones, A. Williams. The combustion characteristics of high-heating-rate chars from untreated and torrefied biomass fuels. *Biomass Bioenergy*, 2015, 82, 63-72.
- 61) T. Pintiaux, D. Viet, V. Vandenbossche, L. Rigal, A. Rouilly. Binderless materials obtained by thermo-compressive processing of lignocellulosic fibers: a comprehensive review. *BioResources*, 2015, 10, 1915-1963.

-
- 62) D. Vamvuka, S. Troulinos, E. Kastanaki. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials. *Fuel*, 2006, 85, 1763-1771.
- 63) D. Sutton, B. Kelleher, J. R. Ross. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process. Technol.*, 2001, 73, 155-173.
- 64) J. O. Brito, F. G. Silva, M. M. Leão, G. Almeida. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99, 8545-8548,
- 65) E. Balu, U. Lee, J. N. Chung. High temperature steam gasification of woody biomass - A combined experimental and mathematical modeling approach. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 40, 14104-14115.
- 66) W. Eisermann, P. Johnson, W. L. Conger. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash. *Fuel Process. Technol.*, 1980, 3, 39-53.
- 67) L. Fagbemi, L. Khezami, R. Capart. Pyrolysis products from different biomasses application to the thermal cracking of tar. *Appl. Energy*, 2001, 69, 293-306.33
- 68) C. Lucas, D. Szewczyk, W. Blasiak, S. Mochida. High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass Bioenergy*, 2004, 27, 563-575.
- 69) C. Di Blasi. Modeling of chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2008, 34, 47-90.
- 70) D. Vamvuka. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes - An overview. *Int. J. Energy Res.*, 2011, 35, 835-862.
- 71) S. S. Hashim, A. R. Mohamed, S. Bhatia. Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, 15, 1284-1293.
- 72) C. Lindfors, V. Paasikallio, E. Kuoppala, M. Reinikainen, A. Oasmaa, Y. Solantausta. Co-processing of dry bio-oil, catalytic pyrolysis oil, and hydrotreated bio-oil in a micro activity test unit. *Energy Fuels*, 2015, 29, 3707-3714.
- 73) P. Sassner, M. Galbe, G. Zacchi. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass Bioenergy*, 2008, 32, 422-430.
- 74) A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, K. Varmuza. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 544, 191-198.
- 75) M. Coulson, J. Dahl, E. Gansekoele, A. Bridgwater, I. Obernberger, L. Van De Beld. In *Proceedings of the 2nd World Conference and Technical Exhibit on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, May 10-14, 2004; ETA-Florence Renewable Energies: Florence, Italy, 2004.*
- 76) G. L. Guo, D. C. Hsu, W. H. Chen, W. H. Chen, W. S. Hwang. Characterization of enzymatic saccharification for acid-pretreated lignocellulosic materials with different lignin composition. *Enzyme Microb. Technol.* 2009, 45, 80-87.
- 77) Y. Y. Bai, L. P. Xiao, Z. J. Shi, R. C. Sun. Structural variation of bamboo lignin before and after ethanol organosolv pretreatment. *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, 14, 21394-21413.

-
- 78) M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F., Cansell, C. Aymonier, Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35, 2011, 298-307.
- 79) J. Wang, M. Zhang, M. Chen, F. Min, S. Zhang, Z. Ren, Z., Y. Yan. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica acta* 444, 2006, 110-114
- 80) D. Sutton, B. Kelleher, J.R. Ross. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 73, 2001, 155-173.
- 81) N. Cerone, N., F. Zimbardi, A. Villone, A., N. Strjiugas, E.G. Kiyikci. Gasification of Wood and Torrefied Wood with Air, Oxygen, and Steam in a Fixed-Bed Pilot Plant. *Energy & Fuels*, 30,2016, 4034-4043.
- 82) S. Czernik, D.K. Johnson, S. Black. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass and Bioenergy*, 7, 1994, 187-192
- 83) R. Brunecky, B. S. Donohoe, M. J. Selig, H. Wei, M. Resch, M. E. Himmel, C. Kole. Basic Biological Research Relevant to Feedstock Conversion. In *Compendium of Bioenergy Plants: Corn ; Kole, C., Ed.; CRC Press, Taylor and Francis Group LLC: Boca Raton, FL, 2014*
- 84) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng *Fuel*, 2007, 86, 1781-1788.
- 85) A. Mimsa Charles, K. Joanne. Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification. *Fuel*, 62, 1983, 176–179 .
- 86) F. Miccio, B. Piriou, G. Ruoppolo, R. Chirone. Biomass gasification in a catalytic fluidized reactor with beds of different materials. *Chem. Eng. J.*, 2009, 154 369-374.
- 87) E. Alakangas, M. Junginger, J. van Dam, J. Hinge, J. Keränen, O. Olsson, C. Porsö, A. Martikainen, J. Rathbauer, L. Sulzbacher, P. Vesterinen, J. Vinterbäck. EUBIONET III - Solutions to biomass trade and market barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, 4277–4290.
- 88) M. L.Rabinovich, O. Fedoryak, G. Dobeles, A. Andersone , B.Gawdzik, M.E. Lindström, O. Sevastyanova. Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: The USSR/Eastern European experience and its importance for modern biorefineries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57, 1008-1024.
- 89) A. Molino, S. Chianese, D. Musmarra, Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25,10–25.
- 90) S. S. Hashim, A. R. Mohamed, S. Bhatia. Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, 15, 1284-1293.