

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo di un gassificatore downdraft
da 20kWe e analisi dei prodotti**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Luca Tabanelli

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Chiara Leonardi

Ing. Cristian Tosi

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

Sommario

1.	Introduzione.....	1
1.1.	Produzione energetica da fonti fossili convenzionali e panoramica mondiale delle riserve 1	
1.1.1.	Rapporto fra riserve di risorse fossili e il loro utilizzo	6
1.1.2.	Produzione energetica da fonti rinnovabili.....	11
1.2.	Le biomasse.....	13
1.2.1.	Classificazione delle biomasse	15
1.2.2.	Struttura delle biomasse legnose.....	17
1.2.3.	Struttura del legno	18
1.2.4.	Costituenti della biomassa	19
1.3.	Processi di conversione delle biomasse:.....	21
1.3.1.	Il ciclo del carbonio	21
1.3.2.	Processi industriali di conversione delle biomasse.....	27
1.4.	La gassificazione	34
1.4.1.	Storia della gassificazione	34
1.4.2.	Principio teorico della gassificazione	37
1.4.3.	Formazione dei tar	40
1.4.4.	Tecnologie di gassificazione	44
1.4.5.	Metodi di abbattimento dei tar	54
2.	- Scopo.....	60
3.	Risultati e discussione	62
3.1.	Impianto.....	62
3.1.1.	Reattore di gassificazione	64
3.1.2.	Sistema di abbattimento dei tar	67
3.1.3.	Scambiatore di calore.....	69
3.1.4.	Sistema di ventole	71
3.1.5.	Bruciatore.....	72
3.1.6.	Sistema di carico della biomassa.....	73
3.1.7.	Sistema di scarico delle ceneri.	73
3.1.8.	Sensori, sistema di controllo e punti di rilevamento	74
3.1.9.	Sviluppo dell'impianto.....	76
3.2.	Caratterizzazione biomassa.....	79
3.2.1.	Biomassa 1, Prova 1	84
3.2.2.	Biomassa 1, Prova 2	86
3.2.3.	Biomassa 2	89

3.3.	Prove di gassificazione e caratterizzazione dei prodotti.....	90
3.3.1.	Collaudo	91
3.3.2.	Prova 1.....	91
3.3.3.	Prova 2.....	92
3.3.4.	Prova 3.....	95
3.3.5.	Prova 4.....	96
3.3.6.	Prova 5.....	99
3.3.7.	Prova 6.....	101
3.3.8.	Prova 7.....	102
3.3.9.	Prova 8.....	102
3.3.10.	Prova 9.....	104
3.3.11.	Prova 10	106
3.3.12.	Prova 11	108
3.3.13.	Prova 12	110
3.3.14.	Prova 13	110
3.3.15.	Prova 14	112
3.3.16.	Prova 15	116
3.3.17.	Prova 16	119
3.3.18.	Prova 17	122
3.3.19.	Prova 18	124
3.3.20.	Prova 19	126
3.3.21.	Prova 20	128
3.3.22.	Prova 21	130
3.3.23.	Conclusioni generali prove di gassificazione.....	133
3.4.	Caratterizzazione char.....	135
3.4.1.	Char delle prove 2,3 e 4	135
3.4.2.	Char delle prove 8, 9 e 10	142
3.4.3.	Char della Prova 11 e char commerciale.....	147
3.5.	Caratterizzazione Tar	151
3.5.1.	Prova 5:	152
3.5.2.	Prova 8.....	152
3.5.3.	Prova 9, 10, 11.....	153
3.5.4.	Prove 13, 14, 15, 16 e 19.....	167
3.5.5.	Prova 20 e 21.....	169
3.5.6.	Conclusioni generali sui tar e pulviscolo	170
3.6.	Altre caratterizzazioni	171

3.6.1.	Caratterizzazione del pulviscolo della prova 10 e 11	171
4.	Conclusioni	175
5.	Materiali e metodi.....	177
5.1.	Materiali.....	177
5.1.1.	Biomasse	177
5.2.	Metodi.....	177
5.2.1.	Determinazione della densità di bulk della biomassa e del char	177
5.2.2.	Determinazione del grado di umidità della biomassa	178
5.2.3.	Determinazione della quantità di ceneri della biomassa.....	178
5.2.4.	Analisi termogravimetrica (TGA) della biomassa.....	179
5.2.5.	Densità reale del char	180
5.2.6.	Contenuto di umidità del char	180
5.2.7.	Contenuto di ceneri del char.....	181
5.2.8.	Analisi termogravimetrica (TGA) del char	181
5.2.9.	Fluorescenza ai raggi X (XRF) del char e del pulviscolo	182
5.2.10.	Procedura di campionamento dei tar	183
5.2.11.	Contenuto di pulviscolo nei campioni ottenuti da TSP	185
5.2.12.	Contenuto di tar nei campioni ottenuti da TSP.....	185
5.2.13.	Gas cromatografia e spettroscopia di massa (GC-MS) sui campioni di tar	186
5.2.14.	Gas-cromatografia on-line del syngas.....	186
5.2.15.	Altre analisi: pulviscolo.....	187
	Bibliografia:	188

1. Introduzione

1.1. Produzione energetica da fonti fossili convenzionali e panoramica mondiale delle riserve

Le risorse fossili convenzionali, come carbone, petrolio e gas naturale, hanno giocato e giocano tuttora un ruolo fondamentale negli equilibri geo-politici e nel dare forma allo stato socio-economico. Su queste si basa l'approvvigionamento energetico globale, coprendo, insieme al nucleare, il 77,2% della produzione mondiale di energia elettrica [1]. Ed, in effetti, le risorse fossili naturali sono preziose fonti di energia ma il loro sfruttamento oltre il limite della sostenibilità ha portato ad un drastico calo delle riserve e ad una contestuale riduzione dell'indice di ritorno energetico sull'investimento (ERoI). Oltre a questo, l'utilizzo di combustibili fossili a scopi energetici impatta sensibilmente sullo stato dell'ambiente con effetti a livello locale, regionale e globale. Si stima, infatti, che ogni anno circa 100 Gtonn di carbonio vengano estratte dal sottosuolo in forma fossile e rimesse in atmosfera sotto forma di CO₂, contribuendo così al surriscaldamento del pianeta [2]. Al momento, la sfida maggiore del settore petrolifero e del gas naturale è come sostenere le produzioni che sfruttano queste due materie prime [3] essendo considerate risorse in rapido esaurimento.

Il carbone è un combustibile fossile formato circa 300 milioni di anni fa. La sua formazione è avvenuta nel periodo carbonifero a causa del seppellimento di piante ed alberi sotto strati di sedimenti che ne hanno impedito la decomposizione ossidativa, lasciando nella crosta terrestre giacimenti di materiali carbon ricchi derivati dalla decomposizione della materia vegetale [4].

Il carbone è una delle maggiori e più economiche fonti di combustibile solido nel mondo [5, 6]. E' usato principalmente per la produzione di energia elettrica [7] con metodi convenzionali e il suo utilizzo sta crescendo ulteriormente a causa dello sviluppo del settore industriale e della domanda energetica dei paesi in via di sviluppo [8]. Gli ambienti favorevoli alla formazione del carbone sono le vaste pianure costiere, lagunari o paludose, dove il clima caldo-umido ha sviluppato in passato un'abbondante vegetazione. Le terre dell'attuale Europa centrale, già nell'era Paleozoica, (da 530 a 245 milioni di anni fa) venivano saltuariamente

invasi da mari poco profondi: condizioni favorevoli allo sviluppo di abbondante vegetazione e alla sua lenta trasformazione in carbone. Le attuali regioni dell'Europa meridionale, invece, sono di età Mesozoica (da 245 a 65 milioni di anni fa) o più recenti, e si sono formate in mare aperto lontano dalla costa. La storia geologica del Pianeta giustifica quindi la disomogeneità nella distribuzione dei giacimenti di carbone: il 95% dei giacimenti di essi si trova nell'emisfero settentrionale, di cui il 57% è ripartito tra USA, Russia e Cina. In Europa, la fascia dei grandi giacimenti è localizzata nei Paesi centro-settentrionali: Gran Bretagna, Francia settentrionale, Belgio, Olanda, Germania e Polonia e Russia; mentre i Paesi a latitudini inferiori custodiscono giacimenti limitati e di scarso valore [9]. Attualmente, le riserve di carbone disponibili non pongono problemi immediati di estinzione della risorsa, ma tra i combustibili fossili in esame è quello la cui combustione a fini energetici genera le maggiori quantità di emissioni climalteranti.

Il petrolio è una miscela naturale di idrocarburi liquidi (C_{5-16}) e altre sostanze di origine fossile, contenuta in rocce sedimentarie e associata a idrocarburi gassosi e solidi (bitumi) in quantità minori [10]. Gli ambienti più favorevoli alla formazione di idrocarburi sono le aree con scarsa circolazione sui fondali e continui apporti di detriti da parte dei fiumi (antichi mari o laghi), bacini sedimentari dove la crosta terrestre si è abbassata in modo graduale o accelerato in seguito a processi geologici naturali. Qui vivevano numerosi organismi, che dopo la morte si depositavano sul fondo e venivano continuamente ricoperti da detriti (terrosi e minerali). Gli strati di fango ricchi di sostanza organica (roccia madre) sono sprofondati lentamente sotto il peso di nuovi sedimenti. A determinate profondità e temperature la materia organica "matura", trasformandosi prima in "kerogene" (intorno ai 1000 metri e 50 gradi centigradi) e poi in idrocarburi veri e propri. La durata del processo varia da 10 a 100 milioni di anni a seconda che le temperature siano più o meno alte [11]. Le riserve di questa fonte non sono uniformemente distribuite nel mondo, ma concentrate in alcuni Paesi: il solo Medio Oriente ne possiede il 48%, Centro e Sud America circa il 20% (il 18% delle riserve mondiali di petrolio si trova in Venezuela), il Nord America il 13%, la Russia e l'Asia centrale il 7%, l'Africa l'8%, l'Asia Pacifica il 3%, mentre l'Europa detiene solo l'1% delle riserve mondiali di petrolio.

Il gas naturale è stata l'ultima fonte fossile di energia ad affermarsi a livello mondiale. Per più di un secolo, quando il gas veniva scoperto in siti lontani dai luoghi dove poteva essere consumato, si preferiva bruciarlo ai pozzi o liberarlo nell'atmosfera perchè imbrigliarlo in un gasdotto e farlo viaggiare per chilometri e chilometri costava troppo. E' costituito da una miscela di idrocarburi, in massima parte metano, e da altre sostanze gassose come anidride carbonica, azoto, idrogeno solforato e, in qualche caso, elio, radon e cripton [12]. La localizzazione geografica delle riserve di gas rispecchia, per ovvi motivi, quella del petrolio: Russia, Iran e Qatar possiedono circa il 53,4% delle riserve di gas naturale.

Ad oggi, l'energia primaria mondiale proviene da risorse fossili non rinnovabili. Alla fine del 2014, la produzione energetica totale (Total Primary Energy Consumption, TPEC) ha raggiunto quota 12928 milioni di tonnellate di petrolio equivalenti annue (Mtoe), che corrisponde ad un aumento del 61,6% rispetto al 1989 [13], come riportato in Figura 1. Di questa produzione, il petrolio costituisce il 32,6%, il gas naturale il 23,7%, il carbone il 30,0%, mentre l'energia nucleare il 4,4%, l'energia idroelettrica il 6,8% e le energie rinnovabili come geotermico, solare/fotovoltaico, eolico il 2,4% complessivo. Il 2014, per molti punti di vista, ha rappresentato un anno anomalo sotto l'ottica della produzione e consumi energetici. Il trend di crescita annuale di crescita del TPEC è di circa il 2,4% negli ultimi 10 anni, mentre nel 2014 l'aumento rispetto all'anno precedente è stato sotto la media, con lo 0,9%. Il trend futuro prevede un aumento del consumo di energia e ci si aspetta che questo dato cresca a 14383Mtoe nel 2020 e a 18606Mtoe nel 2035, con un incremento del 49% dal 2007 al 2035 [14].

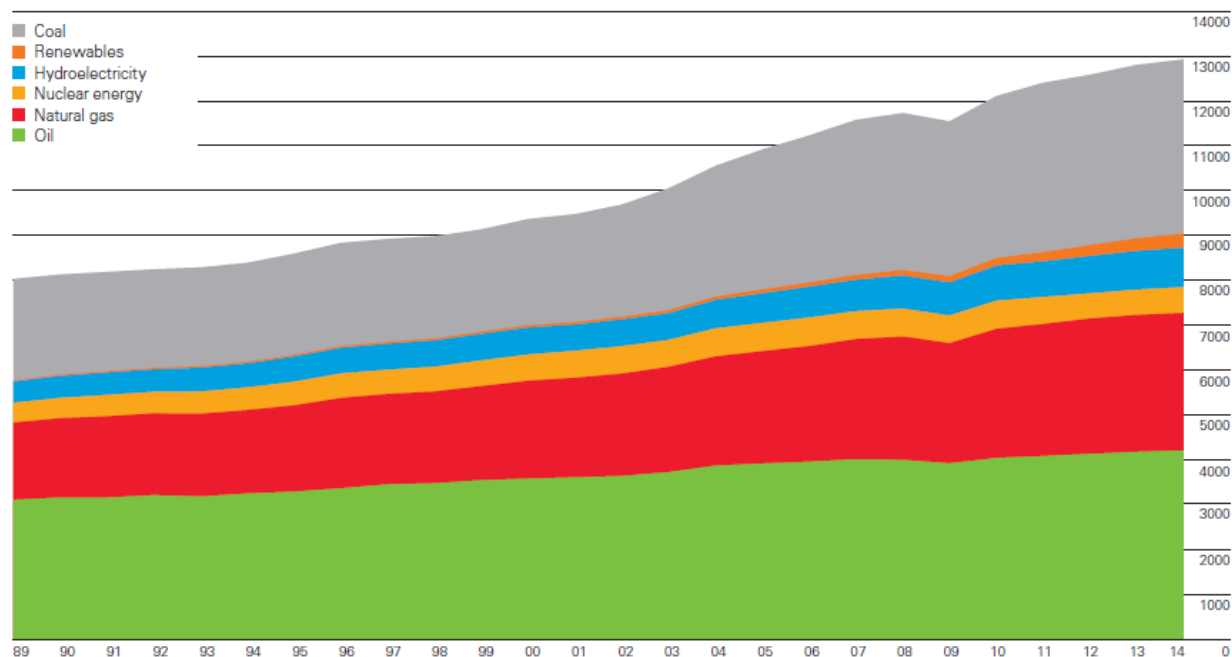


Figura 1: TPEC mondiale in funzione del tempo espresso in Mtoe [13].

Dal momento che le produzioni energetiche sono prevalentemente da fonti fossili, l'aumento del TPEC si riflette in un aumento delle emissioni di anidride carbonica: anche in questo caso, l'aumento di anidride carbonica è stato dello 0,5% rispetto al 2013, molto minore rispetto a quelli verificatisi mediamente nei 10 anni precedenti (+2,74%/anno) [15]. L'utilizzo di combustibili fossili come fonte energetica è associato a vari fenomeni di inquinamento ma quello che desta più preoccupazione a livello globale è l'emissione in atmosfera di anidride carbonica, che è oggi riconosciuta come la principale causa dell'aumento dell'effetto serra [16], dovuto all'intrappolamento all'interno dell'atmosfera del calore solare che causa un aumento della temperatura della superficie terrestre [17].

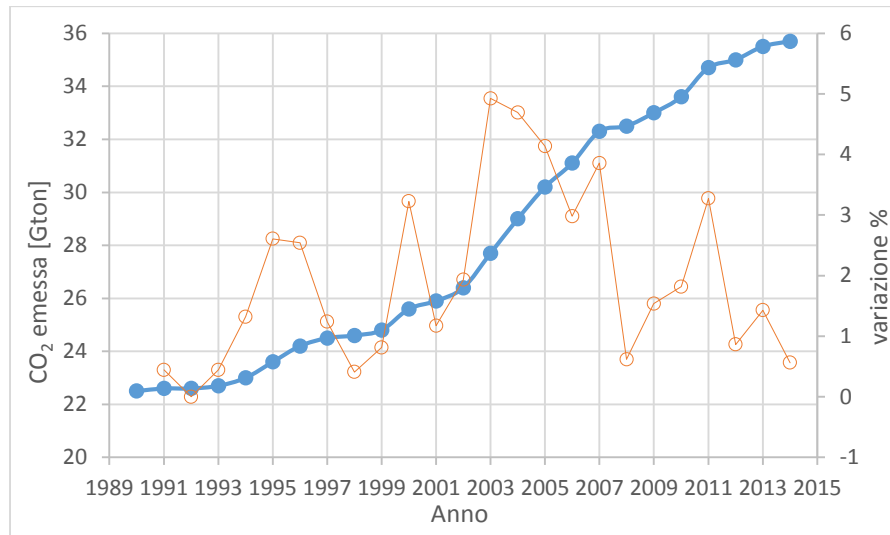


Fig 2: Andamento delle emissioni di anidride carbonica in funzione del tempo e incremento percentuale rispetto all'anno precedente [15].

In figura 3 sono riportate le riserve mondiali di petrolio accertate negli anni 1994, 2004 e 2014. E' possibile osservare come nel 2014, le riserve di questa fonte fossile sono aumentate del 52,1% rispetto al 1994 e del 24,4% rispetto al 2004 [13].

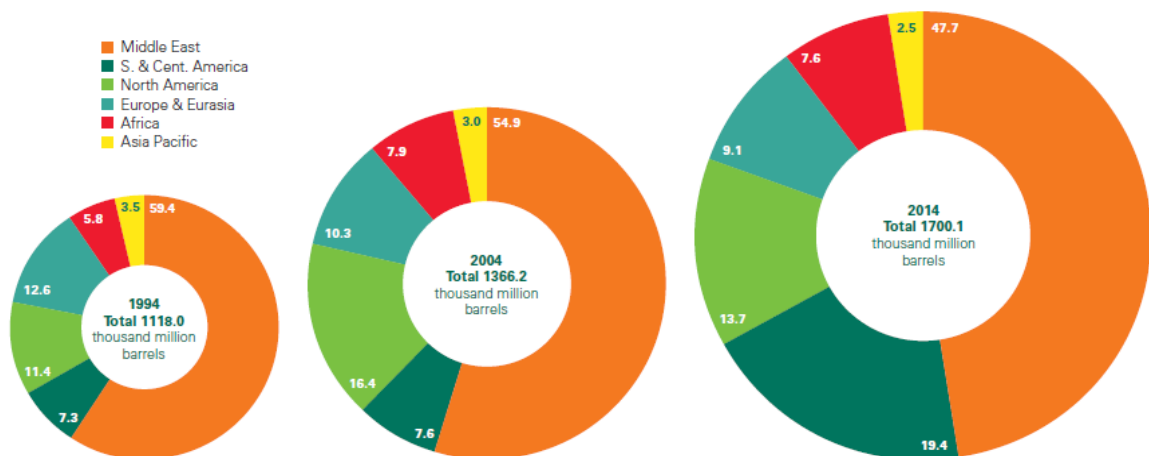


Figura 3: Riserve mondiali accertate di petrolio negli anni 1994, 2004, 2014 [13].

Un andamento analogo hanno seguito le riserve di gas naturale, riportate per gli stessi anni in Figura 4: le riserve sono aumentate del 57,1% rispetto al 1994 e del 19,6 rispetto al 2004 [13].

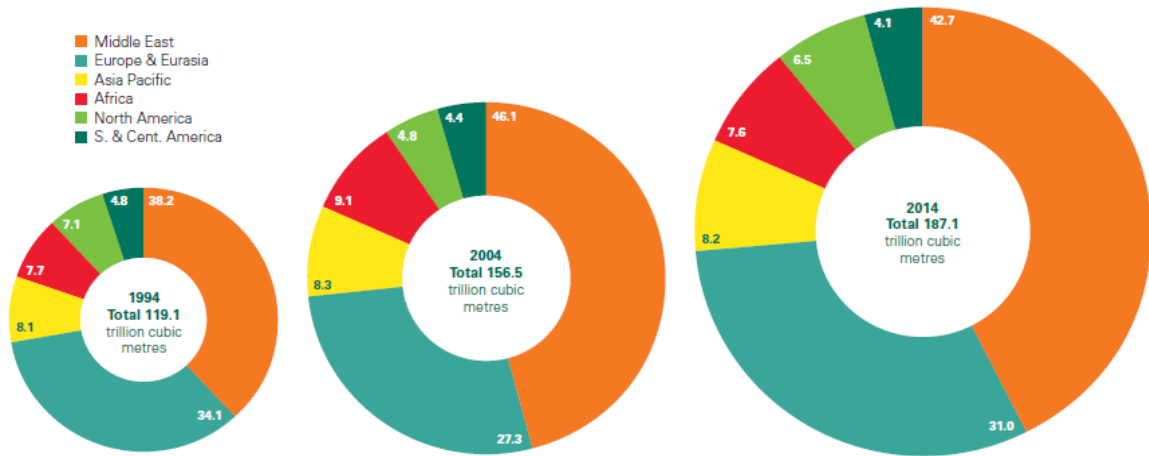


Figura 4: Riserve mondiali accertate di gas naturale negli anni 1994, 2004, 2014 [13].

Il trend inverso si sta invece verificando per il carbone, il cui sfruttamento intensivo negli ultimi anni ha provocato una riduzione delle riserve, come riportato in Figura 5. La riduzione è stata dell'14,21% rispetto al 1994 e dell'1,93% rispetto al 2004 [13].



Figura 5: Riserve mondiali accertate di carbone negli anni 1994, 2004, 2014 [13].

1.1.1. Rapporto fra riserve di risorse fossili e il loro utilizzo

Tra gli aspetti preoccupanti del ricorso alle fonti fossili per produzione energetica vi è la questione dell'estinzione delle riserve globali.

Nonostante le riserve di petrolio siano aumentate, questo incremento è comunque inferiore al ritmo di crescita del suo consumo: alla fine del 2014, le riserve di petrolio sono state stimate in 1700,1 miliardi di barili di greggio,

quantità che si prevede sarà sufficiente per circa altri 52,5 anni di produzione, come riportato in Figura 6 [13].

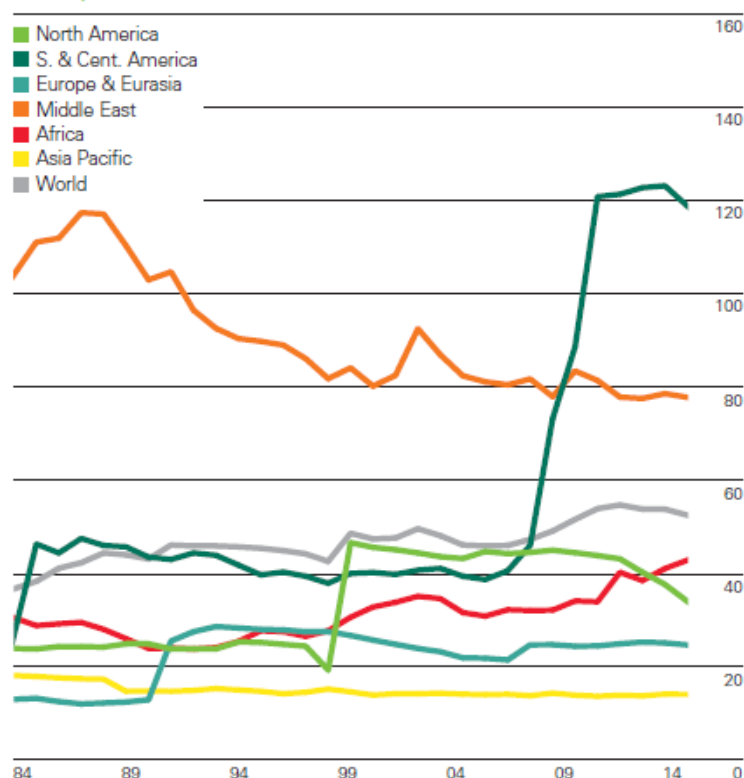


Figura 6: Rapporti R/P del petrolio espressi in anni per diverse zone geografiche in funzione del tempo [13].

Questo trend di aumento di prezzi e riduzione della disponibilità ha subito un notevole cambiamento nel 2013 e 2014, periodo dal quale il prezzo di petrolio è crollato a seguito dello sviluppo dei settori del petrolio non convenzionale, come quello dello shale gas e del fracking. A partire dal 2012, infatti, la produzione di petrolio da parte di Stati Uniti, è aumentata a livelli record fino al 2014, periodo durante il quale la produzione della federazione ha strappato all'Arabia Saudita il primato di maggior produttore. Assieme agli Stati Uniti anche Canada e Brasile hanno superato i record storici di produzione di queste risorse nel 2014. [13] In ogni caso lo sviluppo di queste tecnologie costituisce una movimento nella direzione inversa rispetto alle direttive dettate dalla convenzioni internazionali come il REN21 e il Protocollo di Kyoto che puntano allo sviluppo di nuovi settori energetici rinnovabili piuttosto che all' utilizzo di risorse fossili alternative [1]. Il brusco aumento di disponibilità del petrolio ha portato ad un abbassamento del

suo prezzo da una media di 108,66\$/bar (Brent) nel 2013 al prezzo attuale, che si attesta sui 37,52\$ [18]

Confrontando i livelli annuali di produzione del petrolio con quelli relativi alle riserve attualmente accertate, si scopre che, mentre il Medio Oriente e Sud America producono poco rispetto alle sue potenzialità, con un valore più elevato di rapporto R/P. Stati Uniti ed Eurasia, invece sfruttano le loro riserve a un ritmo elevato. Le nazioni che consumano più petrolio sono, infatti, quelle che meno ne possiedono. L'Eurasia, ad esempio, consuma ogni anno il 20,4% della produzione mondiale mentre il Nord America il 20,5%. Questo significa che, mantenendo l'attuale livello di produzione, e in assenza di nuove scoperte, Eurasia terminerà le riserve nel giro di pochi anni. Nelle stesse condizioni, anche l'America del Nord, nonostante sia attualmente il leader della produzione, terminerebbe rapidamente le riserve e dovrebbe utilizzare solo il petrolio importato [13].

Un valore simile emerge anche dalle stime sul gas naturale, le cui riserve stimate ammontano a $187,1 \times 10^{12} \text{m}^3$ che corrispondono ad aspettativa di vita di 54,1 anni [13], come riportato in Figura 7.

Nel 2014 La quantità di gas prodotto a livello mondiale è cresciuta dello 0,5%, un valore al di sotto della media rispetto agli ultimi 10 anni, che hanno registrato un aumento medio del 2,5%/anno. Un eccezione a questo trend è rappresentata dagli Stati Uniti, a causa dello sfruttamento di tecniche estrattive alternative. Come per il petrolio, lo sfruttamento dei giacimenti avviene in maniera diseguale. Il Medio Oriente, ad esempio, estrae poco gas, in rapporto alle riserve disponibili. Infatti, possiede il 42,5% delle riserve mondiali e produce solo il 17,3% del gas consumato in un anno da tutto il mondo, mentre Stati Uniti ed Europa occidentale estraggono gas a ritmi elevati in rapporto alle riserve disponibili. Il Nord America, infatti, nonostante posseggano solo il 6,5% delle riserve mondiali provate di gas naturale, producono oltre il 27,5% del gas consumato nel mondo. Questo significa che, mantenendo l'attuale livello di produzione e in assenza di scoperte di nuovi giacimenti, questi Paesi nel giro di 13 anni termineranno le loro riserve e dovranno utilizzare solo il gas importato [13].

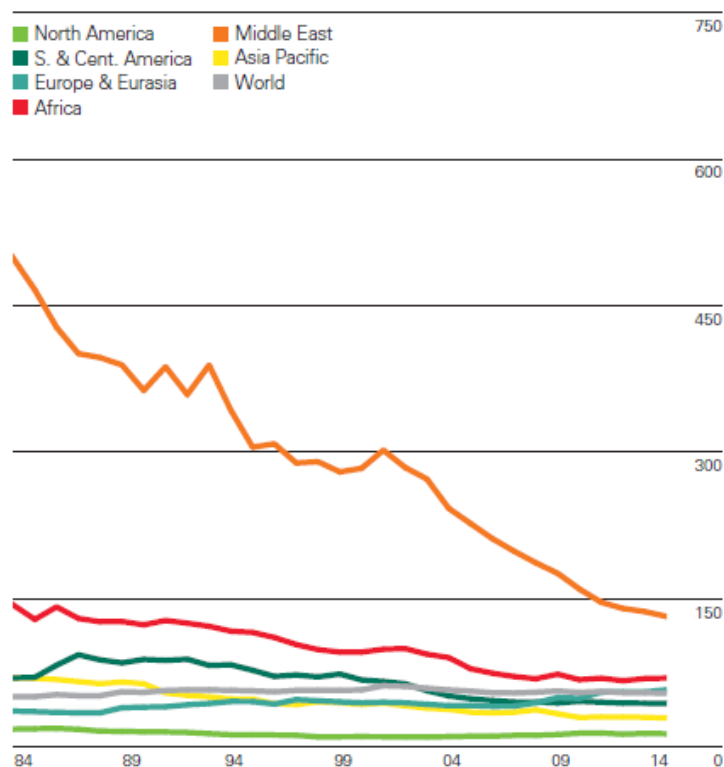


Figura 7: Rapporti R/P del gas naturale espressi in anni per diverse zone geografiche in funzione del tempo [13].

Il carbone, invece, ha il maggior rapporto di “riserve su produzione” (Reserves/Production, R/P) e si stima che 891531 milioni di tonnellate residue saranno sufficienti per i prossimi 110 anni come riportato in Figura 8. Da questi dati si può evincere come lo sfruttamento intensivo dei giacimenti di carbone a fronte di nessun nuovo giacimento scoperto negli ultimi anni, abbia portato ad una drastica riduzione del rapporto R/P per questa fonte [13].

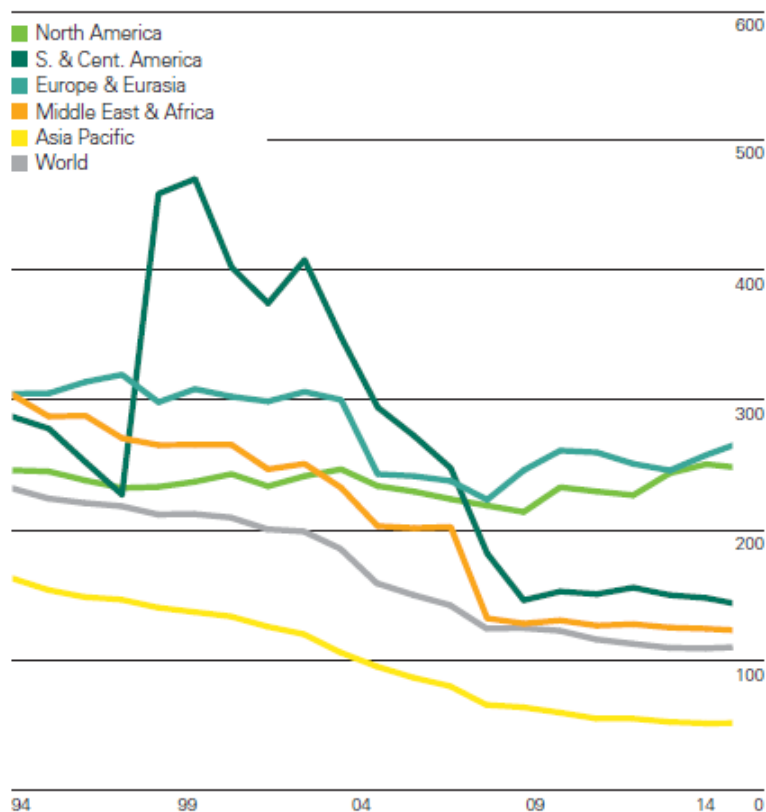


Figura 8: Rapporti R/P espressi de carbone in anni per diverse zone geografiche in funzione del tempo.

Attualmente i combustibili liquidi vengono per l'85% dal settore del petrolifero convenzionale e il restante prevalentemente da gas naturale liquefatto. Nei prossimi anni, la produzione mondiale di petrolio potrebbe subire notevoli cambiamenti. Se le fonti di petrolio tradizionali in esaurimento non dovessero essere sostituite da fonti non convenzionali e i nuovi campi applicativi del petrolio greggio ne risultassero limitati, si verificherebbe un fenomeno detto "picco del petrolio". Questo andamento prevede che la produzione mondiale di petrolio raggiunga un picco massimo nei prossimi anni a causa dell'aumento della domanda, seguito da una rapida diminuzione negli anni a venire [19, 20]. In questo scenario, la transizione energetica dovrà basarsi sulla limitazione del consumo di energia prodotta dal petrolio; sullo studio di nuove tecnologie di produzione energetica e/o sul miglioramento dell'efficienza di conversione e stoccaggio delle tecnologie già esistenti ed infine sulla restrizione delle fonti energetiche utilizzabili [20]. Considerando le tecnologie attuali, la soluzione più pratica a breve termine sarebbe quella di utilizzare le fonti fossili residue per una

transizione non traumatica verso fonti e tecnologie alternative di produzione energetica. La direzione in cui si stanno muovendo molti paesi è quella di creare protocolli per ridurre gradualmente la dipendenza dalle fonti fossili e cercare nuovi metodi di produzioni energetiche che sfruttino materie prime rinnovabili e con una bassa impronta di CO₂ [21].

1.1.2. Produzione energetica da fonti rinnovabili

Una fonte energetica si definisce rinnovabile se fornisce energia che si rigenera in continuazione mediante trasformazioni chimiche (come le biomasse) o fisiche (come l'energia idroelettrica, solare, eolica, ecc). In particolare il sole, il vento, l'acqua, le maree, il calore della Terra sono fonti continue ed inesauribili, sempre disponibili e sono definite quindi permanenti. A differenza di queste, altre fonti di energia rinnovabile come le biomasse hanno un tempo di rigenerazione che, seppur relativamente breve, riduce la loro disponibilità per la produzione energetica. Questo tipo di fonti sono definite non permanenti perché vengono consumate dal loro sfruttamento [22].

Le principali fonti di energia rinnovabili sono:

- Energia idroelettrica: derivante dal movimento dell'acqua, sfrutta l'energia potenziale e cinetica di questo liquido per muovere sistemi meccanici che trasferiscono il moto a generatori di corrente elettrica. Questi sistemi possono trarre l'energia sia da fiumi, che da cascate che dal moto ondoso. Questa fonte di energia copre circa il 2% della richiesta mondiale, corrispondente al 14% della richiesta di energia elettrica [23]. Le emissioni di gas serra associate a questa produzione energetica sono bassissime e la produzione è continua e facilmente controllabile; per contro, il sito geografico idoneo all'installazione dell'impianto deve caratteristiche specifiche e possono risultare necessari interventi invasivi attraverso la costruzione di dighe, canali, ecc. Inoltre, la maggior parte dei siti utilizzabili è già sfruttata.
- Energia eolica: questa tipologia di produzione energetica sfrutta il moto del vento per fare girare pale che trasferiscono il moto a generatori di

corrente. Nel 2013 l'energia eolica ha coperto il 2,9% del fabbisogno energetico totale [24]. Sfrutta una risorsa inesauribile attraverso impianti poco impattanti, tuttavia, l'instabilità delle correnti provoca una discontinuità della produzione a causa della quale solamente il 45% della potenza nominale dell'impianto è disponibile in modo continuativo. A ciò si aggiunge una limitazione geografica causata dal fatto che solo in alcune regioni la velocità del vento è sufficiente per fare funzionare impianti di questo tipo [25].

- Energia solare fotovoltaica: l'energia solare deriva dalle reazioni di fusione nucleare ed è irraggiata sulla terra sotto forma di radiazioni elettromagnetiche. I sistemi che sfruttano l'energia solare vengono definiti attivi se trasformano l'energia contenuta nelle radiazioni elettromagnetiche in altre forme di energia come calore o corrente elettrica. L'energia solare fotovoltaica sfrutta le proprietà di alcuni materiali di emettere elettroni se irraggiati dalla radiazione solare e la corrente prodotta può essere immessa nella rete elettrica o essere accumulata in apposite batterie. Nel 2014, l'energia fotovoltaica ha raggiunto una capacità produttiva totale di 178 GW, pari circa all'1% della richiesta mondiale di energia elettrica, stimata in 17800TWh [26].

I vantaggi principali di questa tecnologia sono costituiti dalle emissioni ridotte, dalla distribuzione uniforme dei siti di potenziale sfruttamento e dall'inesauribilità di questa fonte. Tuttavia, la produzione energetica è caratterizzata da variabilità e discontinuità e da bassa densità di energia [27]. Agli svantaggi si aggiungono l'elevato costo della produzione del pannello, l'impatto sul paesaggio della costruzione di impianti di ampia estensione e lo smaltimento del pannello alla fine del suo ciclo di vita, che deve essere trattato come rifiuto speciale a causa delle sostanze chimiche utilizzate per la sua produzione [28].

- Energia geotermica: questa produzione energetica sfrutta il calore terrestre per produrre una corrente di vapore che può essere utilizzata per il riscaldamento di abitazioni o per generare corrente elettrica per mezzo di una turbina collegata ad un alternatore. Il modo in cui viene sfruttato il vapore varia a seconda del tipo d'impianto e dalle caratteristiche geologiche del sito produttivo. Il calore terrestre è una fonte inesauribile

ma il suo sfruttamento e il reintegro dell'acqua devono essere oculati per evitare che la produttività del sito si riduca nel tempo [29]. Inoltre, è necessario installare sistemi di abbattimento di sostanze nocive contenute nel flusso di vapore, come Hg e H₂S [34]. Nel 2012, la capacità produttiva totale degli impianti geotermici nel mondo è stata di 11,4GW, con una produzione energetica di 72TWh di energia, corrispondenti a circa lo 0,4% della richiesta elettrica globale [26, 30]. Questi sistemi producono energia rinnovabile in maniera pulita, affidabile, e a basso impatto ambientale. Nonostante questo, la produzione energetica geotermica è limitata a causa della distribuzione dei siti produttivi, gli alti costi d'installazione e dalla possibilità di esaurimento del vapore in tempi brevi che richiede un'attenta gestione dell'impianto e approfondite ricerche sul sito produttivo prima dell'installazione delle centrali [31].

Un'ulteriore tecnologia di produzione energetica rinnovabile è rappresentata dalle biomasse ed è discussa nella sezione successiva e nella sezione 1.4.2 "Processi industriali di conversione delle biomasse".

1.2. Le biomasse

Le biomasse sono riconosciute come risorse rinnovabili non permanenti poiché i loro tempi di generazione sono comparabili con quelli della storia umana ma la loro disponibilità è limitata dal flusso di prelievo.

La biomassa è stata, senza dubbio, la prima fonte energetica utilizzata dall'uomo che, sin dalla scoperta del fuoco, ne ha sfruttato la combustione per scaldarsi, illuminare e proteggersi. L'invenzione della macchina a vapore ha poi permesso lo sviluppo industriale tramite l'energia meccanica ottenuta dalla combustione del legno. Con la Rivoluzione Industriale, la risorsa "legno" cominciò a scarseggiare a causa delle massicce deforestazioni realizzate per produrre energia. L'uomo ha dovuto cercare fonti d'energia alternative, trovandole nel carbone e nel petrolio, un tempo abbondanti, anche se non rinnovabili. Solo di recente, i maggiori fabbisogni d'energia, le prospettive d'esaurimento dei carburanti fossili e l'inquinamento prodotto dalla loro combustione, hanno spinto l'uomo a riscoprire l'utilità del legno e della biomassa come fonti energetiche [32]. Inoltre, la necessità di ridurre le emissioni di CO₂ ha contribuito alla promozione

dell'utilizzo di fonti energetiche considerate carbon-neutral, l'utilizzo delle quali comporta, cioè, il rilascio in atmosfera di carbonio recentemente rimosso durante il ciclo di crescita della biomassa.

Nel 2010, i biocombustibili e l'energia ottenuta da rifiuti hanno contribuito per il 13% al TPEC, risultando come la quarta frazione più elevata dopo petrolio, gas naturale e carbone [33]. Nel 2012 le biomasse hanno coperto il 10% circa del fabbisogno di energia nel mondo [34], mentre la quota di energia elettrica prodotta da biomasse è stimata nel 1,8% su scala globale [35].

I combustibili liquidi da biomasse (Biomass To Liquids, BTLs) o bio-combustibili comprendono tutti i prodotti liquidi o gassosi (sia chemicals che combustibili) che è possibile ottenere attraverso diversi metodi partendo da biomasse vergini e/o di scarto.

L'utilizzo di biomasse da colture dedicate alla finalizzazione energetica permette certamente di ottimizzare l'efficienza del processo ma pone problemi etici correlati alla sottrazione di terre coltivabili a scopo alimentare. Ma anche l'enorme quantità di scarto che viene prodotto dalla lavorazione di prodotti naturali (coltivazioni, industria del legno, della carta, alimentare, ecc) può essere utilizzata per recuperare materie prime per l'industria chimica o combustibili attraverso differenti processi.

Prima di parlare delle caratteristiche di queste materie prime, è necessario fare chiarezza sulle definizioni e poiché sono molti gli enti che, con diversi scopi, si occupano di biomasse, la loro definizione non è univoca.

Secondo la definizione dettata dalla normativa europea [36]:

“Con il termine biomassa si indicano tutte le frazioni organiche di prodotti, residui e scarti di produzione di natura biologica provenienti dal settore dell'agricoltura (incluse sostanze vegetali ed animali), forestale ed industrie correlate incluso il settore della pesca e dell'itticoltura così come tutte le frazioni biodegradabili di rifiuti e scarti industriali e municipali. Questa definizione include anche “bioliquidi” (bioliquids) e “biocombustibili” (biofuels).”

“Con il termine bioliquidi si intendono tutti i combustibili liquidi che vengono utilizzati per la produzione di energia elettrica, il riscaldamento e il

raffreddamento. Con biocombustibili si intendono invece tutti combustibili liquidi o gassosi che vengono utilizzati nel settore dei trasporti”.

1.2.1. Classificazione delle biomasse

A causa della varietà di materiali da cui sono composte, le biomasse si possono classificare secondo diversi criteri: [37]

1. Vergini o di scarto:

Le biomasse vergini (o primarie) derivano direttamente da piante o animali ed includono legno, piante o foglie (lignocellulosiche) o raccolti e vegetali (carboidrati). Quelle di scarto (o secondarie) derivano dagli scarti di tutte le categorie delle biomasse primarie, da scarti di produzione o rifiuti delle attività antropiche. Queste includono rifiuti solidi e liquidi di origine vegetale o animale, includendo la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (RSU), liquami, rifiuti agricoli e gas di discarica costituiti prevalentemente da metano.

2 Secondo la loro origine:

- Biomasse legnose: i materiali ligneo-cellulosici costituiscono la parte fibrosa di una pianta e non includono gli amidi. Il motivo di questa esclusione risiede nella digeribilità di amido e carboidrati, mentre i materiali ligneo-cellulosici non sono edibili per gli esseri umani. Un esempio della compresenza di questo tipo di materiali all' interno di una pianta è il riso, il cui chicco (frutto) è digeribile perché composto prevalentemente da amido mentre il resto della pianta, come la canna o il baccello, non lo sono poiché sono materiali cellulosici. Una caratteristica delle biomasse ligneo-cellulosiche è quindi quella di non essere parte della catena alimentare umana e di non generare concorrenza alimentare. Un altro esempio di biomassa ligneo-cellulosica sono le piante legnose, cioè tutte quelle che hanno uno stelo perenne sopra al livello del suolo ricoperto da uno strato di corteccia. Questo tipo di biomassa è composta prevalentemente da cellulosa e lignina. Le piante legnose possono includere alberi, cactus, arbusti e rampicanti perenni. Le piante legnose possono essere ulteriormente suddivise in erbacee (con ciclo di vita stagionale, al termine del quale steli e foglie muoiono) e non erbacee (il cui stelo resta in vita durante la stagione invernale mentre le foglie muoiono durante la stagione invernale per ricrescere in quella estiva).

Negli ultimi anni, l'interesse per la coltivazione di piante lignocellulosiche per produzioni energetiche è cresciuto anche grazie alle scarse cure richieste per la loro crescita e al rapido ritorno sull'investimento. Le "coltivazioni energetiche" sono diffuse soprattutto utilizzando specie come il miscanthus, il salice, il panico verga e il pioppo.

- Raccolti e verdure. Mentre il corpo delle piante o degli alberi sono ligneo-cellulosici, i frutti (cereali, verdure) sono una fonte di carboidrati, amido e zuccheri. La caratteristica di questi materiali è quella di costituire una fonte di cibo per gli esseri umani, quindi il loro utilizzo in ambito industriale può generare competizione alimentare. I carboidrati presenti in queste biomasse sono facili da solubilizzare e possono essere usati per la produzione di etanolo ed altri combustibili liquidi per fermentazione.
- Scarti: sono incluse nella categoria le biomasse secondarie derivate da biomasse primarie durante la loro produzione o utilizzo. La frazione umida dei rifiuti solidi municipali è principalmente costituita da biomasse di scarto, per esempio cibo, tosature di prati, foglie e carta. Anche i reflui fognari contenenti escrementi, grassi e segatura ricadono in questa categoria. Oltre a questi, anche il liquido percolato e il gas prodotto a seguito della decomposizione nelle discariche interrate vengono raccolti e trattati per essere recuperati.

Come già discusso, la definizione di biomassa è molto ampia ed è necessario classificarle più precisamente. Visto che l'origine e lo stato in cui si trovano le biomasse sono aspetti fondamentali per valutare com'è possibile sfruttarle, dal 2003 al 2007 la CEN (European Committee for Standardization, comitato europeo per la standardizzazione) ha pubblicato 27 articoli tecnici per la definizione delle biomasse solide e la relativa classificazione a seconda della loro origine. Questi documenti rappresentano una miglioria delle definizioni interne ai vari stati costituenti. Le principali specifiche tecniche sono dettate dagli standard EN 14961 relativamente alla classificazione e EN 15234 per la certificazione di qualità. L'obiettivo di questi documenti è contribuire a tracciare tutta la filiera di produzione/raccolta, trasporto, utilizzo e smaltimento dei residui di queste materie prime. Secondo queste norme, le biomasse solide sono quindi suddivise in:

- Biomasse legnose: includono alberi, cespugli ed arbusti che vivono tutto l'anno.
- Biomasse erbacee: includono tutte le piante che non hanno un gambo legnoso e che muoiono alla fine del periodo di crescita, i semi ed i loro sottoprodotti (ad es. i cereali).
- Biomasse da frutto: includono tutte quelle biomasse che fanno parte della pianta al fine di trattenere i semi, ad esempio i baccelli.
- Biomasse mescolate (mixture biomass) ed omogeneizzate (blends): entrambi i termini si riferiscono a biomasse composte a loro volta da biomasse differenti. La differenza tra le due risiede nell' intenzionalità della composizione mista: le biomasse mescolate sono ottenute accidentalmente (ad esempio segature di diversi legnami) mentre le biomasse omogeneizzate sono formate intenzionalmente (ad esempio, mescolando all' interno dello stesso estrusore corteccia di un legno e polpa di un altro legno, magari di specie differente) [36].

E' bene ribadire che in quest'ultima classificazione sono state riportate solamente le biomasse solide poiché di interesse nella parte sperimentale di questa tesi. Nello specifico, dal momento che la biomassa utilizzata è costituita da legno cippato, una descrizione delle caratteristiche strutturali delle biomasse legnose è riportata di seguito.

1.2.2. Struttura delle biomasse legnose

Le biomasse legnose sono una miscela complessa di materiali organici come carboidrati, grassi e proteine, oltre che quantità limitate di minerali come sodio, fosforo, calcio e ferro. Le componenti principali della biomassa, schematizzate in Figura 9, sono la frazione estraibile, le fibre che costituiscono la parete cellulare e la cenere [37].

- Estrattivi: sostanze presenti nei tessuti vegetali o animali che possono essere separate per estrazioni successive e recuperate per evaporazione del solvente. Includono proteine, oli, amido, zuccheri, ecc.
- Parete cellulare: fornisce la resistenza strutturale alla pianta, permettendole di ergersi sopra al livello del suolo. Tipicamente la parete cellulare è costituita da carboidrati e lignina. I carboidrati sono prevalentemente fibre di cellulosa ed

emicellulosa che impartiscono forza alla struttura della pianta mentre la lignina tiene assieme le fibre. Questi costituenti variano da specie a specie: alcune come il mais, la soia e le patate immagazzinano amido (un altro carboidrato) e grassi nei semi e nelle radici come riserve di energia.

- Ceneri: è la componente inorganica della pianta, ad esempio i sali disciolti nell'acqua contenuta al suo interno.

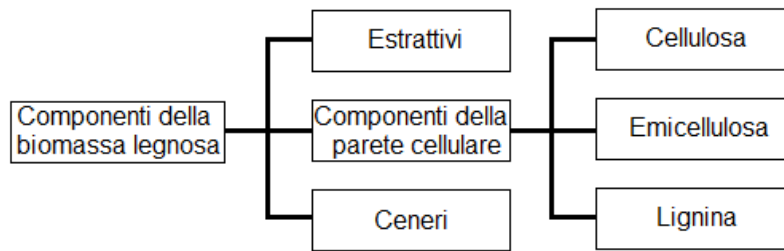


Figura 9. Costituenti delle biomasse legnose [37].

Il legno e i suoi residui sono i prodotti più comuni delle biomasse legnose, pertanto la sua struttura è trattata di seguito.

1.2.3. Struttura del legno

Il legno è solitamente formato da cellule cilindriche allungate e cave, disposte parallelamente le une alle altre. Il tronco e i rami degli alberi sono costituiti da vari strati [37]. La corteccia è lo strato più esterno, che comprende una porzione esterna di corteccia morta e una interna, viva. Lo strato successivo è detto albarno e ha la funzione di portare i nutrienti dalle foglie alle parti in crescita dell'albero e i sali minerali dalle radici a tutto il resto della pianta. Lo strato più interno è il durame, che è inattivo e non ha più funzione di trasporto dei nutrienti. Alcune cellule allungate disposte radialmente al tronco permettono il passaggio di nutrienti dagli strati esterni a quelli più interni. Le cellule cave deputate al trasporto dei fluidi sono dette tracheidi e sono allungate, parallele fra loro e allineate rispetto al tronco.

Ogni tracheide è costituita da due strati: lo strato primario, più esterno e lo strato secondario, più interno. Lo strato interno può essere suddiviso ulteriormente in tre strati, detti S1, S2 e S3. Lo strato S2 presenta una struttura simile a quella della fibra di carbonio, con lunghe fibre di cellulosa (il rinforzo) circondate da emicellulosa (che funge da matrice). Gli strati S1, S2 e S3 differiscono per quantità di lignina, emicellulosa e cellulosa contenuti. Una schematizzazione

della struttura della parte cellulare è riportata in Figura 10 e le quantità di costituenti dei vari strati è riportata in Figura 11.

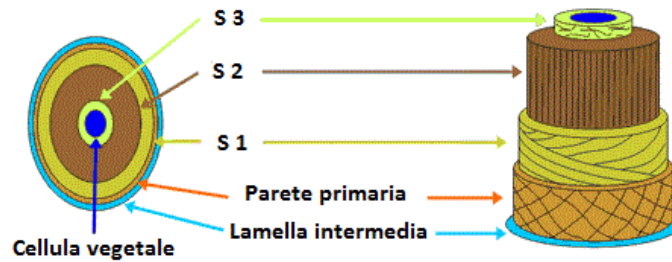


Figura 10. Schematizzazione della parete cellulare dei vegetali [38].

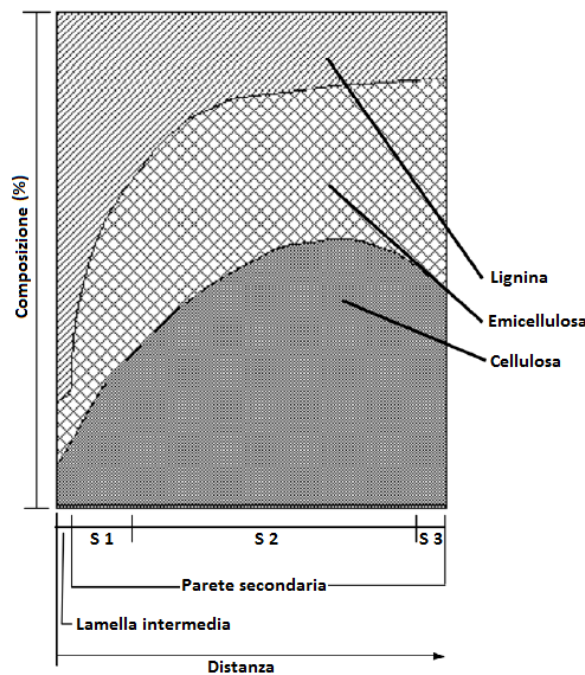


Figura 11. Quantità relative di lignina, cellulosa ed emicellulosa nella parete cellulare dei vegetali [37].

1.2.4. Costituenti della biomassa

Tra i costituenti della biomassa si riconoscono tre componenti principali:

- Cellulosa: questo polisaccaride è uno dei componenti strutturali delle biomasse ed è la sostanza organica più comune sulla Terra, essendo presente fra il 40 e 44% in peso su base secca nel legno. Rappresentata con formula bruta $(C_5O_6H_{10})_n$, la cellulosa è un polimero insolubile con alto grado di polimerizzazione (circa 10000 unità monomeriche) e alto peso molecolare (circa 500000 g/mol). Il polimero è abbastanza regolare da avere strutture cristalline composte da migliaia di unità monomeriche di d-

glucosio che conferiscono una buona resistenza meccanica al materiale [39]. La struttura chimica del d-glucosio e della cellulosa sono rappresentate in Figura 12.

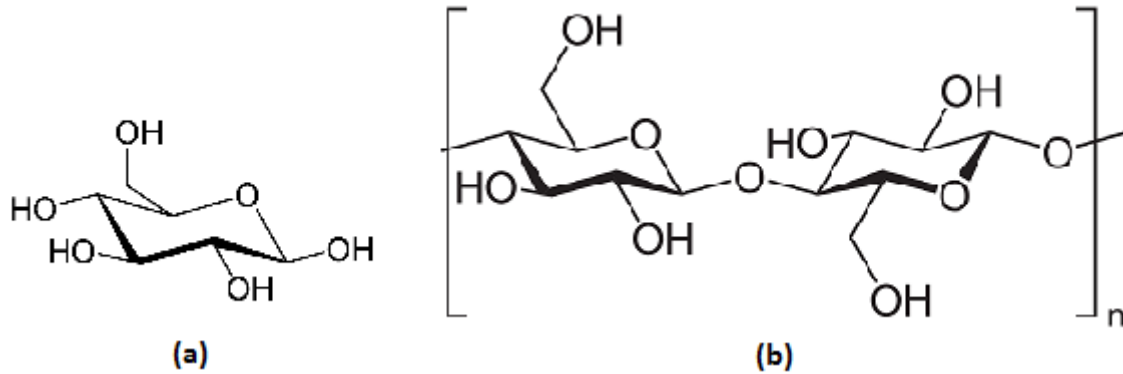


Figura 12. Struttura del d- glucosio (a) e della cellulosa (b) [40].

- Emicellulosa: è un altro costituente della parete cellulare vegetale con proprietà molto differenti rispetto alla cellulosa. Ha una struttura amorfa con poca resistenza meccanica ed è solubile in acidi e basi, anche diluiti. Queste caratteristiche sono conferite dalla sua struttura irregolare, costituita da catene ramificate di carboidrati con basso grado di polimerizzazione (100-200 unità strutturali). L'emicellulosa è rappresentata con la formula bruta $(C_5H_8O_4)_n$ e contiene zuccheri come il d-xilosio, d-glucosio, d-galattosio, l-arabinosio, d-acido glucuronico e d-mannosio, anche se struttura e composizione variano da specie a specie [39]. Durante la gassificazione, l'emicellulosa tende a formare più volatili e meno tar [41]. Il contenuto di emicellulosa nel legno è del 20-30% su base secca. La struttura chimica dell'emicellulosa è riportata in Figura 13.

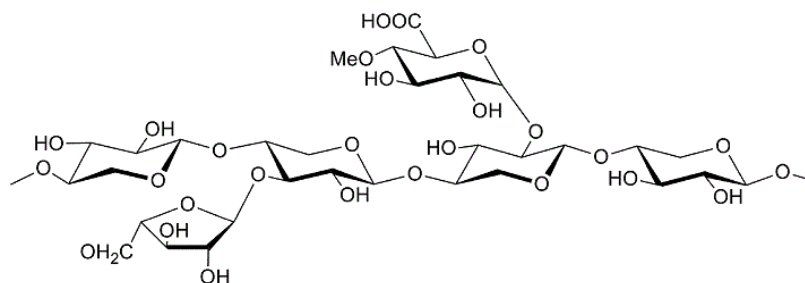


Figura 13. Struttura esemplificativa dell'emicellulosa [42].

- Lignina: la lignina è un polimero ramificato dalla struttura complessa e tridimensionale contenente unità di 4-propenil-fenolo, 4-propenil-2-metossifenolo e 4-propenil 2,5-dimetossi fenolo, le cui strutture sono riportate in Figura 14 [43]. All'interno della struttura del legno, la lignina funge da struttura cementante e tiene in posizione le fibre di cellulosa. La lignina contiene una grossa frazione di anelli aromatici ed è insolubile anche in acido solforico [39]. Il suo contenuto costituisce il 18-25% in peso di legnami duri e il 25-35% in peso di legnami teneri su base secca.

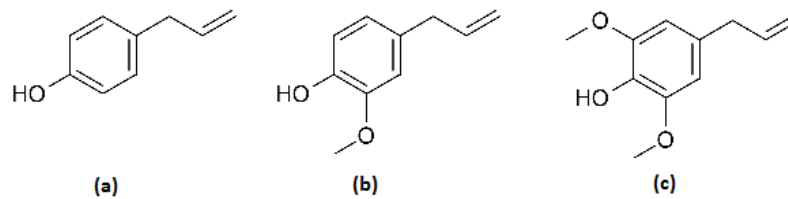


Figura 14. Struttura di 4-propenil-fenolo (a), 4-propenil-2-metossifenolo (b) e 4-propenil 2,5-dimetossi fenolo (c).

1.3. Processi di conversione delle biomasse:

1.3.1. Il ciclo del carbonio

Il ricircolo degli elementi fra la parte interna della Terra, i sedimenti, gli oceani e l'atmosfera è di importanza fondamentale per la vita sulla Terra. Di tutti i cicli biogeochimici, quello del carbonio è probabilmente il più importante, senza il quale la vita stessa non potrebbe esistere. Il carbonio, sotto forma di anidride carbonica, rappresenta il componente iniziale per quasi tutte le catene alimentari. Oltre a questo, l'anidride carbonica assolve al ruolo di termostatore della temperatura terrestre, permettendo di avere un clima abbastanza temperato da permettere l'esistenza di acqua in forma liquida. Il carbonio, in forma di ioni carbonato e bicarbonato, contribuisce inoltre alla regolazione dell'acidità degli oceani e, combinato con calcio, costituisce lo scheletro di moltissime forme di vita marine. Senza il sequestro biologico del carbonio e il suo eventuale stoccaggio nella crosta terrestre attraverso processi geochimici della durata di milioni di anni, o la deposizione sul fondale marino di carbonio organico e calcio bicarbonato contenuto nelle conchiglie, le condizioni terrestri sarebbero molto lontane da quelle a noi conosciute. Tutti questi importanti ruoli riflettono differenti aspetti del ciclo del carbonio, che è in realtà costituito da una serie gerarchica di sotto-cicli che operano con tempi molto differenti.

1.3.1.1. *Ciclo del carbonio a breve termine*

Dal momento in cui una molecola di CO₂ entra nel ciclo, a prescindere dal fatto che sia di origine naturale o dovuta alle attività antropiche, inizia a prendere parte ad un regime di trasformazioni cicliche in continuo cambiamento. Entro un decennio, è molto probabile che la molecola venga consumata dalla fotosintesi e convertita in un carboidrato organico come parte di una pianta terrestre o all'interno di una cellula di fitoplankton marino. In ogni caso, a breve termine, l'organismo che la comprende morirà e si decomporrà, rilasciando nuovamente la molecola nell'ambiente terrestre, marino o atmosferico, chiudendo così il ciclo. Questo ciclo del carbonio, detto "breve", può ripetersi centinaia di volta prima che si verifichi il "seppellimento" e l'addizione del carbonio ad una pila sedimentaria dove, rimanendo per milioni di anni, darà luogo al ciclo "a lungo termine", che è promosso da fenomeni tettonici, di sedimentazione e weathering. In questo lasso di tempo lunghissimo, il fenomeno di sequestro del carbonio atmosferico causato dal weathering chimico e la ri-deposizione del carbonio sotto forma di roccia (come i carbonati) è bilanciato dal rilascio di carbonio da parte dei vulcani e dal metamorfismo. Anche se il ciclo del carbonio tende a ripristinarsi autonomamente in lassi di tempo molto lunghi, si possono verificare sconvolgimenti che avvengono in tempo relativamente breve, come fenomeni vulcanici e il seppellimento di carbonio a seguito di fenomeni tettonici, i quali hanno avuto effetti marcati sul clima terrestre nelle ere passate. Negli ultimi anni, l'interesse nei confronti del ciclo del carbonio a breve termine è cresciuto a causa dell'aumento della CO₂ nell'atmosfera che causa effetto serra e delle dirette conseguenze hanno serie ripercussioni sulla temperatura terrestre, il livello degli oceani e sulla biodiversità.

Con il nome "ciclo del carbonio breve", riportato nelle Figure 15 e 16 ci si riferisce al fenomeno naturale ciclico della produzione e decomposizione della materia organica. Il processo chiave di questo ciclo è la fotosintesi, durante la quale la CO₂ è consumata a seguito della reazione con acqua e viene liberato O₂:

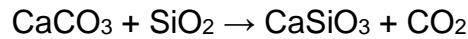


La reazione di fotosintesi non è spontanea, ma avviene attraverso un processo fotocatalitico promosso dalla luce solare assorbita dalla clorofilla. Il processo di fotosintesi, dunque, avviene nelle zone terrestri esposte alla luce solare e negli oceani o nei laghi fino a 100m di profondità. Mentre la fotosintesi consuma sempre anidride carbonica, il processo inverso detto respirazione o decomposizione, libera anidride carbonica dopo la morte della pianta o dell'animale che se ne è nutrito. Questa reazione è catalizzata dall'azione enzimatica di microrganismi che si trovano nel terreno, nel tratto digerente degli animali o sui fondali marini. In tutti gli ecosistemi si verificano sia la fotosintesi che la respirazione/decomposizione in misure differenti: se la fotosintesi prevale sulla respirazione, l'ecosistema dove si verifica questa condizione farà da "riserva di carbonio" (carbon sink); in caso contrario, l'ecosistema costituirà una sorgente di questo elemento (carbon source). Questo fenomeno è osservabile nella fluttuazione dei livelli di anidride carbonica nell'aria fra estate e inverno. Non tutta l'anidride carbonica che prende parte al ciclo a breve termine, però, è rilasciata in atmosfera: una parte di essa può essere fissata al suolo sotto forma di sostanze organiche che vengono dilavate e seppellite per un tempo indefinito in depositi sedimentari marittimi o costieri. Analogamente, parte della materia organica nel mare può scampare al processo di decomposizione venendo seppellita rapidamente in zone ad alto tasso di sedimentazione. In ogni caso, il seppellimento della materia organica costituisce una "perdita" del ciclo del carbonio a breve termine che causa la rimozione continua di carbonio che viene stoccato all'interno della crosta terrestre. Una parte di questo carbonio può essere successivamente riportata in superficie a causa di movimenti tettonici ma solo nel corso di moltissimi anni (nell'ordine dei milioni) come parte un processo ciclico a lungo termine di seppellimento, trasformazione, ri-sollevamento, weathering e deposizione di carbonati.

1.3.1.2. Ciclo del carbonio a lungo termine

La maggior parte del C di origine naturale entra nell'atmosfera come CO₂ a seguito di fenomeni vulcanici. Molto di questo carbonio fa la sua comparsa in superficie per la prima volta, ma una parte di esse proviene dalla frazione di carbonio sedimentato ed uscito dal ciclo a breve termine. In corrispondenza dei punti di convergenza delle placche tettoniche, i sedimenti di carbonato di calcio

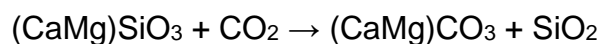
che si depositano sul fondale oceanico possono essere portati molto in profondità l'effetto combinato della pressione e delle alte temperature possono favorire la formazione di rocce metamorfiche con il rilascio di anidride carbonica che filtra verso la superficie.



Il processo di rilascio di CO_2 da questo meccanismo deve essere per forza bilanciato da un altro fenomeno, altrimenti la concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera aumenterebbe fino a causare un effetto serra e un conseguente aumento della temperatura tale da non permettere più la vita sulla terra. Uno dei meccanismi di sequestro e fissaggio è il weathering chimico, nel quale l'acqua, resa acida dalla dissoluzione di CO_2 , corrode le rocce formando minerali come silicati e carbonati. Nel terreno, il processo è velocizzato dalla presenza delle piante. Il carbonio atmosferico fissato come carbonati può anche essere facilmente trasportato da corsi d'acqua in cui si discioglie come ione bicarbonato. Una volta arrivato nell'oceano, questo può inoltre precipitare come carbonato di calcio e depositarsi sul fondale oceanico o rilasciare ulteriore anidride carbonica in acqua, secondo la reazione di seguito descritta:



In cui la reazione verso destra è detta weathering dei carbonati, quella verso sinistra precipitazione dei carbonati. In alternativa, uno dei meccanismi di fissaggio di CO_2 al suolo è il weathering chimico dei calcio-silicati, descritto nella reazione di seguito:



A prescindere dalla loro fonte, i carbonati arrivano nell'oceano come soluzione e la loro concentrazione sale fino all'istaurarsi di un equilibrio fra l'input di carbonati e la loro precipitazione. I carbonati e bicarbonati costituiscono il 99% del carbonio solubilizzato e ricoprono un ruolo fondamentale nella regolazione del pH oceanico e lo spostamento dell'equilibrio di questa reazione, rappresentata di seguito, è in grado di assorbire e fissare gran parte del carbonio immesso dalla naturale attività vulcanica o dalle emissioni antropiche [44]:



Lasciati imperturbati, i cicli del carbonio sia a breve che lungo termine si mantengono relativamente stazionari e la quantità di anidride carbonica nell'atmosfera non varia di molto, ma quando un evento varia la quantità di carbonio all'interno di una riserva, tutti e due i cicli risultano perturbati e le conseguenze hanno ampie ripercussioni.

Oggi, la maggiore causa di perturbazione di questi equilibri è rappresentata dalle attività antropiche come la combustione di combustibili fossili e il disboscamento della superficie terrestre. Abbattendo gli alberi, infatti, si rimuovono piante che immagazzinano una grossa quantità di carbonio all'interno di rami, steli e foglie. Rimuovendo le foreste, eliminiamo piante che, crescendo, avrebbero assorbito carbonio invece di rilasciarne in atmosfera. Solitamente il disboscamento viene eseguito al fine di ottenere spazio per colture ma queste assorbono una quantità minore rispetto agli alberi. Oltre a questo, tagliare gli alberi espone il terreno che rilascia carbonio in atmosfera a seguito della decomposizione delle piante. Attualmente, l'emissione derivata dalla modifica di territori è di poco inferiore a un miliardo di tonnellate di CO₂ all'anno.

Senza l'interferenza delle attività antropiche, il carbonio contenuto nei giacimenti di combustibili fossili come petrolio e gas naturale uscirebbe in atmosfera solo a causa dell'attività vulcanica in un periodo di tempo molto lungo attraverso il ciclo del carbonio a lungo termine, ma bruciando carbone, gas naturale e petrolio questo processo viene accelerato, rilasciando un'enorme quantità di anidride carbonica nell'atmosfera nel giro di poco tempo. Il consumo di queste materie prime causa quindi un passaggio di carbonio dal ciclo a lungo termine a quello a breve termine. A partire dall'inizio della prima rivoluzione industriale, periodo dal quale l'uomo ha iniziato a servirsi dei combustibili fossili in modo intensivo, e quindi nel periodo 1750-2005, la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è passata da 280ppm a 387ppm mentre quella di metano da 775ppb a 1774ppb. Tutto questo carbonio in eccesso viene distribuito nei vari ambienti terrestri: le piante, gli oceani e il suolo hanno fissato nuovamente circa il 55% di questo carbonio ma il 45% resta in atmosfera [45].

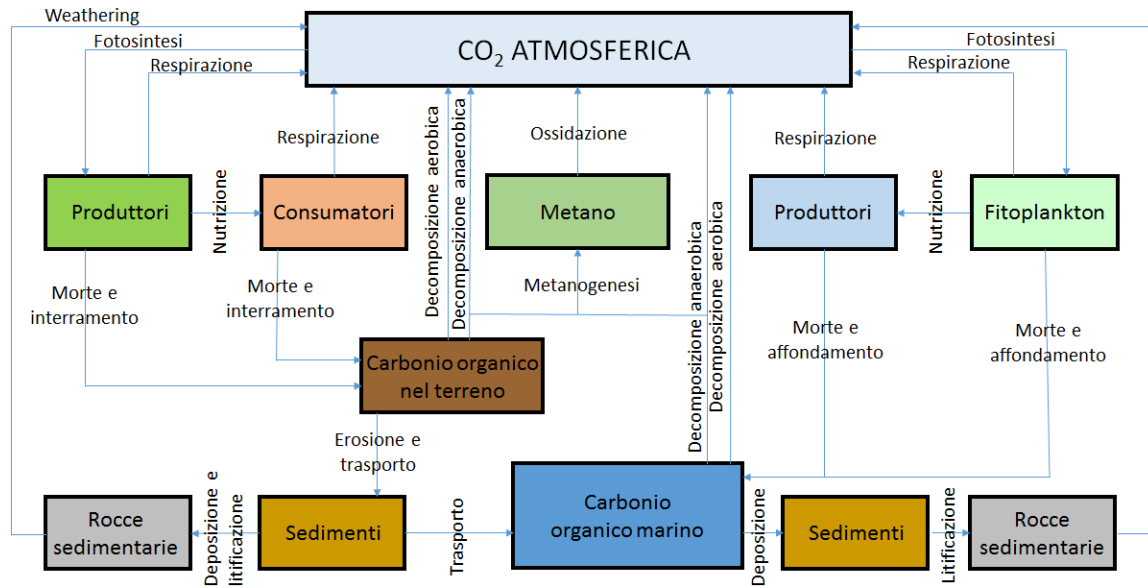


Figura 15: schema dei cicli del carbonio a breve e lungo termine[45].

Come detto precedentemente, le piante, crescendo, fissano nei tessuti una grande quantità di carbonio che viene rilasciato in atmosfera quando la pianta muore. Questo processo avviene sia durante il ciclo a breve termine naturale del carbonio, sia se questi materiali sono utilizzati per la produzione energetica quindi da questo punto di vista risulta molto vantaggioso sfruttare queste materie prime. Utilizzare biomasse di scarto costituisce uno sfruttamento più efficiente del carbonio contenuto mentre utilizzare alberi piantati appositamente per la produzione energetica è sostenibile soltanto se questi vengono rimpiazzati per evitare problemi legati alla deforestazione.

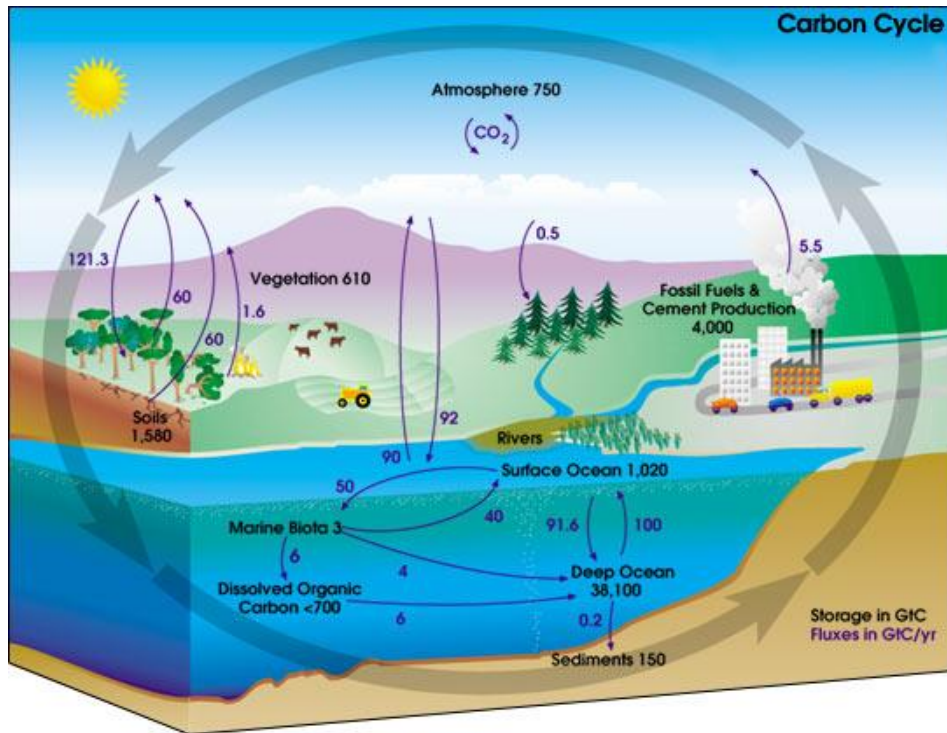


Figura 16: rappresentazione degli ambienti terrestri coinvolti nei cicli del carbonio a breve e lungo termine. Le cifre in nero corrispondono a riserve di carbonio in Gton, quelle in blu a flussi di carbonio espressi in Gton /anno [45].

1.3.2. Processi industriali di conversione delle biomasse

Le tecnologie per ottenere energia (biopower) dai vari tipi di biomasse sono naturalmente diverse e diversi sono anche i prodotti energetici che si ottengono. I principali processi utilizzati per produrre energia dalle biomasse sono riportati di seguito e riassunti in Figura 17.

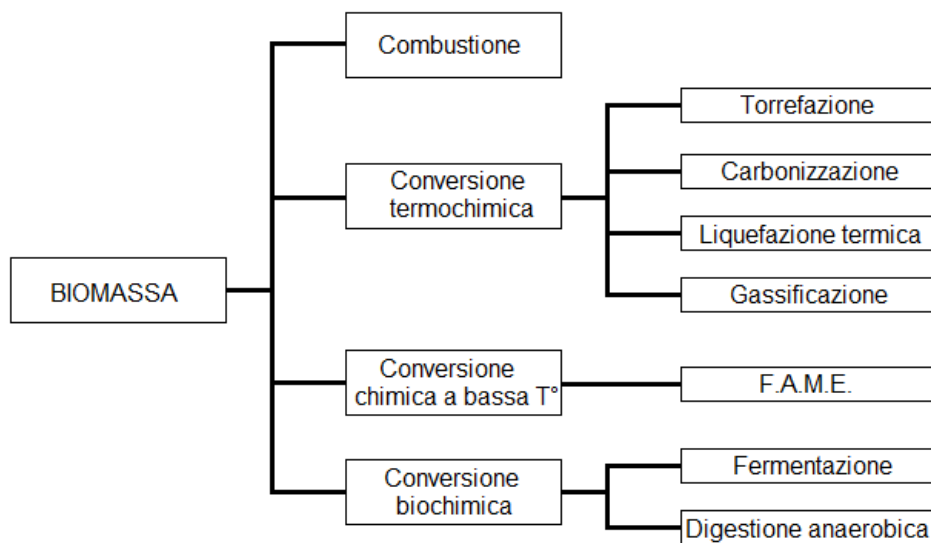


Figura 17. Principali processi di conversione delle biomasse [46].

1.3.2.1. Combustione

La combustione è definita come la reazione di ossidazione completa di un combustibile da parte di un comburente. Quando il combustibile è un idrocarburo ed il comburente ossigeno, i prodotti principali delle reazioni di combustione sono anidride carbonica e acqua. Le principali reazioni e le relative entalpie di reazione sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1: principali reazioni di ossidazione e relative entalpie di reazione per mole di combustibile e in condizioni standard [46].

Reazione	Entalpia di reazione (kJ/mol)
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-393.5
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$	-110.5
$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-283.0
$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	-241.8

Tuttavia, la combustione di biomasse a fini energetici presenta differenze significative rispetto al sistema ideale: il comburente è generalmente aria, il che comporta la formazione di NO_x termici; mentre il combustibile è essenzialmente costituito da acqua e combustibile secco il quale, a sua volta, è costituito da tre componenti differenti [46]:

- frazione volatile: la frazione di sostanza persa dal combustibile durante la pirolisi completa;
- carbonio fisso, che è la frazione che resta dopo un trattamento di pirolisi completa;
- cenere, cioè il residuo inorganico costituito in maggior parte da ossidi di metalli alcalini che resta dopo la conversione completa.

Durante la combustione, un combustibile contenente una determinata frazione di acqua subisce dapprima un processo endotermico di essiccamento con rilascio dell'umidità; poi un processo, anch'esso endotermico, di pirolisi, cioè la decomposizione termica delle molecole con rilascio di materia gassosa parzialmente combustibile; la combustione dei gas volatili, che si ossidano con una reazione esotermica ed infine la combustione del residuo carbonioso, anch'essa esotermica.

La sequenza di queste reazioni, che possono avvenire sia in serie che in parallelo, che costituisce la combustione, permette la liberazione completa dell'energia contenuta nel combustibile, nel nostro caso, la biomassa.

I parametri che influenzano questo processo sono principalmente il tempo di contatto fra il comburente e il combustibile, la temperatura, l'interazione fra i prodotti di combustione di gassosi e l'aria, la granulometria del combustibile e il tempo di residenza [46].

1.3.2.2. Conversione termochimica

I processi di conversione termochimica sfruttano l'alta temperatura e, a volte, l'alta pressione per la conversione del combustibile. Nella maggior parte dei casi il calore necessario per arrivare ad una temperatura sufficiente per la conversione è fornito dalla combustione di parte del combustibile di partenza o da una fonte esterna. Durante i processi di conversione il sistema si scalda e l'energia dispersa in questo modo, se non utilizzata diversamente, ad esempio per scaldare utenze locali, costituisce una perdita. Analogamente, la temperatura dentro al reattore è uguale a quella del flusso in uscita a meno che non sia utilizzata per scaldare il flusso di materia in ingresso, anche questo aspetto influisce negativamente sull'efficienza e deve essere considerato al momento della valutazione di economicità del processo. Questi aspetti sono estendibili a tutte le tecnologie di conversione [46].

1.3.2.2.1. Pirolisi a bassa temperatura o torrefazione

Nonostante una pirolisi completa richieda temperatura comprese fra 500-600°C, il processo parte a temperature molto inferiori, circa 200°C [46]. Quando la biomassa è riscaldata in assenza di ossigeno a temperature inferiori a quelle necessarie per la pirolisi completa, si verifica prima un essiccamento e poi una pirolisi parziale, cioè il rilascio di sostanze volatili per cracking termico. Dal punto di vista fisico, il materiale si annerisce in superficie, diventa più fragile e più leggero. Questo trattamento non è abbastanza energetico per vaporizzare prodotti come idrocarburi ad alto peso molecolare ma causa una perdita di anidride carbonica ed acqua, diminuendo i rapporti O/C e H/C. Il fatto che parte del materiale di partenza sia allontanato come gas diminuisce la quantità di calore che può fornire (diminuisce il contenuto energetico) ma, contestualmente,

il combustibile si libera anche di una frazione di acqua (10-20%) e conseguentemente aumenta la densità energetica (o potere calorifico). Inoltre, dal momento che l'ossigeno allontanato sotto forma di anidride carbonica proviene da gruppi ossidrilici presenti nel combustibile, questo processo lo rende maggiormente idrofobo, riducendone l'affinità per l'acqua [47]. La quantità di calore necessaria per il trattamento è solitamente inferiore al 10% del potere calorifico che può fornire il prodotto torrefatto.

1.3.2.2.2. Pirolisi ad alta temperatura (carbonizzazione)

Quando la pirolisi viene condotta a temperature sufficienti a portare a conclusione il processo di degradazione termica, viene rilasciata una maggiore frazione di sostanze volatili, ottenendo al tempo stesso una minor quantità di residuo carbonioso. Per ottenere una degradazione uniforme del combustibile, anche con elevate rampe termiche, è spesso necessario ridurre le dimensioni granulometriche. La quantità di materia volatile rilasciata può raggiungere anche il 70-80% della massa di partenza, con una elevata diminuzione della densità [46]. Dal momento che quasi tutti gli ossigeni contenuti nel combustibile sono rilasciati durante il processo, il prodotto solido risulta fortemente idrofobico. Se il materiale di partenza contiene cloro e zolfo, questi vengono rilasciati sotto forma di solfuro d'idrogeno (H_2S) e acido cloridrico (HCl) nel gas di pirolisi. Se la pirolisi è condotta a completamento, i prodotti sono un residuo carbonioso e un frazione gassosa, parzialmente condensabile detta "olio di pirolisi", mentre il gas permanente è detto "gas di pirolisi" o "syngas". L'olio di pirolisi è costituito da una miscela di idrocarburi a peso molecolare più alto rispetto quelli del gas di pirolisi, acqua, acidi organici e prodotti formati dalla reazione di eteroatomi come HCl e H_2S e deve essere purificato per essere utilizzato per scopi differenti dalla combustione. La carbonizzazione può essere controllata per ottenere una maggiore frazione di prodotti liquidi abbassando la temperatura di processo e diminuendo il tempo di permanenza. Il carbonio residuo ha un potere calorifico di circa 30-35 MJ/kg e l'energia necessaria per il processo di pirolisi ad alta temperatura è stimabile nel 10-20% dell'energia totale del combustibile, valore che varia notevolmente a seconda del contenuto di umidità [46]. La somma del contenuto energetico dei prodotti è pari a circa l'80-90% del contenuto

energetico del materiale di partenza, senza considerare l'energia richiesta per la macinazione [46].

1.3.2.2.3. Liquefazione termica

La liquefazione termica prevede il riscaldamento della biomassa ad una temperatura di circa 400°C e alla pressione di circa 10bar in presenza di un agente ossidante come vapore d'acqua o monossido di carbonio (CO) per ottenere la massima resa di prodotti liquidi, la cui composizione può essere controllata più efficacemente utilizzando un catalizzatore a base di metalli alcalini [48]. Il peso molecolare di una sostanza, oltre ad altri fattori, influenza lo stato di aggregazione a temperatura ambiente. Il processo di liquefazione termica fornisce prodotti liquidi, pertanto tale range sarà limitato. Per questo motivo, il combustibile liquido ottenuto dal processo di liquefazione termica è di qualità maggiore rispetto all'olio di pirolisi nonostante possa ancora contenere una notevole quantità di impurezze. Nonostante la temperatura di processo sia più bassa rispetto alla pirolisi, il processo di liquefazione termica necessita di una pressurizzazione che è energeticamente dispendiosa, quindi l'efficienza energetica del processo è dell'80-90% anche se il combustibile liquido ottenuto può essere raffinato più facilmente ottenendone uno di qualità maggiore [46].

1.3.2.2.4. Gassificazione termica

Lo scopo della gassificazione termica è quello di convertire la biomassa solida in una miscela di gas combustibili. Per ottenere questo sono necessarie alte temperature (700-1100°C) e la presenza di un agente ossidante in quantità sottostechiometriche [46]. Sono disponibili, e già sul mercato, diverse tipologie di reattori per questo processo, le più semplici delle quali utilizzano aria come agente ossidante e portano alla produzione di un gas la cui energia è contenuta prevalentemente da monossido di carbonio, metano e idrogeno, diluiti da un frazione di azoto compresa fra il 31,4 e il 51,8% di azoto [49]. Cambiare l'agente di gassificazione da aria ad ossigeno o ad una miscela di ossigeno e vapore d'acqua permette di cambiare la distribuzione dei gas prodotti. In funzione delle variabili del processo, il gas può contenere una quantità variabile di idrocarburi pesanti detti "tar". Le alte temperature di processo, utilizzate allo scopo di ottenere il massimo rendimento gassoso, permettono anche l'evaporazione e il

conseguente trasporto dei tar fuori dal reattore assieme ai prodotti, aspetto che può diventare problematico a seconda della destinazione del gas prodotto, pertanto possono essere necessari sistemi di abbattimento di questi composti. Un altro aspetto da considerare è che le alte temperature presenti all'interno del reattore implicano che una elevata porzione di energia è presente come calore sensibile, che deve essere recuperato attraverso sistemi di scambio termico per non inficiare troppo l'efficienza del processo. Tutte le variabili, come ad esempio il setup del reattore, il mezzo di gassificazione ed i sistemi di recupero, insieme alla scelta dell'utilizzo del gas prodotto, devono essere scelte molto oculatamente per rendere il processo economicamente sostenibile. Tutti questi fattori saranno trattati in maniera più esaustiva nelle prossime sezioni dell'elaborato.

1.3.2.3. Conversione chimica a bassa temperatura

I processi di conversione chimica a bassa temperatura sfruttano reazioni chimiche che, pur non essendo promosse da batteri o altri microrganismi, avvengono a temperatura ambiente per la produzione di sostituti del diesel da acidi grassi. Come materie prime si utilizzano oli vegetali, ai quali vengono aggiunti gruppo ossidrilici mediante reazione con alcoli. Il FAME (Esterificazione di acidi grassi, Fatty Acids Molecules Esterification) è un esempio di questi processi.

1.3.2.3.1. Conversione chimica a bassa temperatura (Esterificazione di acidi grassi, Fatty Acids Molecules Esterification, FAME)

Il processo FAME è usato per produrre sostituti del diesel (noti come bio-diesel) partendo da acidi grassi. Le materie prime possono essere oli vegetali da produzione agricola, olio di colza, olio di soia e simili ma anche da oli alimentari esausti da ristoranti o industria alimentare. Fondamentalmente, il processo consiste nell'aggiungere gruppi ossidrilici (-OH) di un alcool come metanolo o etanolo alle molecole. Il processo ha quindi molti vantaggi, fra i quali quello di sfruttare reagenti semplici e prodotti di scarto, oltre che una bassa temperatura di processo e rese di reazione che possono arrivare prossime al 100% [46]. Il bilancio di energia dipende fortemente dall'aggiunta dell'alcool ma, in generale, l'energia fornita da questo reagente è pari al 10-20% di quella del prodotto finale [46].

1.3.2.4. Conversione biochimica

I processi di conversione biochimica sfruttano microrganismi per convertire materiale solido in vari prodotti come alcoli e metano [46]. La proliferazione dei microrganismi avviene a differenti temperature, permettendone la classificazione in criofilici (-15-15°C), mesofilici (5-50°C) e termofilici (50-100°C). La maggior parte dei processi avviene a temperatura di 30-45°C e la perdita di energia in calore sensibile è ridotta [46]. Esempi di conversione biochimica sono la fermentazione e la digestione anaerobica

1.3.2.4.1. Fermentazione

La fermentazione di biomasse avviene per mezzo di un lievito comune al fine di ottenere alcoli diluiti che devono essere separati per distillazione per ottenere combustibili di buona qualità. Questo processo è limitato dal fatto che i funghi che costituiscono il lievito sono in grado di far fermentare solamente zuccheri costituiti da 6 atomi di carbonio (esosi) mentre una larga parte degli zuccheri presenti nella biomassa contiene solo cinque atomi di carbonio (pentosi). Per questo motivo, le tipologie di biomasse che possono essere sottoposte a questo processo sono limitate. Due dei maggior costituenti della parete cellulare delle piante, cioè cellulosa ed emicellulosa, sono polimeri costituiti da monomeri esosi. In questo caso, la limitazione deriva invece dalla parziale cristallinità e dalla presenza della lignina, due fattori che ne riducono la reattività. Per aumentare la resa di reazione, le biomasse possono essere sottoposte a trattamenti preliminari come la solubilizzazione in soluzioni acide diluite o in ammoniaca, che rompono la struttura cristallina di questi polisaccaridi, rendendo gli zuccheri disponibili per la fermentazione. Questi processi sono ancora in fase di sviluppo e fino ad ora hanno criticità relative alla sostenibilità economica, dovute al costo dei pretrattamenti e al fatto che alcuni dei sottoprodotti inibiscono la fermentazione. Una possibile soluzione è l'utilizzo di batteri geneticamente modificati per essere più resistenti o per attaccare la biomassa senza che questa venga pretrattata.

1.3.2.4.2. Digestione anaerobica

Il processo di digestione anaerobica, è completamente differente dalla fermentazione e, mentre quest'ultima sfrutta organismi micotici, la digestione anaerobica avviene a seguito di schemi di reazione complessi che sono attuati

da microrganismi, prevalentemente batteri. Nella fase iniziale della digestione, la biomassa viene idrolizzata a sostanze organiche solubili come acidi grassi, zuccheri e ammino-gruppi. Questi composti sono poi ulteriormente degradati ad alcoli ed acido acetico, che viene poi degradato in anidride carbonica e metano. In parallelo con la formazione dell'acido acetico c'è la formazione di gas come idrogeno molecolare, anidride carbonica e metano. Dal momento che nel digestore si viene a formare un'ampia gamma di intermedi di reazione e visto che i microrganismi sono molti sensibili all'ambiente in cui si trovano è necessario un controllo di processo molto accurato per evitare che si formino quantità eccessive di inibitori di reazione tenendo continuamente monitorati i livelli di gas come idrogeno e metano e il valore di pH. Il processo è anche molto sensibile alla tipologie di biomassa utilizzata. Il prodotto di questo processo è un mix di gas composto prevalentemente dal metano (50-70%), anidride carbonica (30-45%), solfuro d'idrogeno, ammoniaca, acido cloridrico e altre impurità [46]. Il gas può essere utilizzato tal quale da boiler dedicati ma più frequentemente è purificato per adsorbimento e scrubbing ad alta pressione per ottenere un gas composto anche oltre il 95% da metano [46]. Con la digestione anaerobica si possono trattare una gamma molto più ampia di prodotti rispetto alla fermentazione. Il vantaggio principale risiede nel fatto che questo processo deve essere svolto su biomasse liquide o su biomasse solide ridotte a liquami come deposito di fognatura, residui industriali provenienti dal settore delle fibre tessili, letami liquidi o cibo di scarto; materie prime che non sarebbero processabili in nessun altro modo.

1.4. La gassificazione

1.4.1. Storia della gassificazione

La prima ricerca documentata sulla gassificazione risale al 1659 e fu condotta da Thomas Sherley, che investigò le proprietà del composto allora noto come "idrogeno carburato", il metano. La pirolisi di biomasse al fine di produrre carbone è stata probabilmente la prima applicazione su grande scala dei processi correlati alla gassificazione: quando il legno iniziò a scarseggiare a causa dell'uso intensivo, all'inizio del XIX secolo, il coke veniva prodotto attraverso la pirolisi di carbone naturale ma i sottoprodotti gassosi di questo processo ricevettero poca attenzione. I primi sviluppi della gassificazione furono

dettati dall'esigenza di ottenere "gas di città" per l'illuminazione pubblica e nel 1733 la British Royal Society caratterizzò le proprietà del gas ottenuto con questa tecnica, ma gli scienziati dell'epoca non videro applicazioni commerciali per questo prodotto. Nel 1798, William Murdoch usò gas prodotto da carbone per illuminare l'edificio principale della Soho Foundry e nel 1802 diede una dimostrazione pubblica dell'illuminazione cittadina ottenuta mediante gas, con lo stupore della popolazione locale. Friedrich Winzer brevettò il processo di gassificazione nel 1804 e nel 1823 molte città in tutta l'Inghilterra erano illuminate con questa tecnologia poiché il costo dell'utilizzo del gas di città per l'illuminazione era il 75% in meno rispetto a quello dell'olio da lampada o delle candele. Nel 1859, l'illuminazione a gas era diffusa in tutta l'Inghilterra. La tecnologia fece la sua comparsa per la prima volta negli Stati Uniti attorno al 1816, a Baltimora. La storia successiva della gassificazione può essere suddivisa in quattro grandi periodi, riportati come segue:

- 1850-1940: durante questa fase iniziale, il gas prodotto da carbone fu utilizzato principalmente per l'illuminazione domestica o stradale e per il riscaldamento. L'illuminazione contribuì ad estendere gli orari di lavoro nelle fabbriche e allo sviluppo dell'industrializzazione. L'invenzione della lampadina, risalente ai primi anni del 1900, ridusse la necessità di gas di città per l'illuminazione, anche se il suo utilizzo come combustibile per riscaldamento e cucina continuò negli anni. Con la scoperta del gas naturale, il processo di gassificazione fu ulteriormente abbandonato, ma fu proprio in quei anni che furono inventate la maggior parte delle tecnologie di gassificazione.

- 1940-1975: in questo periodo, la tecnologia della gassificazione entrò in due settori applicativi molto importanti: come metodo di produzione di carburanti per motori a combustione interna e come metodo di sintesi per di altri prodotti di base. Durante la Seconda Guerra Mondiale, a causa dei bombardamenti alleati sulle raffinerie di petrolio della Germania nazista, ci fu una notevole diminuzione della disponibilità di prodotti da petrolio necessari alla macchina bellica tedesca. Questo forzò la Germania a sintetizzare carburanti e prodotti chimici da carbone utilizzando i processi Fischer-Tropsch e Bergius. In quel periodo, in Europa, più di un milione di automobili e camion erano equipaggiati con gassificatori per alimentare il motore a combustione interna. La fine della Seconda Guerra

Mondiale e l'abbondante disponibilità di petrolio proveniente dal Vicino Oriente eliminarono la necessità della gassificazione come tecnologia per il settore dei trasporti e come tecnica di produzione di sostanze chimiche.

L'avvento del gas naturale degli anni '50 ridusse ulteriormente lo sviluppo della gassificazione di carbone e biomasse, anche se la produzione di syngas da gas naturale e nafta tramite il processo di steam reforming crebbero, specialmente per venire incontro alla crescente richiesta di fertilizzanti.

- 1975-2000: la terza fase dello sviluppo della gassificazione iniziò dopo la guerra del Kippur, nel 1973, che causò l'embargo di petrolio da parte dei paesi dell'OPEC (Organization of Arab Petroleum Exporting Countries,) nei confronti di Stati Uniti e paesi europei, che ai tempi erano fortemente dipendenti dal petrolio estratto in quelle zone. Questo episodio sconvolse l'economia occidentale e diede un grosso impulso allo sviluppo di tecnologie alternative come la gassificazione con il fine di ridurre la dipendenza da petrolio dell'OPEC. Oltre alla produzione di gas per il riscaldamento, la gassificazione in questo periodo trovò applicazioni commerciali come tecnica alternativa nella produzione di materie prime provenienti da petrolio. Il successivo crollo del prezzo del greggio smorzò lo sviluppo della gassificazione ma alcuni governi, riconoscendo la necessità di un minor inquinamento ambientale, supportarono lo sviluppo di impianti di gassificazione a ciclo combinato integrale.

- 2000-oggi: il riscaldamento globale e l'instabilità politica dei paesi esportatori di petrolio hanno portato ad un rinnovamento dell'interesse per il processo di gassificazione finalizzato a ridurre lo sfruttamento di combustibili fossili. La gassificazione, quindi rappresenta un modo per la produzione di gas combustibile carbon-neutral e rinnovabile, oltre che per la produzione di materie prime per l'industria chimica a partire da materiali di scarto o da colture dedicate [50].

1.4.2. Principio teorico della gassificazione

Durante la permanenza nel reattore di gassificazione, la biomassa subisce diversi processi, elencati di seguito:

- Essiccamento
- Pirolisi
- Gassificazione del char e dei prodotti di pirolisi
- Combustione del char

L'ordine e la misura in cui questi processi avvengono dipende da vari fattori come la tipologia di reattore utilizzato. Per questo motivo, nella sezione successiva, i suddetti processi verranno descritti nell'accezione più generale possibile.

Gran parte dei meccanismi di reazione descritti di seguito coinvolge un char che si forma durante la pirolisi. Il fatto che questo processo utilizzi una biomassa come materia prima ha influenze sulle sue caratteristiche: quello da biomasse è più poroso (40-50% di vuoti contro il 2-18%) e ha pori molto più grandi (20-30 μm contro $\sim 5\text{\AA}$) [51] rispetto a quello ottenuto dalla pirolisi di torba o carbone. Inoltre, la sua composizione è differente visto che contiene una frazione maggiore di idrocarburi, composti prevalentemente da idrogeno e ossigeno, tracce di azoto e un minor contenuto di zolfo. Oltre a questo, la reattività del char da biomasse aumenta all'aumentare della conversione solida, fenomeno imputato alla maggior quantità di metalli alcalini e alcalino terrosi contenuti all'interno delle piante, che fungono da catalizzatori durante alcune reazioni [52]

1.4.2.1. Essiccamento

Il contenuto di umidità varia a seconda della tipologia della biomassa: ad esempio, legname appena tagliato può contenerne dal 30 al 60% ma altri tipi di biomasse, come gli scarti alimentari, possono contenerne fino al 90%. Ogni kilogrammo di umidità necessita di 2260 J per essere evaporato e l'energia richiesta per l'evaporazione non può essere recuperata, e quindi ha un enorme incidenza sul rendimento complessivo della reazione. Per questo motivo, per l'utilizzo di biomasse molto umide è richiesto un certo grado di pre-essiccamento fuori dal reattore. L'acqua allontanata dalla biomassa dentro al reattore, inoltre, entra nella corrente di gas e ha ripercussioni sulla chimica dell'intero processo,

motivo per cui è preferibile alimentare al reattore biomasse contenenti non più del 10-20% di umidità. Il processo di essiccamento finale avviene nel reattore, subito dopo l'ingresso, dove riceve calore dalle zone sottostanti. A 100°C circa, l'acqua non vincolata in complessi chimici viene rimossa.

1.4.2.2. Pirolisi

A temperatura comprese fra i 100°C e 200°C, iniziano a volatilizzare molecole a basso peso molecolare. Se le temperature salgono ulteriormente, vengono allontanate altre specie, con peso molecolare sempre maggiore e il processo prende il nome di torrefazione e, successivamente, pirolisi [52]. La pirolisi è un processo durante il quale si verifica la rottura di molecole o di polimeri ad alto peso molecolare operata dal calore e senza l'aggiunta di agenti esterni, il cui meccanismo è schematizzato in Figura 18. La pirolisi di una biomassa forma diverse specie: char, prodotti gassosi incondensabili come CO, CO₂, H₂; H₂O e CH₄ e vapori di sostanze condensabili la cui formula bruta media può essere descritta come CH_{1,2}O_{0,5} [53] e la cui formazione costituisce uno degli aspetti fondamentali della reazione e che verranno discussi di seguito. La pirolisi è un processo con una chimica molto complessa, infatti la distribuzione e le specie di prodotti che si ottengono variano dal materiale di partenza e possono subire ulteriori reazioni che cambiano nome in funzione dei meccanismi e prodotti coinvolti, la gassificazione è uno di essi [52].

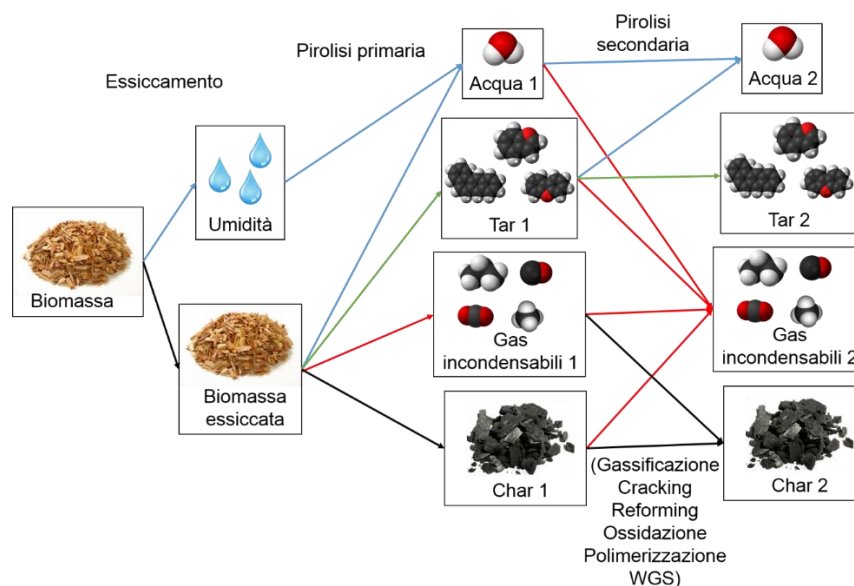


Figura18. Schematizzazione dei prodotti formati dall'essiccamento, pirolisi e gassificazione di biomasse [54].

1.4.2.3. Combustione

A seconda della tipologia di impianto usato, la fase di combustione può avvenire con una certa contemporaneità alla fase di gassificazione. Durante la fase combustione, sia il char che i prodotti gassosi formati nella fase di pirolisi reagiscono con l'agente ossidante. I prodotti risultanti sono monossido di carbonio e anidride carbonica in quantità differenti a seconda, principalmente, della temperatura e del rapporto di equivalenza (ER) utilizzato nel processo. Alcuni esempi di reazioni di ossidazione sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Reazioni ed entalpie di reazione nella sezione di ossidazione [55].

Reazione		Entalpia di reazione (kJ/mol)
(R1)	$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$	-111
(R2)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
(R3)	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-284
(R4)	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-803
(R5)	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-242

1.4.2.4. Gassificazione del char e del gas di pirolisi

Quando la temperatura del char ottenuto nella zona di pirolisi supera una temperatura limite (in genere considerata 700°C), si verificano un'ampia serie di reazioni che coinvolgono sia il solido carbonioso che i vari gas prodotti dalle precedenti fasi di pirolisi o combustione. Le reazioni e le relative entalpie sono presentate in Tabella 3 [55].

Tabella 3. Reazioni ed entalpie di reazione nella zona di riduzione [55].

Reazione		Entalpia di reazione (kJ/mol)
(R6)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	Boudouard +172,0
(R7)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	WGS primaria +131,4
(R8)	$C + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	WGS secondaria +90,4
(R9)	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	Metanazione -74,6
(R10)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	WGS -41,0
(R11)	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	+205,9
(R12)	$CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4 H_2$	Steam +164,7
(R13)	$C_n H_m + n H_2O \leftrightarrow n CO + (n+m/2) H_2$	reforming +210,1
(R14)	$C_n H_m + n/2 H_2O \leftrightarrow n/2 CO + (n-m) H_2 + n/2 CH_4$	+4,2
(R15)	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	CO ₂ reforming +247,0

(R16)	$C_nH_m + n CO_2 \leftrightarrow 2n CO + m/2 H_2$		+292,4
(R17)	$C_nH_m + n/4 CO_2 \leftrightarrow n/2 CO + (m-3n/2) H_2 + (3n/4) CH_4$		+45,3
(R18)	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	H ₂ reforming	-205,9

Il char può reagire con l'anidride carbonica formando CO secondo la reazione di Boudouard (R3). Le reazioni acqua-gas (water-gas reactions), (R4, R5) coinvolgono il char solido e il vapore d'acqua, sono endotermiche e favorite da bassa pressione. La reazione di metanazione/ idrogassificazione (R6), che avviene fra idrogeno e il carbonio contenuto nel char, è solitamente lenta e favorita a pressioni elevate. L'aumento della temperatura può causare uno spostamento nell'equilibrio della reazione omogenea di water gas shift (R7) fra CO e vapore d'acqua come reagenti e anidride carbonica e idrogeno come prodotti. Gli effetti di questa reazione si possono ripercuotere in modo evidente sul syngas prodotto variandone il rapporto CO/H₂. Il metano e tutti gli altri idrocarburi presenti nella fase gassosa possono subire diverse reazioni di reforming (R8-R14) sia con vapore d'acqua che con anidride carbonica, aumentando la concentrazione di monossido di carbonio ed idrogeno presenti nel syngas prodotto. Queste reazioni sono endotermiche e sono responsabili delle variazioni nella distribuzione degli idrocarburi. La reazione di reforming dell'idrogeno avviene fra H₂ e CO, producendo metano e vapore d'acqua. Questa reazione causa un aumento del potere calorifico del syngas prodotto ma avviene in modo ridotto se non ad alte pressioni o utilizzando un catalizzatore opportuno [55].

1.4.3. Formazione dei tar

Durante il processo di gassificazione di formano prodotti indesiderati ma inevitabili detti "tar" che si presentano come un liquido viscoso di colore bruno facilmente condensabile. A causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche provocano una serie di problemi caratteristici: subiscono cracking termico nei pori dei filtri con la formazione di coke e relativo intasamento e condensano nelle tubature dell'impianto e sulla superficie dei sistemi di pulizia causando intasamenti [56]. Oltre a questo, i tar sono tossici a causa della loro natura carcinogena e contengono una quantità significativa di energia che non viene liberata durante la gassificazione. [57]

I tar sono una miscela di prodotti con composizione complessa [58] e variabile in funzione di molti fattori quindi non ne esiste una definizione univoca [59], anche se quella più utilizzata è quella della IEA (International Energy Agency, Agenzia Energetica Internazionale) [60]:

“Si definiscono tar i composti organici prodotti in regimi termici o di parziale ossidazione effettuati su qualsiasi materiale organico. La loro composizione è prevalentemente aromatica”.

I tar rimangono in fase gassosa finché il gas che li trasporta è sufficientemente caldo e poi tendono a condensare in gocce molto piccole ($<1\mu\text{m}$) rendendo il gas inadatto per alcune applicazioni. Mentre per la combustione diretta, che utilizza direttamente il gas ad alta temperatura in uscita dall'impianto la presenza di tar non costituisce un problema, per il trasporto in tubature e per l'utilizzo in motori a combustione interna, applicazione preferibile per questo tipo di gas, la contaminazione da tar costituisce un problema di non poco conto. I motori a scoppio, infatti, non possono essere alimentati con un corrente di gas ad alta temperatura (di solito non si eccedono i 60°C) e sono sensibili alla presenza di particolato ($30\text{mg}/\text{Nm}^3$) e di tar ($100\text{mg}/\text{Nm}^3$) [60]. I limiti sono ancora più stringenti per l'impiego del gas per la produzione di syngas puro poiché i tar hanno effetti di otturazione dei pori ed avvelenamento sui catalizzatori utilizzati in questi processi.

Per ridurre la quantità di tar è possibile operare in diversi modi: scegliere un opportuno design del reattore, ottimizzare le condizioni operative o aggiungere sistemi di abbattimento sia all'interno del reattore stesso sia a valle di esso.

Sistemi tradizionali di pulizia del gas come filtri e scrubber permettono di pulire il gas dai tar, abbassarne la temperatura e rimuovere il particolato ma incidono negativamente sull'efficienza termica del processo. Inoltre, visto che i gassificatori a biomassa sono tipicamente utilizzati in piccole scale e in luoghi in cui è difficile allacciarsi alla rete elettrica, l'aumento dei costi dell'apparato di pulizia del gas può avere un forte peso sul capitale necessario per la costruzione dell'impianto.

I tar possono essere classificati a seconda del loro meccanismo di formazione o per le loro caratteristiche molecolari [56, 57]. Questa seconda classificazione

considera le differenze di comportamento chimico, solubilità e condensazione e suddivide questi composti in cinque classi come riportato in Tabella 4 [57].

Tabella 4. Classificazione dei tar a seconda delle caratteristiche chimico fisiche.

Classe	Nome della classe	Caratteristiche	Composti rappresentativi
1	Non rilevabili al GC	Tar con peso molecolare tale da non essere rilevabili al GC (600 g/mol+)	Nessuno
2	Eterociclici	Tar contenenti etero atomi, altamente solubili in acqua	Piridina, fenolo, cresoli, chinolina, isochinolina, dibenzofenolo
3	Idrocarburi aromatici leggeri	Composti aromatici costituiti da idrocarburi con un solo anello. Sono importanti dal punto di vista del meccanismo di formazione dei tar e non pongono problemi di condensabilità e solubilità	Toluene, etilbenzene, xileni, stirene
4	Idrocarburi poliaromatici leggeri	Composti con due o tre anelli aromatici, condensano a basse temperature anche a concentrazioni molto basse	Indene, naftalene, metilnaftalene, bifenile, acenaftilene, fluorene, fenantrene, antracene
5	Idrocarburi poliaromatici pesanti	Composti con più di tre anelli aromatici, condensano ad alta temperatura a basse concentrazioni	Fluorantrene, pirene, crisene, perilene, coronene

Un esempio di composizione di tar da biomasse classificati secondo questo criterio è riportata in Figura 19.

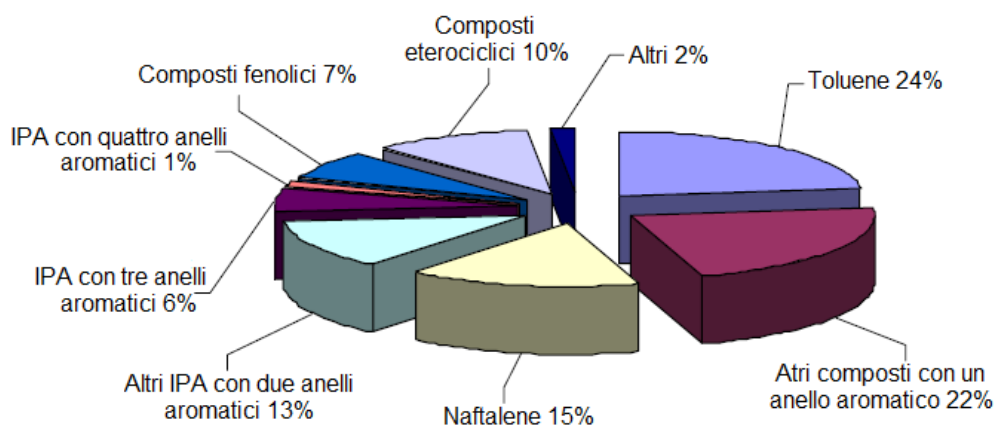


Figura 19: composizione tipica dei tar da biomasse [57].

Un altro possibile criterio per la classificazione dei tar li suddivide in base al loro meccanismo di formazione. I tar sono formati per effetto della depolimerizzazione della biomassa in fase di pirolisi, durante la quale l'incremento di temperatura causa un fenomeno di cracking della lignina, della cellulosa e dell'emicellulosa, con la formazione di char e di tar, detti primari, noti anche come olio di legno, come mostrato in Figura 18. Con l'ulteriore aumento della temperatura, i tar primari subiscono processi di reforming, che portano alla formazione di gas incondensabili leggeri come CO₂, CO e H₂O e un'ampia gamma di molecole più pesanti e facilmente condensabili detti tar secondari. A temperatura ancora maggiori i tar primari sono degradati e si formano tar terziari [56].

La differenza fra queste classi di tar risiede, appunto, nel meccanismo di formazione e le temperature a cui si formano.

I tar primari si formano a partire dai 200°C, derivano direttamente dai costituenti della biomassa e possono essere costituiti da acidi organici, zuccheri, alcoli, chetoni, aldeidi, fenoli, furani e altri composti, accumulati da una presenza piuttosto alta di ossigeni [60].

I tar secondari si formano oltre i 500°C e sono costituiti da fenoli e olefine prodotte da reazioni reforming termico dei tar primari [56].

I tar terziari si formano a temperature ancora maggiori attraverso ulteriori processi di reforming termico e sono suddivisi in due categorie: i tar terziari alchilici includono tutti i metil-derivati di molecole aromatiche come metil-acenaftilene, metil-naftalene, toluene e indene [60]. Gli aromatici terziari condensati sono idrocarburi policiclici aromatici (IPA) privi di sostituenti sia per gli idrogeni che per la catena idrocarburica come benzene, acenaftilene, antracene, fenantrene, pirene, ecc, [56].

In Figura 20 è riportata lo sviluppo dei tar all'aumentare della temperatura. E' possibile osservare come i tar secondari si formino a spese di quelli primari mentre i tar terziari si formino a spese di quelli secondari solo dopo che i tar primari siano stati quasi completamente degradati [60].

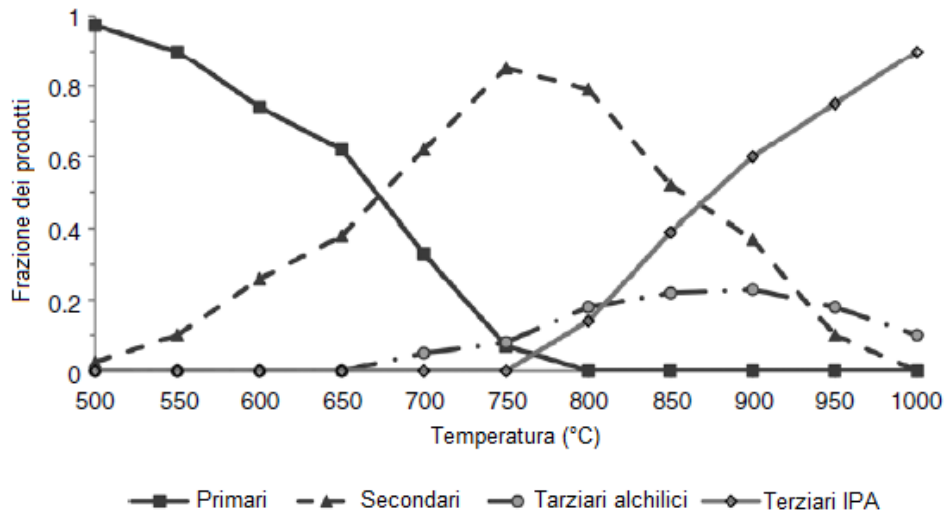


Figura 20. Frazione delle tipologie di tar in funzione della temperatura [61].

1.4.4. Tecnologie di gassificazione

1.4.4.1. Agenti di gassificazione

Gli agenti di gassificazione reagiscono con i prodotti di pirolisi per convertirli in gas a basso peso molecolare come CO e H₂. Il potere calorifico e la composizione del gas ottenuto dal processo dipendono molto dal tipo e dalla quantità di agente di gassificazione usato. I più comunemente utilizzati sono ossigeno, vapore o aria.

L'ossigeno, sia in forma pura che fornito sotto forma di aria, è l'agente gassificante più utilizzato. Per stimare più facilmente i prodotti formati durante la gassificazione, si fa ricorso ad un diagramma detto "diagramma ternario", riportato in Figura 21, nel quale è riportata una composizione atomica media della biomassa e dei prodotti di gassificazione dopo la reazione con diversi tipi di agenti gassificanti. Se si utilizza ossigeno, il cammino di conversione si sposta verso l'angolo in basso a destra, dove si trovano prodotti come il monossido di carbonio e l'anidride carbonica. Quando la quantità di ossigeno oltrepassa la quantità stechiometrica di ossigeno richiesta per la combustione della biomassa, il nome del processo cambia da gassificazione a combustione e il prodotto formato, costituito in maggior parte da anidride carbonica e acqua, cambia nome da "fuel gas", cioè gas combustibile, a "flue gas", ovvero gas di scarico. Oltre al gas di scarico, in combustione, viene prodotta una cenere composta prevalentemente da ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi. Nessuno dei due

prodotti ha valore in termini di potere calorifico a causa della riduzione del rapporto di H/C e all'aumento del rapporto O/C. L'uso di ossigeno come agente gassificante, più costoso rispetto all'aria, comporta però un vantaggio in termini di ridotta diluizione del gas prodotto.

Se come agente gassificante viene usato del vapore, il percorso di reazione si sposta in alto, verso l'angolo dell'idrogeno. I gas prodotti dalla reazione hanno un maggiore rapporto H/C perché contengono una quantità maggiore di CO e H₂. Lo svantaggio di usare vapore è legato ai costi della sua produzione e compressione [62].

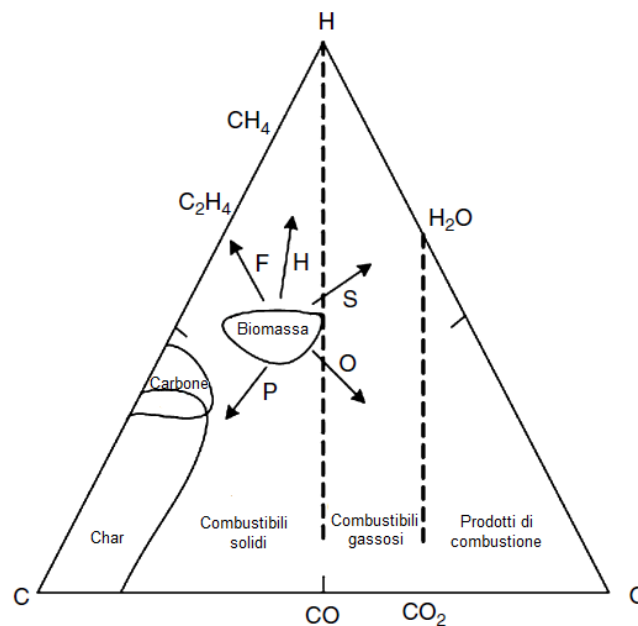


Figura 21: A seconda degli agenti gassificati usati: H aggiunta di idrogeno, S aggiunta di vapore, O di ossigeno; oppure a seconda dei processi usati: P pirolisi lenta, F pirolisi veloce [62].

A prescindere dall'agente di gassificazione usato, per determinare il quantitativo da introdurre o introdotto nel reattore è utile fare riferimento ad una grandezza detta "equivalence ratio", o rapporto d'equivalenza, il cui simbolo è " ϕ ". Valori caratteristici del rapporto di equivalenza per pirolisi, gassificazione e combustione sono riportati in Figura 22. In condizioni di pirolisi, in cui non viene aggiunto agente gassificante, $\phi=0$. Se viene aggiunta una quantità di agente gassificante tale da avere nell'ambiente di reazione una quantità stechiometrica di ossigeno per l'ossidazione completa del combustibile, calcolabile attraverso la sua analisi elementare, allora $\phi=1$. Valori superiori a 1 comportano una condizione di combustione sovra-stoichiometrica mentre valori $0 < \phi < 1$ indicano

condizioni di gassificazione. Prendendo in considerazione la quantità di calore fornita dalla biomassa e quella sottratta dal processo di gassificazione (efficienza di conversione), il valore del rapporto di equivalenza che consente la maggiore efficienza di conversione è circa $\phi=0,25$ [63].

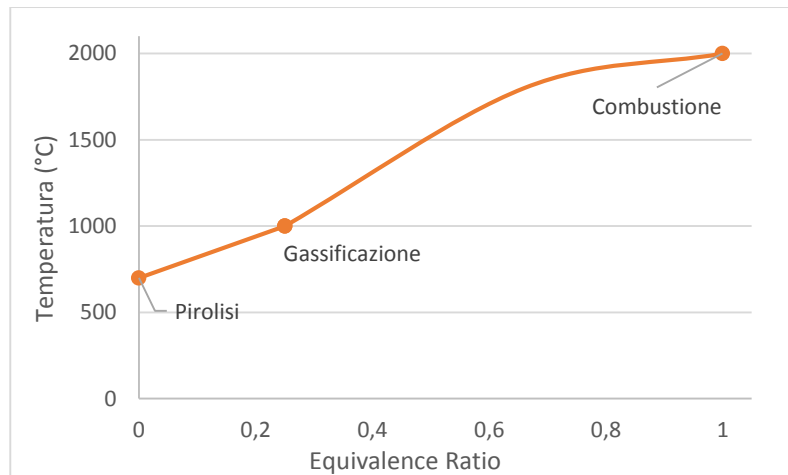


Figura 22. Andamento qualitativo della temperatura di processo in funzione dell'equivalence ratio [63].

1.4.4.2. Tipologie di reattori

Il core dell'impianto di gassificazione è il reattore di gassificazione, che è la parte in cui avvengono le reazioni precedentemente descritte. Le reazioni che avvengono durante il processo di gassificazione coinvolgono una fase solida ed una gassosa, quindi la tipologia di contatto fra queste due fasi costituisce il criterio di classificazione dei reattori di gassificazione [64].

I gassificatori si suddividono in tre ampie categorie: reattori a letto fisso, reattori a letto fluidizzato e reattori a letto trascinato, ciascuna delle quali può essere ulteriormente suddivisa come riportato in Figura 23.

A causa delle caratteristiche intrinseche, ogni tipologia è adatta alla costruzione di un impianto con un certo range di potenza.

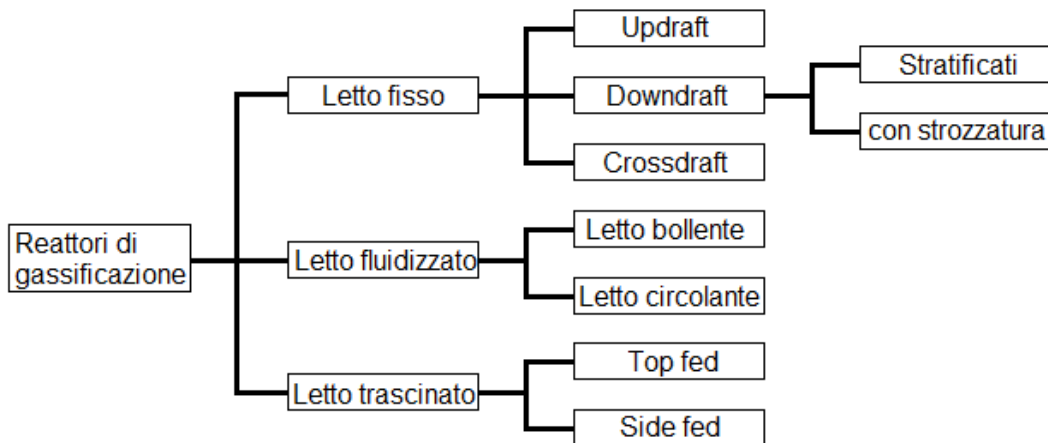


Figura 23. Classificazione dei reattori di gassificazione [64].

1.4.4.2.1. Reattori a letto fisso

I reattori a letto fisso sono noti anche come “reattori a letto mobile”. La ragione di questa apparente contraddizione risiede nel fatto che possono essere chiamati sia letto fisso a causa del fatto che il letto è supportato da una grata, sia a letto mobile a causa del fatto che mano a mano a mano che la biomassa subisce il processo di gassificazione e viene consumata, tutto il letto si muove assialmente lungo il reattore con un comportamento fluidodinamico di tipo flusso a pistone. I reattori a letto fisso hanno il vantaggio di essere semplici da costruire e possono essere utilizzati per la realizzazione di impianti di piccola scala. Gli svantaggi sono costituiti dal fatto che la miscelazione e lo scambio termico sono limitati, quindi è difficile ottenere una distribuzione omogenea di temperatura, pressione e composizione. Inoltre, uno dei problemi maggiori di questi impianti è la tendenza della materia prima alimentata a formare ponti e tunnel, che causano discontinuità durante il funzionamento.

I reattori a letto fisso possono essere ulteriormente classificati in reattori updraft (controcorrente), downdraft (equi-corrente) o crossdraft.

- Updraft: in questo tipo di reattore l’agente gassificante è immesso dalla parte inferiore e si muove verso l’alto mentre il letto di materiale gassificato si muove verso il basso, come mostrato in Figura 24. L’agente gassificante entra nel letto attraversando una grata rotante o in movimento traslatorio, che sostiene il letto ed attraverso la quale cade la cenere. In questo assetto, la biomassa, nel suo percorso lungo l’asse del reattore, attraversando nell’ordine le zone di essiccamento, pirolisi,

riduzione e combustione. Le quattro zone attraversate hanno contenuto di ossigeno, e quindi temperatura, crescenti.

I reattori updraft possono trattare biomasse con alto contenuto di cenere (fino al 25%) e/o umidità (fino al 60%), ma producono un gas con alto contenuto di tar (30-150mg/m³) che è utilizzabile preferibilmente per combustione diretta a causa dell'elevato costo di pulizia. Esempi di gassificatori updraft commerciali sono il SASOL (South African Synthetic OiLs) o lo "slagging gasifier" sviluppato dalla Lurgi [64].

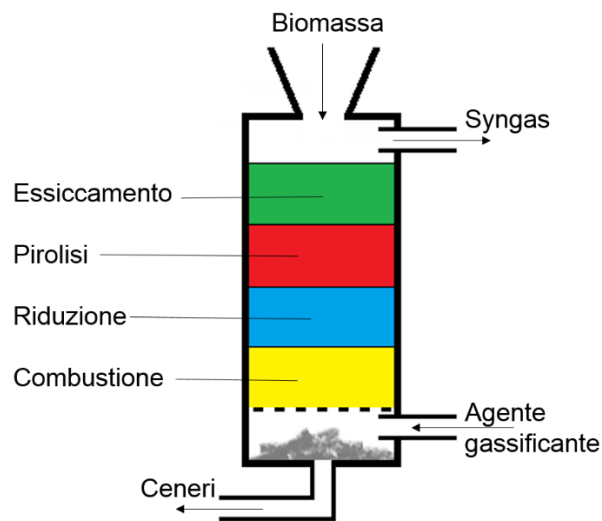


Figura 24. Schema di un reattore a letto fisso updraft-.

- **Downdraft:** in questo reattore equi-corrente, l'agente gassificante viene alimentato in una zona intermedia rispetto all'altezza del reattore, in corrispondenza della quale si identifica la zona di combustione. Il calore che si genera in questa zona si sposta verso l'alto permettendo la pirolisi e l'essiccamento della biomassa, che entra dalla parte superiore e le cui ceneri escono dall'estremità opposta dopo aver subito il processo di gassificazione. Questo tipo di gassificatore produce un gas di sintesi con basso contenuto di tar (0,015-0,3 g/Nm³) perché questi vengono degradati termicamente nella zona di riduzione. Il gas prodotto può quindi essere utilizzato anche per l'alimentazione di motori a combustione interna.

La geometria delle pareti del reattore e il posizionamento degli ugelli di ingresso dell'agente gassificante sono fondamentali per determinare le prestazioni dell'impianto e i gassificatori downdraft possono essere ulteriormente suddivisi in due tipi, rappresentati in Figura 25 e 26:

gassificatori con strozzatura (“throated gasifier” o “Imbert”) o aperti (“open core”, “throatless” o “stratified gasifier”) [64].

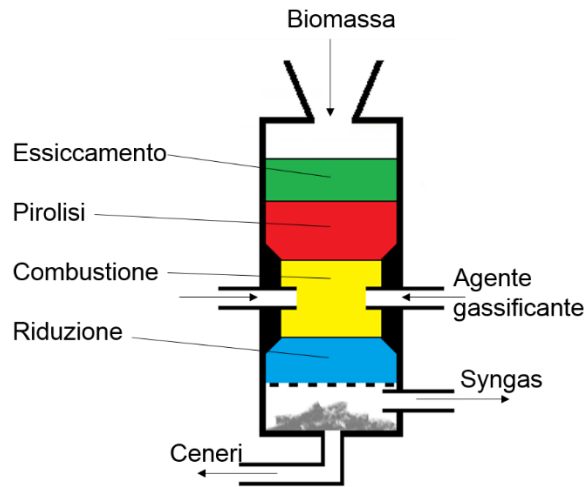


Figura 25. Schema di un reattore a letto fisso downdraft con strozzatura.

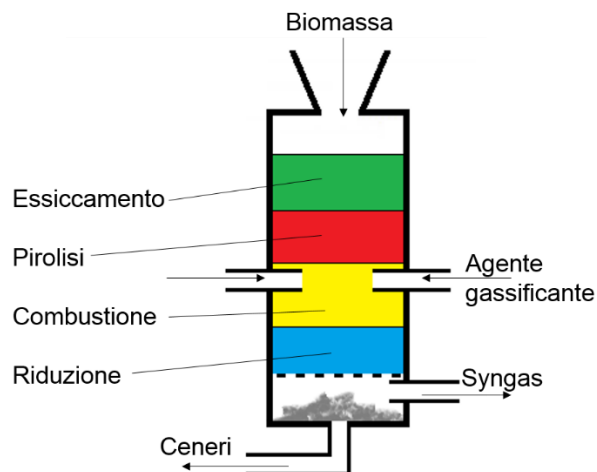


Figura 26. Schema di un reattore a letto fisso downdraft stratificato.

Come si può notare dalla Figura 27 le configurazioni sviluppate negli anni sono molte ed alcune fanno uso di coni di strizione per modificare il comportamento del moto di discesa della biomassa o di sistemi di distribuzione dell'agente gassificante a più ugelli per ottenere la miscelazione più omogenea possibile e/o il riscaldamento dell'aria in ingresso. Tutte le tipologie di questo impianto usano un'alimentazione in pezzatura grossolana, permettendo di risparmiare sui costi di pre-trattamento della materia prima utilizzata [64].

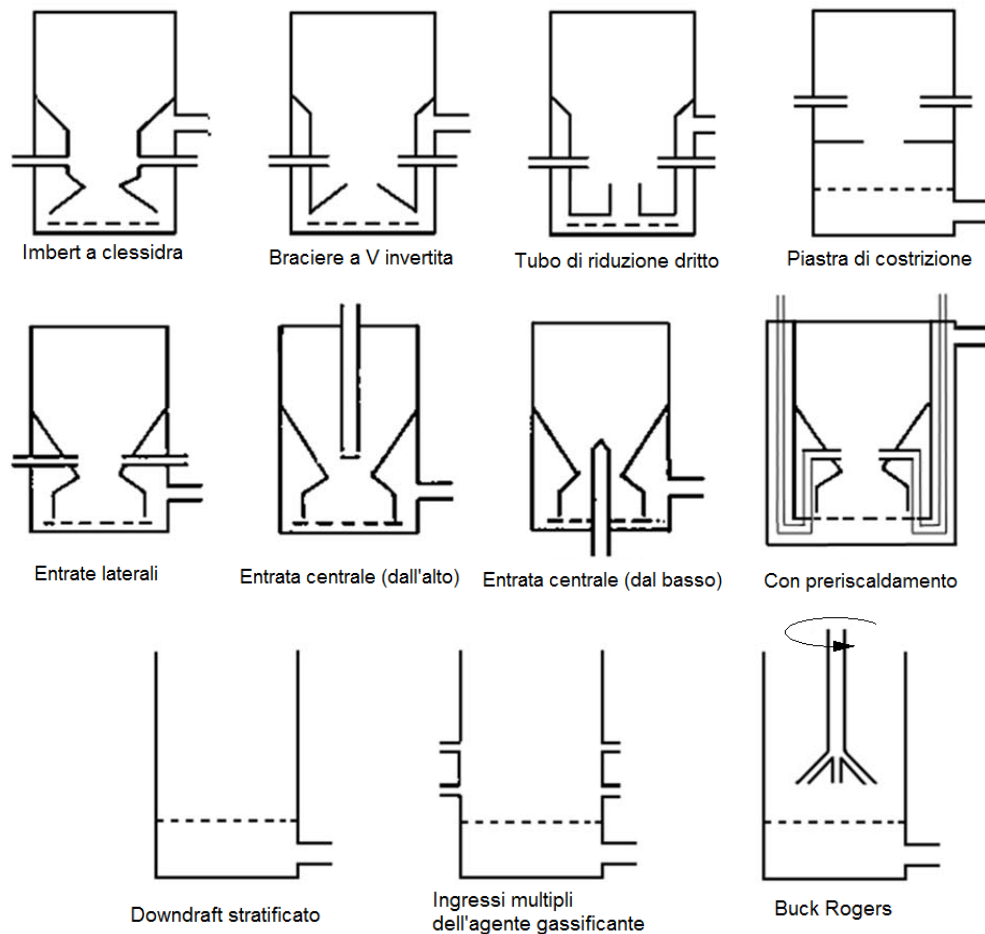


Figura 27. Possibili configurazioni delle strozzature e dell'ingresso dell'agente gassificante [65].

- **Crossdraft:** il gassificatore crossdraft ha un flusso equi-corrente e l'agente gassificante è iniettato da un lato ad altezza intermedia, come rappresentato in Figura 28. Questa configurazione permette di ottenere una zona di combustione molto piccola e molto calda grazie all'utilizzo di aria ad alta pressione. Il calore della zona di combustione causa la pirolisi della biomassa circostante e il suo essiccamento. Questa configurazione è poco usata ed è preferibile per impianti di piccole dimensioni. L'accensione e la risposta del reattore sono molto più veloci rispetto alle altre configurazioni e la quantità di tar prodotta è molto bassa (0,01-0,1 g/Nm³). Per contro, questo tipo di assetto non tollera combustibili ad elevato contenuto di ceneri [64].

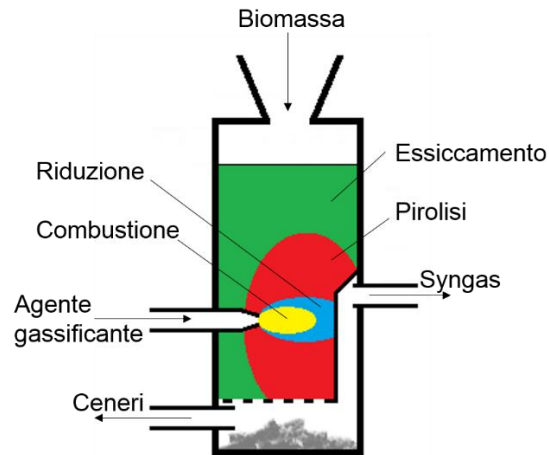


Figura 28. Schema di un reattore a letto fisso crossdraft.

1.4.4.2.2. Reattori a letto fluidizzato

I reattori a letto fluidizzato permettono di ottenere una migliore distribuzione di temperature e composizioni di quelli a letto fisso, ma sono molto più complessi e richiedono una macinazione fine della biomassa. Il loro vantaggio, però, è che l'inerzia termica del reattore è così elevata da poter utilizzare biomasse di bassa qualità, con alto contenuto di cenere e umidità [66].

La quantità di tar prodotta da queste tipologie d'impianto è intermedia rispetto a quelli downdraft e quelli updraft con circa 10g/Nm^3 . I gassificatori a letto fluidizzato possono essere classificati in due categorie: reattori con letto bollente ("bubbling fluidized bed gasifiers") e reattori a letto circolante ("circulating bed gasifier").

- Reattori a letto bollente: questi reattori richiedono l'utilizzo di un combustibile di pezzatura $<10\text{mm}$, che viene immesso dalla parte inferiore del reattore. Una volta entrato, viene mantenuto in sospensione con un regime di tipo a letto bollente da parte dell'agente gassificante, che può essere vapore, aria, ossigeno o una loro combinazione. Le ceneri prodotte sono di dimensioni inferiori e vengono spinte nella parte superiore del reattore, dove vengono separate per mezzo di un ciclone e poi scaricate attraverso un'apposita tubazione. Il syngas prodotto esce dall'alto, dopo essere stato separato dalle ceneri.

Nel caso di gassificazione di biomasse, la temperatura del letto è mantenuta inferiore a 900°C per evitare la fusione delle ceneri e la loro agglomerazione. Questa tipologia di impianto è adatta alla produzione energetica su scala intermedia, generalmente inferiore di 25MWh. Il capostipite di questa famiglia di reattori è il reattore Winkler, costruito nel 1921, del quale sono state sviluppate diverse varianti operanti ad alta temperatura e pressione [64]. Uno schema di reattore fluidizzato a letto bollente è riportato in Figura 29.

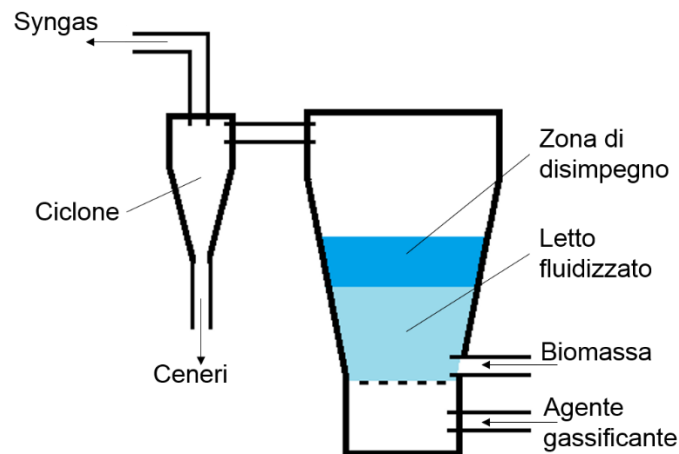


Figura 29. Schema di un reattore a letto fluidizzato bollente.

- Reattori a letto circolante: mentre nei reattori a letto bollente il tempo di contatto fra il combustibile e l'agente di gassificazione è limitato alla zona in cui si forma il letto fluidizzato, nei reattori a letto circolante il tempo di contatto è molto più lungo grazie al fatto che la fase gas e quella solida percorrono l'intera lunghezza del reattore nello stesso flusso. Al termine di questo, il materiale non del tutto gassificato viene riportato all'ingresso, mentre la corrente di syngas in uscita scalda il flusso di agente gassificante in ingresso. Il resto del principio di funzionamento e gli apparati ausiliari come il sistema di carico e separazione sono molto simili a quelli dei reattori a letto bollente. La temperatura del letto viene mantenuta fra gli 800 e i 900°C . In termini di tar e purezza del syngas, questi reattori hanno caratteristiche molto simili ai reattori a letto bollente e sono preferibili per la costruzione di impianti di potenza medio alta, generalmente fino a 60MWh [64]. Uno schema di questo tipo di setup è riportato in Figura 30.

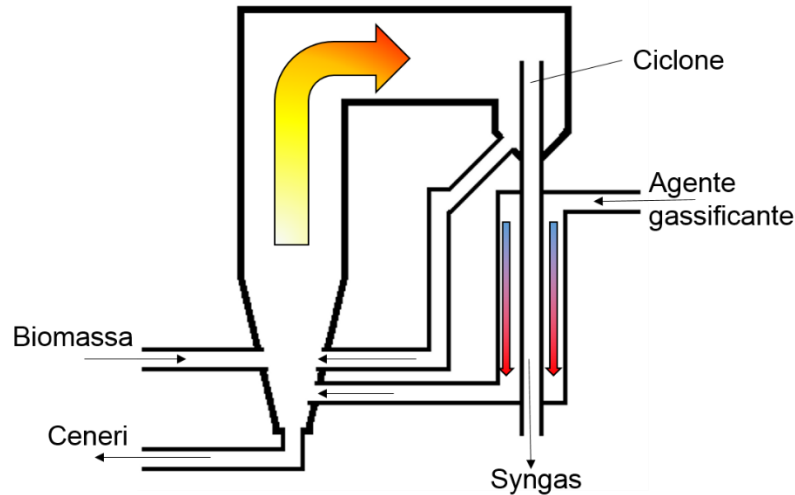


Figura 30. Schema di un reattore a letto fluidizzato circolante.

1.4.4.2.3. Reattori a letto trascinato

I reattori a letto trascinato sono la tipologia di reattori più utilizzata per la costruzione di impianti di larga scala. Sono già stati commercializzati per la gassificazione di carbone e coke, ma questa tecnologia può essere adatta anche alla produzione energetica a partire da biomasse, sebbene con qualche problematica. A causa dei brevi tempi di contatto, per essere utilizzata in questo tipo di reattori la biomassa deve essere macinata finemente e questa operazione risulta particolarmente difficoltosa su materiali fibrosi. La temperatura è molto alta e le ceneri prodotte dalla gassificazione tendono a fondere, risultando così molto aggressive per il reattore. Entrambe queste problematiche sono però bilanciate dalle caratteristiche del gas in uscita, che contiene pochissimi tar.

Il meccanismo di questi reattori è piuttosto semplice ed è schematizzato in Figura 31: un flusso di combustibile polverizzato viene immesso ad alta velocità all'interno di una camera di combustione. L'agente gassificante è in equi-corrente ed è costituito da ossigeno puro, vapore o una combinazione di essi. Mentre l'ossigeno presente è consumato completamente dalla combustione, la gassificazione della biomassa avviene con vapore d'acqua e CO_2 formati a seguito della combustione. Visto che queste reazioni sono relativamente lente rispetto al tempo di volatilizzazione sono necessari reattori lunghi perché il tempo di permanenza sia sufficiente. La temperatura del letto è in genere superiore ai 1000°C e nella zona di combustione si

raggiungono i 2500°C. Il comportamento fluidodinamico del reattore è di tipo a pistone. Per migliorare l'efficienza termica il gas in uscita, molto caldo, può essere utilizzato per produrre il vapore surriscaldato necessario alla gassificazione. L'alta temperatura porta ad un cracking pressoché completo dei tar, quindi il gas in uscita presenta una bassa concentrazione di questi composti indesiderati. I gassificatori a letto trascinato possono essere suddivisi a seconda della posizione del flusso di alimentazione: dall'alto (top fed) o dal lato (side fed) [64].

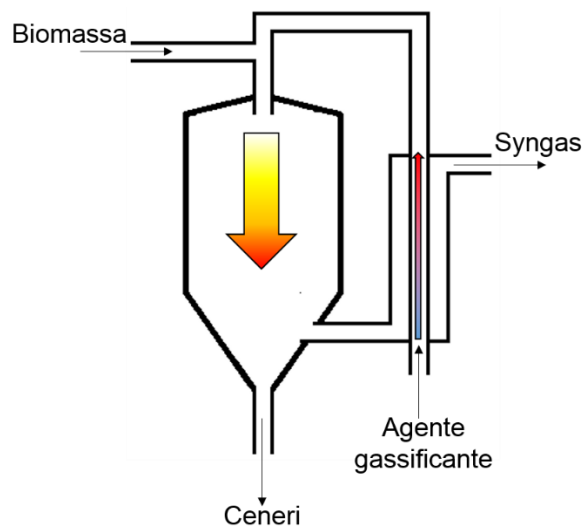


Figura 31. Schema di un reattore a letto trascinato top fed.

1.4.5. Metodi di abbattimento dei tar

I tar formati a seguito della pirolisi di carboni hanno un contenuto di ossigeno molto ridotto e sono costituiti da composti con un certo valore commerciale. Al contrario, i tar da biomassa sono molto più vari poiché contengono molti più eteroatomi e non hanno valore commerciale, quindi devono essere rimossi dal flusso di gas in uscita dall'impianto [56].

I metodi di riduzione del tar sono vari e possono essere classificati in metodi catalitici, non catalitici (come il cracking termico) o meccanici (filtri e scrubber). I metodi di pulizia che sfruttano un catalizzatore costituiscono un ambito di ricerca molto attivo e possono prevedere che questo sia inserito all'interno del reattore con la biomassa (in situ o primari) o prevedere il passaggio del gas all'interno di un letto catalitico a valle del reattore (post gassificazione o secondari) [67].

Le reazioni di riduzione dei tar sono limitate dal punto di vista cinetico, quindi l'alta temperatura o l'utilizzo di un catalizzatore sono necessari per aumentarne la velocità. Esempi di reazione che possono avvenire durante questo processo di riduzione catalitica sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5. Meccanismi di reazioni in catalizzatori e sistemi di abbattimento del tar.

Reazione	Meccanismo	Nome	Riferimento
(R10)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	WGS	
(R13)	$\text{C}_n\text{H}_m + n \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow n \text{CO} + (n+m/2) \text{H}_2$	Steam reforming	[55]
(R16)	$\text{C}_n\text{H}_m + n \text{CO}_2 \leftrightarrow 2n \text{CO} + m/2 \text{H}_2$	Dry reforming	
(R19)	$\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow \text{C}^* + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2$ o altri gas	Cracking termico	
(R20)	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Idro-cracking o idro-reforming dei tar	[66]

I catalizzatori usati possono essere classificati, come rappresentato in Figura 32, in minerali e sintetici.

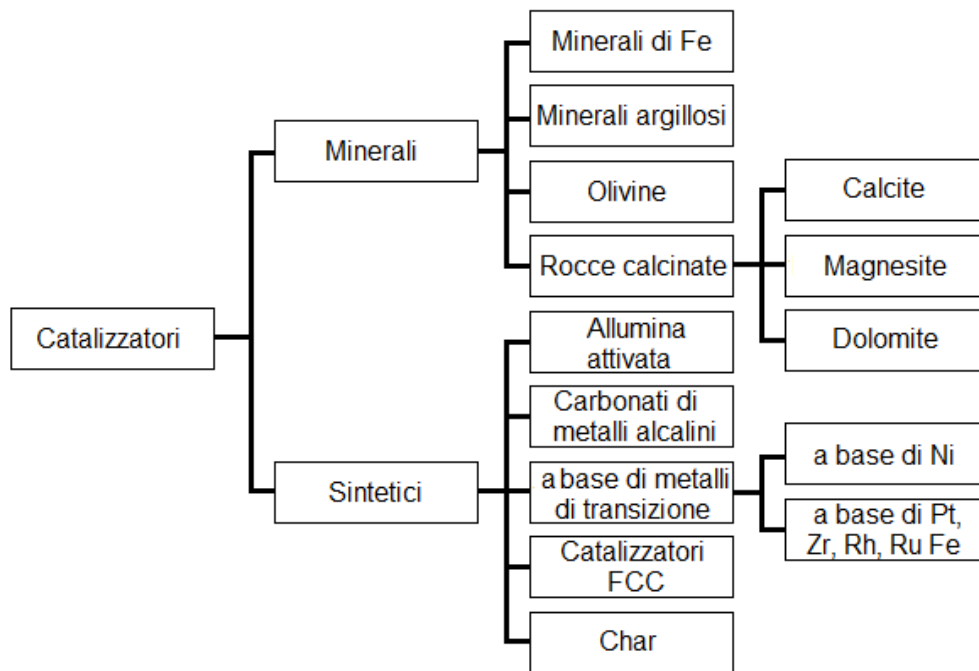


Figura 32 Classificazione dei catalizzatori per reattori di gassificazione [67].

I catalizzatori minerali sono solidi di origine naturale con struttura atomica ordinata e formula chimica fissa ma in genere non definita. I catalizzatori di questo tipo, in genere piuttosto economici, possono essere usati così come sono oppure dopo appositi trattamenti come purificazione o essiccamento. Fanno parte di questa categoria:

- Minerali di ferro; contenenti quantità apprezzabili di Fe, possono essere classificati in ossidi, carbonati, solfuri e silicati e vengono ricavati prevalentemente da ossidi di ferro come ematite, magnetite e goetite. I minerali ferrosi sono usati come catalizzatori primari per promuovere le reazioni che avvengono durante il processo di gassificazione ma vengono disattivati rapidamente dalla deposizione di coke in assenza di idrogeno.
- Minerali argillosi, appartenenti ai gruppi delle caoliniti, montmorilloniti e illiti, sono composti prevalentemente da SiO_2 e Al_2O_3 con tracce di ferro, magnesio e calcio. Il vantaggio di questa categoria di catalizzatori la loro economicità e la gestibilità in fase di smaltimento; per contro presentano bassa efficienza di conversione e scarsa resistenza a temperature di processo alte ($800\text{-}850^\circ\text{C}$), le quali ne danneggiano rapidamente la struttura porosa.
- Olivine, composti costituiti prevalentemente da minerali silicati in cui cationi di Mg o Fe occupano la posizione centrale di metà delle unità tetraedriche e hanno formula chimica generica $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. L'attività catalitica è legata al contenuto di ossidi di Fe, Mg e Ni perché durante il processo di calcinazione preparativo gli atomi di Fe vengono portati in superficie dove fungono da sito attivo per la catalisi. Questi catalizzatori hanno un prezzo simile alla dolomite, una resistenza meccanica maggiore ma un'efficienza di conversione più bassa, di circa il 46% totale dei tar [68].
- Rocce calcinate, ovvero composti contenenti ossidi di metalli alcalino terrosi come CaO e MgO. Questo tipo di catalizzatori richiede un trattamento di calcinazione prima dell'utilizzo e possono essere classificati a seconda del loro rapporto CaO/MgO. Le forme non calcinate sono reperibili in natura come carbonato di calcio (CaCO_3), carbonato di magnesio (MgCO_3), e dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). L'attività è piuttosto buona (fino al 95%) e migliora aumentando il rapporto CaO/MgO, diminuendo la granulometria e aumentando il contenuto di metalli attivi come Fe. Questa categoria di catalizzatori è utilizzata prevalentemente in situ e sono vantaggiosi per la loro economicità anche se le ridotte caratteristiche meccaniche ne causano un rapido deterioramento [69].

I catalizzatori sintetici sono prodotti artificialmente e sono in genere più costosi. I principali sono:

- Allumina attivata, costituita da forme parzialmente idrossilate di allumina rappresentate con formula chimica $Al_2O_{(3-x)}OH_{(2x)}$ con x compreso fra 0 e 0,8. La struttura porosa di questi catalizzatori è ottenuta calcinando il precursore (idrossido di allumina) per allontanarne i gruppi idrossilici [70]. Presentano l'attività elevata catalitica nell'abbattimento dei tar, per contro si disattivano facilmente a causa della deposizione di coke.
- Catalizzatori a base di metalli alcalini. Sfruttano metalli monovalenti molto reattivi ed elettropositivi che appartenenti al gruppo 1A della tavola periodica come Li, Na, K, Rb, Cs e Fr. Potassio e sodio si trovano normalmente nelle biomasse [71] e le ceneri prodotte per combustione sono ricche dei loro ossidi [72]. Per abbattere i tar, queste ceneri sono utilizzabili sia come catalizzatori primari che secondari. In alternativa, si possono usare carbonati di metalli alcalini, sia supportati, ad esempio su allumina, che non. Le biomasse possono essere impregnate con soluzioni di metalli alcalini prima della gassificazione per migliorare l'efficienza di abbattimento in situ. L'utilizzo di questi catalizzatori non è efficace in reattori a letto fluido a causa dell'agglomerazione delle particelle [73] e delle temperature superiori ai 900°C, oltre le quali si disattivano [74].
- Catalizzatori a base di metalli di transizione, utilizzati prevalentemente per i processi di steam e dry reforming di metano ed idrocarburi. Tipicamente questi catalizzatori sono costituiti da un metallo di transizione come Ni, Pd, Pt o Ru depositati su una struttura porosa, che riduce il costo rispetto all'utilizzo del solo catalizzatore metallico, aumenta l'area di contatto e conferisce resistenza meccanica. Un esempio di questi catalizzatori è il Ni supportato su allumina. Talvolta a questi catalizzatori vengono aggiunti metalli alcalini come Li e K per stabilizzarne la struttura cristallina. I catalizzatori a base di Ni sono solitamente usati per i processi di steam e dry reforming e water gas shift su idrocarburi pesanti e sono molto attivi nella conversione dei tar. La disattivazione dei catalizzatori può avvenire in diversi modi: per danneggiamento meccanico (in reattori a letto fluidizzato), per fenomeni di sinterizzazione che riducono l'area

superficiale, per occlusione dei pori causata dalla deposizione di coke (fouling) o per avvelenamento, cioè il chemisorbimento di composti come H_2S . I vantaggi dell'utilizzo di catalizzatori supportati al Ni sono quelli di ottenere un abbattimento quasi totale dei tar a 900°C [75] e un incremento nella resa di CO e H_2 . Gli svantaggi sono l'avvelenamento e il costo elevato.

- Catalizzatori FCC (Fluid Catalytic Cracking). Questi catalizzatori sono zeoliti, una classe di composti la cui struttura tridimensionale è costituita da poliedri di $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$. L'attività di questi catalizzatori dipende dalle caratteristiche di questa struttura ed aumenta all'aumentare del rapporto Al/Si, al diminuire della dimensione delle particelle del catalizzatore e all'aumentare del numero dei siti acidi (acidità di Brønsted) [81]. L'effetto catalitico è inibito dall'occlusione dei pori da parte di depositi di coke e dalla reazione dei siti acidi con vapore, composti basici a base di azoto e metalli alcalini. Questi catalizzatori sono relativamente economici rispetto ad altri di origine sintetica ma si avvelenano facilmente quindi devono essere rigenerati di frequente.
- Char. È prodotto dalla pirolisi di carbone o biomassa con un trattamento termico a $400\text{-}500^\circ\text{C}$ in assenza di ossigeno. Il char da biomassa non ha proprietà costanti, e conseguentemente, anche la sua attività nell'abbattimento dei tar non lo è. Ad esempio, la dimensione dei pori e l'area superficiale dipendono dal modo in cui è condotto in processo di pirolisi in termini di velocità di riscaldamento e temperatura mentre il contenuto di cenere dipende dalle caratteristiche della biomassa da cui è ottenuto. Nei reattori downdraft, la presenza di char nella zona di riduzione funge da abbattitore di tar primario, ma può essere utilizzato anche come secondario ponendo un letto di questo materiale a valle del reattore. Il char è disattivato dalla deposizione di coke che occlude i suoi pori ed è consumato dai processi di steam e dry reforming, come da reazioni R13 e R16 in Tabella 4. In genere i catalizzatori sono definiti come sostanze che velocizzano la cinetica della reazione prendendone parte senza essere consumati, per questo motivo utilizzare il termine "catalizzatore" per riferirsi a filtri costituiti da un letto di char ad alta

temperatura non è del tutto corretto. Il maggior vantaggio di utilizzare questo materiale come sistema di abbattimento risiede nel fatto che viene prodotto spontaneamente dalla reazione di gassificazione, quindi è possibile abbattere i costi legati all'acquisto del catalizzatore. Al tempo stesso, questo catalizzatore-reagente viene consumato, quindi deve essere re-integrato nel sistema molto più spesso di quanto si farebbe con un catalizzatore tradizionale. Se il reattore di gassificazione è ottimizzato per la resa gassosa potrebbe produrre troppo poco char per supplire al suo consumo come catalizzatore. Il meccanismo di degradazione dei tar è una reazione di cracking termico e l'attività del char aumenta all'aumentare dell'area superficiale e della porosità [67].

2. - Scopo

Nell'ambito della crisi energetica e del contenimento del surriscaldamento globale legati all'insostenibilità delle risorse energetiche principalmente utilizzate, lo sfruttamento di materie prime rinnovabili e di scarto per la produzione di energia elettrica è un argomento di ricerca ampiamente interessante. A questo proposito, la Divisione Energia della Curti Costruzioni Meccaniche Spa e il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" hanno progettato e sviluppato un prototipo di un gassificatore in grado di generare una potenza nominale pari a 20 kW elettrici e operante con sistemi innovativi in grado di ottimizzare il processo di gassificazione. La taglia impiantistica ridotta, oltre a coprire un segmento di mercato attualmente scoperto, dal momento che il più piccolo gassificatore sul mercato italiano genera 45 kW elettrici, permetterebbe una generazione energetica più capillare sul territorio, favorendo l'utilizzo di biomasse locali di scarto o coltivate. La soluzione tecnologica studiata ha come possibili destinatari:

- Impianti di lavorazione del legno, che potrebbero autosostenere energeticamente il processo produttivo e ridurre gli scarti di lavorazione da conferire agli appositi sistemi di raccolta;
- Rifugi/agriturismi montani, che per competenza hanno il mantenimento e la pulizia di una parte di bosco;
- Villaggi remoti senza connessione alla rete elettrica, nei quali questo tipo di produzione energetica consentirebbe l'alimentazione di scuole e abitazioni (in questi casi si dovrebbe considerare anche l'installazione di un sistema di accumulo elettrochimico).

Nel caso specifico, la scelta tecnologica è ricaduta su un gassificatore downdraft di tipo Imbert alimentato a biomassa legnosa, in particolare a cippato di legna da scarto della filiera produttiva del legname, che sia in grado di produrre la potenza elettrica nominale per mezzo della combustione del syngas in un motore a combustione interna.

Ad oggi questa tipologia di impianti di gassificazione risulta poco affidabile per il funzionamento in continuo nell'arco dell'anno a causa di una serie di problemi legati ai limiti di polveri e catrami che può tollerare il motore alla sua aspirazione

e ai materiali utilizzati nella realizzazione. In questo contesto, durante il lavoro di tesi sperimentale è stato studiato il funzionamento dell'impianto allo scopo di migliorare la qualità del gas prodotto. In particolare, i principali contributi, riportati in questo elaborato, sono stati:

- Fornire informazioni utili alla progettazione del reattore: determinate con analisi dirette o con dati disponibili in letteratura. Questa attività è stata particolarmente importante nella fase di progettazione del reattore e dei materiali utilizzati, durante la quale ci si è concentrati particolarmente sulle caratteristiche delle biomasse ed è stato sviluppato un database delle analisi da eseguire.
- Partecipazione e conduzione alle prove di gassificazione, ottimizzazione dei parametri di processo; monitoraggio online del syngas prodotto tramite μ -GC.
- Sviluppo di un protocollo di analisi per i prodotti in ingresso ed uscita dal reattore: questo lavoro ha previsto la ricerca di metodi standard di analisi, la loro applicazione ed eventuale modifica per renderli più adatti al tipo di analiti da caratterizzare.
- Sviluppo di un sistema di abbattimento dei tar efficace per migliorare la qualità del syngas. Dapprima è stata svolta una ricerca bibliografica per identificare lo stato dell'arte circa le strategie di abbattimento. A questa è seguita una fase di applicazione della tecnologia più adatta (l'utilizzo di un letto fisso di carbone) e di valutazione dell'efficacia del sistema di abbattimento tramite campionamento e analisi del syngas attraverso la metodologia "Tar Sampling Protocol".

3. Risultati e discussione

3.1. Impianto

La parte fondamentale di questo lavoro di tesi è costituita dalle prove effettuate sull'impianto di gassificazione sperimentale di proprietà dell'Azienda Curti Costruzioni Meccaniche S.p.A e installato presso una sua sede dislocata a Imola (BO).

La progettazione dell'impianto e la sua successiva realizzazione in scala pilota sono iniziate a novembre 2014 ad opera della Divisione Energia della Curti con la collaborazione del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna ed in particolare con il gruppo di ricerca del Prof. Giorgini che già da diversi anni si occupa di processi termo-chimici per lo sviluppo sostenibile.

La geometria prescelta per il gassificatore in sviluppo è un letto fisso downdraft di tipo Imbert con cono di riduzione interno. In questo tipo di reattori, i gas derivanti dalla sezione di pirolisi attraversano la zona di combustione e il letto di char rovente nella zona di riduzione. Le alte temperature di queste sezioni e il tempo di contatto relativamente lungo, inducono una produzione limitata di tar rispetto ad altre geometrie e questo aspetto semplifica l'utilizzo del syngas per l'alimentazione di un motore a combustione interna. La particolare attenzione che si pone nelle concentrazioni di tar e pulviscolo nel syngas è dovuta alle tolleranze massime richieste per garantire un funzionamento ottimale ed una lunga vita ai sistemi di generazione di energia, le cui specifiche suggerite dai costruttori sono riportate in Tabella 6.

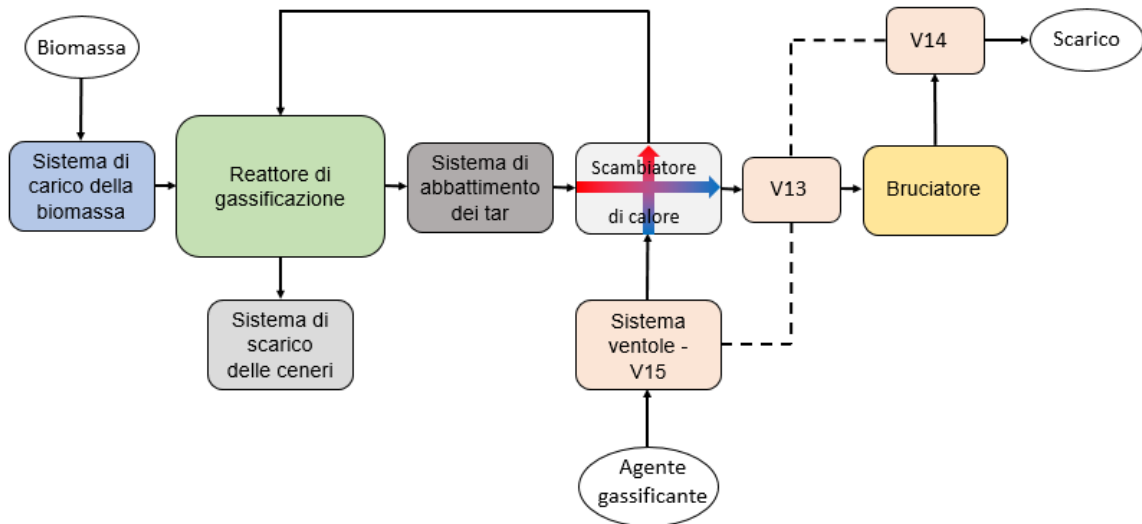
Tabella 6. Tolleranze massime di impurità in aspirazione per motori a combustione interna e turbine a gas [77].

	Motore a combustione interna	Turbina a gas
Quantità di particelle [mg/Nm³]	<50	<30
Diametro particelle [μm]	<10	<5
Tar [mg/Nm³]	<100	n.i.
Metalli alcalini [mg/Nm³]	n.i.	<24

n.i.= non indicato

I gassificatori con la geometria prescelta sono anche caratterizzati dalla presenza di poche parti mobili elevata affidabilità e relativamente semplice costruzione. Le caratteristiche di questa tipologia li rende la soluzione ideale alla costruzione di impianti della taglia desiderata, 20kWe, in termini di compromesso fra complessità e tempi di risposta alle variazioni di parametri operativi. Oltre a questo, va ribadito che l'aspetto di dimensionamento del reattore è ancora molto empirico, tanto è vero che il diametro e la capacità produttiva del reattore sono correlati linearmente alla pezzatura della biomassa utilizzata. Per questo motivo il gassificatore Imbert non è adatto né per produzione troppo bassa di gas, che richiederebbe una biomassa in pezzatura finissima con conseguenze negative sull'aspetto fluidodinamico del sistema; né per impianti di capacità troppo elevata, nei quali sia le dimensioni della biomassa che del diametro interno del reattore dovrebbero essere molto grandi, con un conseguente peggioramento dell'omogeneità del letto di reazione e la formazione di zone fredde che peggiorerebbero di molto la qualità del syngas prodotto in termini di contenuto di tar [78].

Il setup dell'impianto ha visto diverse modifiche dalla prima progettazione ad oggi ed altre si renderanno necessarie in futuro per raggiungere l'ottimizzazione completa. In Figura 33 è riportato lo schema a blocchi del setup utilizzato per la prova più recente rispetto alla data di stesura di questo elaborato. Esso è costituito da un cuore che è il reattore di gassificazione all'interno del quale avvengono tutte le reazioni descritte nel Capitolo 1. Il reattore è servito da un sistema di carico della biomassa e di scarico delle ceneri. Il gas prodotto attraversa dapprima un sistema di abbattimento dei tar e poi uno di scambiatori di calore e viene quindi inviato al bruciatore. All'intero setup sono poi asserviti sistemi di controllo della composizione del gas e delle pressioni. I componenti principali dell'impianto sono descritti singolarmente nelle sezioni a seguire.



Figurati 33. Schema dell'impianto sperimentale di Gassificazione.

3.1.1. Reattore di gassificazione

Il retore di gassificazione, mostrato nella sua progettazione e realizzazione effettiva in Figura 34, è costituito da un assieme di sezioni tronco-coniche e cilindriche con altezza totale 2,1m e diametro interno variabile tra 10 e 70cm.

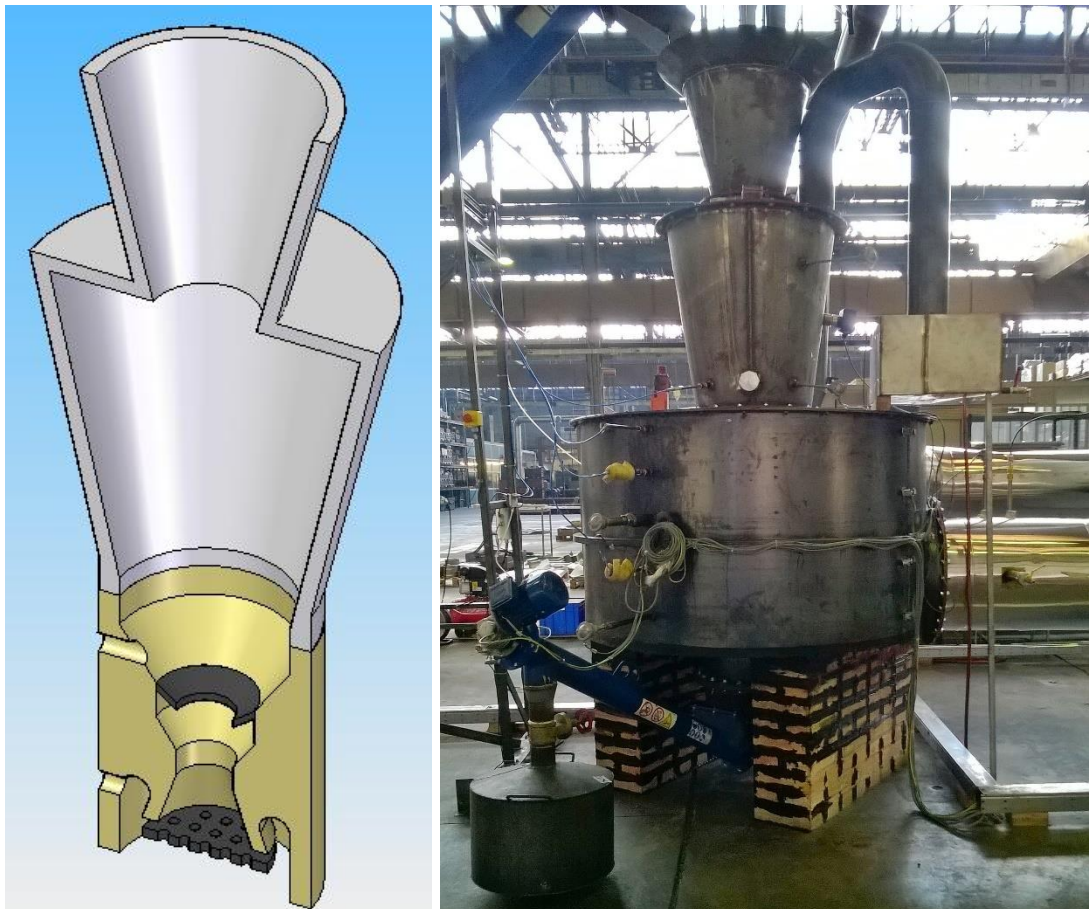


Figura 34. Reattore di gassificazione. A sinistra, schema in sezione: in grigio sono rappresentate il serbatoio della biomassa e la sezione di essiccamento; in beige le sezioni di pirolisi, combustione e riduzione; in nero il cono di riduzione e la griglia. A destra, foto del reattore e del sistema di scarico delle ceneri come realizzati.

Le prime due sezioni sono a forma di tronco di cono rovesciato e sono entrambe costruite in acciaio AISI 316 L, la cui composizione è riportata in Tabella 7. La sezione tronco-conica superiore costituisce il serbatoio della biomassa, alla quale accede per mezzo di una botola conica comandata da un cilindro idraulico e posta assialmente rispetto al reattore. La sezione tronco-conica inferiore ha dimensioni maggiori rispetto a quella che la sovrasta ed è la zona di essiccamento della biomassa. E' connessa al serbatoio per mezzo di una flangia dotata di un passo di mano attraverso il quale si accende il reattore e di una guardia idraulica che permette lo scarico di repentini aumenti di pressione senza che vi siano ingressi di aria dall'esterno.

Scendendo lungo il reattore si trova dapprima la zona di pirolisi e poi la zona di combustione, in corrispondenza della quale sono posizionati gli ugelli di immissione dell'agente gassificante. Quest'ultimo entra nella sezione di combustione del reattore per mezzo di un collettore di distribuzione con 5 ugelli d'ingresso. Il numero di ugelli e la loro dimensione sono legate al diametro minimo della sezione di combustione e influenzano la distribuzione dell'agente gassificante in ingresso [78]. Il numero di ugelli è sempre dispari per evitare che all'interno del reattore i flussi di aria in uscita da essi si scontrino direttamente. Come ulteriore accorgimento tecnico, la direzione di ingresso degli ugelli non è radiale rispetto al reattore ma leggermente inclinata sul piano orizzontale per favorire la formazione di un moto a turbine nei gas all'interno del reattore ed ottenere una composizione più omogenea.

Subito al di sotto degli ugelli è stato installato un cono di strizione di acciaio inox facilmente sostituibile che permette, in fase pilota, di studiare il comportamento fluidodinamico del reattore senza apportare modifiche sostanziali. Il cono di strizione separa la zona di combustione da quella di riduzione, al di sotto della quale una griglia sorregge il carbone prima della sua rimozione comandata attraverso il sistema di scarico delle ceneri. La velocità di rimozione del carbone

deve garantire la presenza di una quantità di materiale tale da consentire un buon grado di reazione tra la fase solida e quella gassosa evitando l'accumulo eccessivo di materiale in questa zona.

Tabella 7. Composizione chimica e principali caratteristiche resistenziali dei materiali da costruzione del reattore [79].

AISI 316L		
Composizione chimica		
Composto	Composizione (%m/m)	Note
C	<0,03	Conferisce durezza e resistenza ma aumenta fenomeni corrosivi e fragilità
Cr	17	Aumenta la resistenza a corrosione e, in minor misura, la durezza e la resistenza
Ni	12	Aumenta la resilienza e la resistenza a corrosione
Mo	2,5	Aumenta la resilienza e la resistenza corrosione
Mn	2	Migliora la struttura e degassifica l'acciaio
Si	1	Aumenta resistenza e limite elastico, degassifica l'acciaio
P	0,045	Impurità, ha effetto infragilente
S	0,03	Impurità, ha effetto infragilente
Fe	Bilancio	Forma la matrice metallica
Proprietà fisiche e meccaniche		
	Parametro	Valore
	Durezza HB	149
	Carico di snervamento (MPa)	235
	Densità	8,00
	Temperatura massima di utilizzo discontinuo (°C)	870
CALDE CAST 1560		
Composizione chimica		
Composto	Composizione (%m/m)	Note
Al ₂ O ₃	59	Conferisce proprietà refrattarie e resistenza meccanica a temperatura elevata
SiO ₂	36	Migliora la resistenza agli acidi ma riduce la temperatura massima di esercizio a causa della formazione di fasi vetrose
CaO	2,2	Impurità presente nelle materie prime
Fe ₂ O ₃	1,1	Impurità presente nelle materie prime
Proprietà fisiche e meccaniche		
	Parametro	Valore
	Temperatura massima di esercizio	1650 °C
	Peso Specifico dopo cottura (800°C)	2,45 kg/dm ³
	Resistenza a compressione a freddo	60MPa
	Coefficiente di conducibilità termica (1000°C)	1,71 W/m K
	Dilatazione termica reversibile dopo cottura	0,66%

Per la realizzazione delle sezioni caratterizzate da alti profili di temperatura (pirolisi, combustione e riduzione) è stato scelto un materiale da costruzione refrattario a base silico-alluminosa solitamente utilizzato nei forni da cokeria. Si tratta di un materiale commercializzato con il nome Calde Cast 1560, la cui composizione chimica e principali caratteristiche resistenziali sono riportate in Tabella 7. Per garantire un buon accoppiamento e l'assenza di infiltrazioni di aria fra le sezioni in materiali differenti, le flange di collegamento sono state maggiorate in modo da garantire una maggior superficie di tenuta. Il gas che si genera nel complesso di reazioni che avvengono lungo il reattore attraversa la griglia ed entra in una sezione anulare ricavata di fianco ad essa. Il volume maggiore di questa zona comporta una riduzione della velocità del gas e un conseguente abbattimento di una frazione di particolato trascinato dal gas stesso nel passaggio attraverso il carbone. Il syngas esce infine radialmente al reattore alla temperatura di circa 850°C.

La parte del reattore in materiale refrattario è dotata di una coibentazione in lana di vetro di spessore proporzionale alle temperature di progetto delle sezioni interne. L'intero assemblato è sostenuto da due pilastri in materiale laterizio che lo tengono sollevato da terra e permettono l'alloggiamento del sistema di scarico delle ceneri al di sotto del reattore.

3.1.2. Sistema di abbattimento dei tar

Il syngas prodotto nel reattore viene movimentato attraverso un tubo in acciaio AISI 310 S, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 8.

Attraverso il tubo di collegamento, il syngas raggiunge il sistema di abbattimento dei tar (schema progettuale e fotografia della realizzazione in Figura 35) il quale è costituito da un serbatoio cilindrico di diametro interno 0,50m ed altezza totale di 2,5m provvisto di una coibentazione esterna in lana di vetro. Il syngas caldo entra nella parte inferiore, in una camera di calma che permette la riduzione della sua velocità. Il gas attraversa poi una griglia orizzontale ed entra in un serbatoio con un volume di 0,3m³ contenente un letto di carbone. Il gas, ad una temperatura di circa 850°C, attraversa quindi il letto di carbone dal basso verso l'alto, scaldandolo ad una temperatura tale da permettere la decomposizione dei

tar e raffreddandosi a circa 500°C per poi proseguire verso il sistema di scambiatori di calore.

Tabella 8. Composizione chimica e principali caratteristiche resistenziali dei materiali da costruzione del tubo di collegamento [80]

AISI 310S		
Composizione chimica		
Composto	Composizione (%m/m)	Note
C	<0,08	Conferisce durezza e resistenza ma aumenta fenomeni corrosivi e fragilità
Cr	24-26	Aumenta la resistenza a corrosione e in minor misura la durezza e la resistenza
Ni	19-22	Aumenta la resilienza e la resistenza a corrosione
Mn	2	Migliora la struttura e degassifica l'acciaio
Si	1,5	Aumenta resistenza e limite elastico, degassifica l'acciaio
P	0,045	Impurità, ha effetto infragilente
S	0,03	Impurità, ha effetto infragilente
Fe	Bilancio	Forma la matrice metallica
Proprietà fisiche e meccaniche		
	Parametro	Valore
	Durezza HB	217
	Carico di snervamento (MPa)	205
	Densità	7,90
	Temperatura massima di utilizzo discontinuo (°C)	1040

Il vantaggio di questo tipo di sistema di abbattimento è quello di poter sfruttare il char di gassificazione come materiale per il letto di reazione, abbattendo i costi di un catalizzatore. Il serbatoio del carbone è stato progettato per avere il migliore compromesso di lunghezza su diametro, in modo tale da evitare la formazione di percorsi preferenziali del gas che lo attraversa. I char prodotti nelle varie prove di gassificazione sono stati caratterizzati per densità di bulk grado di vuoti in modo tale da poter calcolare il tempo di permanenza del gas nel reattore, pari 0,2-0,4s. Nella prima parte della sperimentazione, i char autoprodotti non sono sufficienti al riempimento del letto di carbone, per questo motivo, nella fase

di test iniziale di questo componente, saranno sostituiti da un letto di carbone commerciale. I risultati delle caratterizzazioni necessaria l'utilizzo sia del carbone che del char di gassificazione sono riportati nella sezione 3.4. Il meccanismo di abbattimento dei tar nel letto di carbone avviene sia per cracking termico per reazione del char, processo per il quale la temperatura del letto di carbone deve essere di almeno 800°C [81].

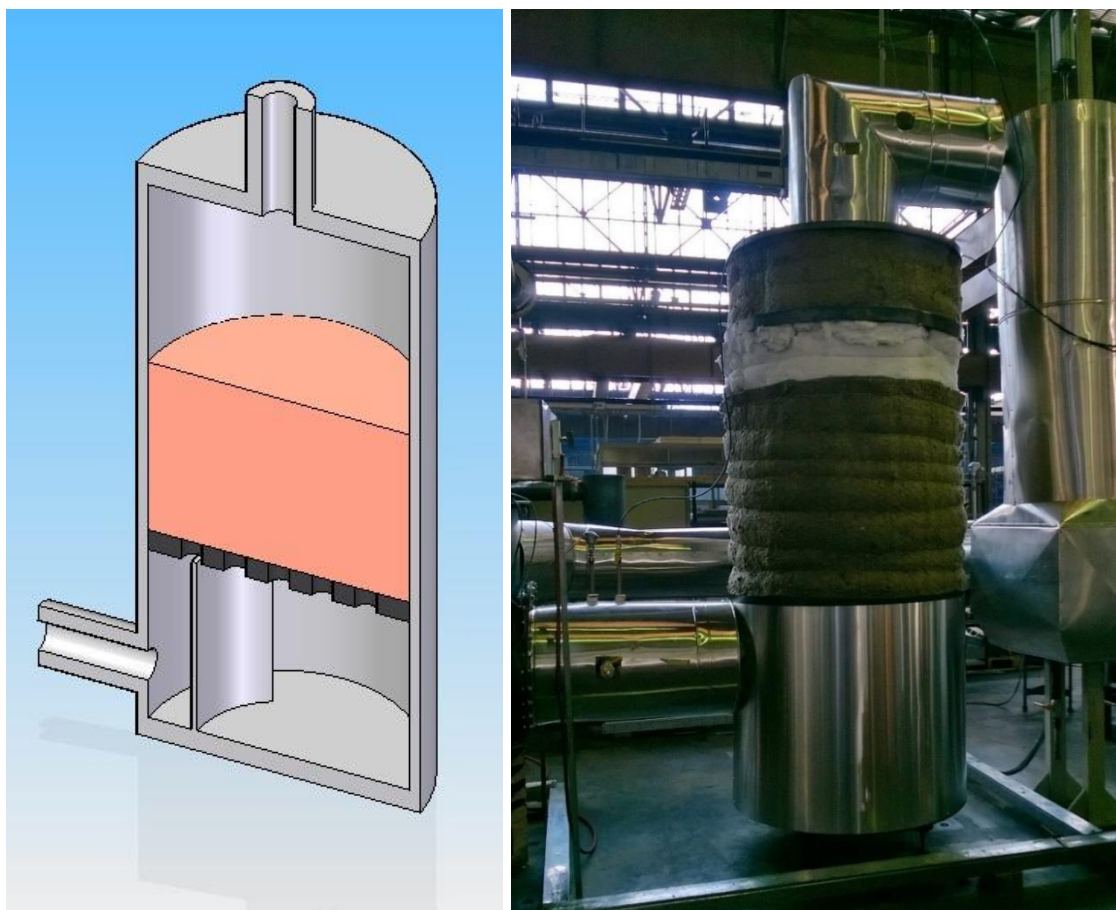


Figura 35. Sistema di abbattimento dei tar. A Sinistra, schema in sezione: in grigio la camera di calma nella parte inferiore, in nero la griglia e il letto di carbone rovente al di sopra di essa. A destra, una foto del sistema di abbattimento dei tar come realizzato.

3.1.3. Scambiatore di calore

Il sistema “scambiatore di calore” è costituito da uno scambiatore di calore gas-aria e da uno scambiatore di calore gas-acqua posti in serie, le cui immagini sono riportate in Figura 36

Lo scambiatore gas-aria, costruito in acciaio AISI 304 L (Tabella 9), è un sistema a fascio tubiero all'interno del quale il gas proveniente dal sistema di

abbattimento dei tar a 500°C si raffredda fino a circa 300°C. Il salto termico permette di scaldare l'agente di gassificazione, in questo caso aria, da temperatura ambiente a circa 300°C. E' provvisto di un raccoglitore di condense posto sul fondo del serbatoio e di un sistema di pulizia interno dei tubi comandato da un complesso pneumatico.

Lo scambiatore di calore gas-acqua è costituito da un contenitore cilindrico con diametro di 70cm e altezza di 1,5m non coibentato e pieno d'acqua. All' interno del cilindro è fissata una serpentina di rame nella quale scorre il syngas, che si raffredda da 300 a circa 60°C. E' provvisto di un sistema di raccolte delle condense ma non di un sistema di pulizia, quindi la serpentina deve essere periodicamente smontata e pulita.

Tabella 9. Composizione chimica e principali caratteristiche resistenziali dei materiali da costruzione dello scambiatore gas/aria [82].

AISI 304L		
Composizione chimica		
Composto	Composizione (%m/m)	Note
C	<0,03	Conferisce durezza e resistenza ma aumenta fenomeni corrosivi e fragilità
Cr	18-20	Aumenta la resistenza a corrosione e in minor misura la durezza e la resistenza
Ni	8-12	Aumenta la resilienza e la resistenza a corrosione
Mn	2	Migliora la struttura e degassifica l'acciaio
Si	1	Aumenta resistenza e limite elastico, degassifica l'acciaio
P	0,045	Impurità, ha effetto infragilente
S	0,03	Impurità, ha effetto infragilente
Fe	Bilancio	Forma la matrice metallica
Proprietà fisiche e meccaniche		
	Parametro	Valore
	Durezza Vickers HV	159
	Carico di snervamento (MPa)	210
	Densità	8,00
	Temperatura massima di utilizzo discontinuo (°C)	870



Figura 36. Sistema di scambio del calore. A sinistra: scambiatore gas-aria. A destra, scambiatore gas-acqua, scarico delle condense e ventola 13.

3.1.4. Sistema di ventole

Il “sistema ventole” è costituito da tre ventole asservite al sistema impiantistico, che permettono l’ingresso dell’agente gassificante all’ interno del reattore (V15), il trasporto del gas prodotto fino al bruciatore (V13), e lo scarico dei fumi del bruciatore stesso. (V14). Il controllo delle portate in ingresso e in uscita del gas dall’ impianto, regolate tramite le ventole V14 e V15, è di importanza fondamentale. Infatti, come descritto nel Capitolo 1, un parametro cardine nei processi termici è l’equivalent ratio e la valvola V15 permette di modulare l’ingresso dell’agente di gassificazione e quindi variare il rapporto di equivalenza. La valvola V13 ha invece il compito fondamentale di regolare il flusso di syngas che viene al momento inviato al bruciatore ma che sarà a breve indirizzato al motore a combustione interna al quale dovrà garantire un flusso regolare e costante. Inoltre, il funzionamento coordinato delle due ventole permette di regolare la pressione interna e di garantire la depressione lungo tutta la sezione

a monte di V13. Una foto della ventola 13 e della ventola 15 sono riportate in Figura 37.

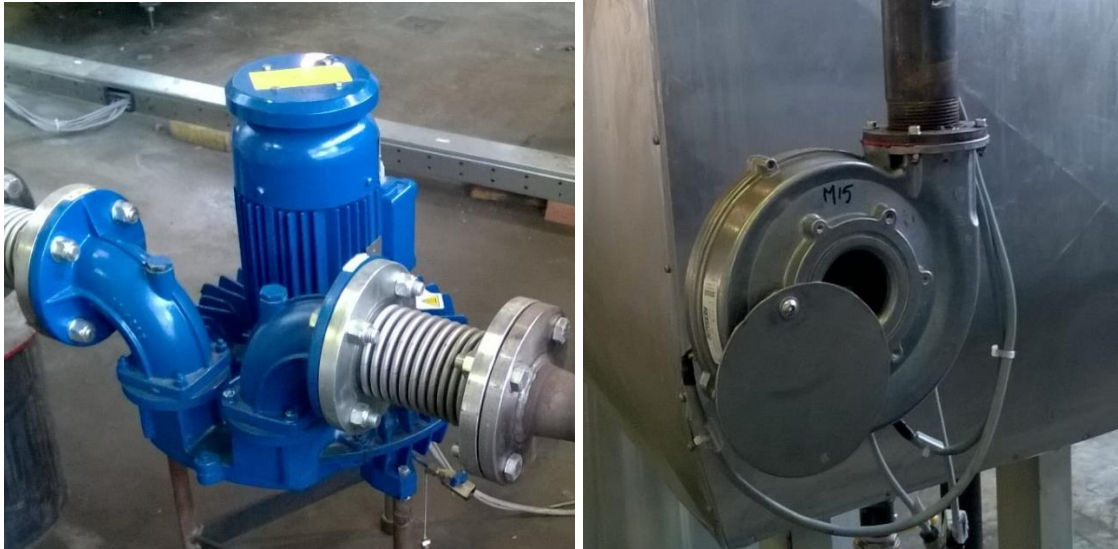


Figura 37. Ventole del gassificatore. A sinistra la V13; a destra, la V15.

3.1.5. Bruciatore

Al momento della stesura di questo elaborato, il motore a combustione interna collegato al gruppo elettrogeno è sostituito da un bruciatore (Figura 38), che è costituito da contenitore cilindrico in acciaio dotato di una fiamma pilota alimentata a metano. Sulla superficie esterna del contenitore è posta una specola che permette di osservare le fiamme prodotte per combustione del syngas. La parte inferiore del bruciatore è aperta e sotto di essa è collocato un contenitore per la raccolta delle condense.



Figura 38. Bruciatore e, in basso a sinistra, il gas cromatografo on line.

3.1.6. Sistema di carico della biomassa

Il sistema di carico della biomassa è costituito da una tramoggia, con capacità di circa 100 kg di biomassa, e da una coclea di carico sostenute da una struttura che poggia su celle di carico che permettono di quantificare il peso della biomassa contenuta. La biomassa viene trasportata verso l'alto dalla coclea e fatta cadere all'interno della botola conica nella parte alta del reattore, dove è pronta per essere caricata. Il carico è comandato manualmente ed avviene attraverso un pannello di controllo. Per il corretto funzionamento della valvola a cono e del reattore non è consigliabile caricare più di 10kg di biomassa in un solo caricamento.

3.1.7. Sistema di scarico delle ceneri.

Il sistema di scarico delle ceneri, rappresentato in Figura 39, è posizionato sotto al reattore. E' costituito da una griglia rotante interna al reattore che può essere regolata in altezza per ridurre gli spazi a disposizione nella zona di riduzione. Al di sotto della griglia è posta una tramoggia che fa convergere le ceneri ad una coclea di scarico che e invia ad un contenitore ermetico di raccolta. Sia la rotazione della griglia che della coclea di scarico sono attivate manualmente. Questa accortezza permette, in fase di sperimentazione, di identificare le

relazioni tra le geometrie impiantistiche, le dinamiche di reazione e i tempi operativi.



Figura 39. A sinistra, sistema di scarico delle ceneri; a destra, dettaglio della flangia di collegamento fra coclea di scarico e reattore.

3.1.8. Sensori, sistema di controllo e punti di rilevamento

L'impianto è controllato per mezzo di un quadro sinottico dal quale vengono eseguite le principali operazioni, come carico biomassa, scarico ceneri e regolazioni delle portate. I parametri necessari a valutare i tempi di azionamento di coclee e ventole sono monitorati attraverso un sistema di sensori che permettono di misurare e registrare in parametri operativi d'interesse. In Figura 40 è riportato uno schema tratto dal P&I (Piping and Instruments) con le componenti impiantistiche e la posizione dei sensori di temperatura, pressione, portata e livello; i punti di prelievo del tar e la posizione del gas cromatografo che permette il monitoraggio online del syngas prodotto prima dell'invio al bruciatore. In Tabella 10 è riportata la denominazione e la posizione dei vari sensori.

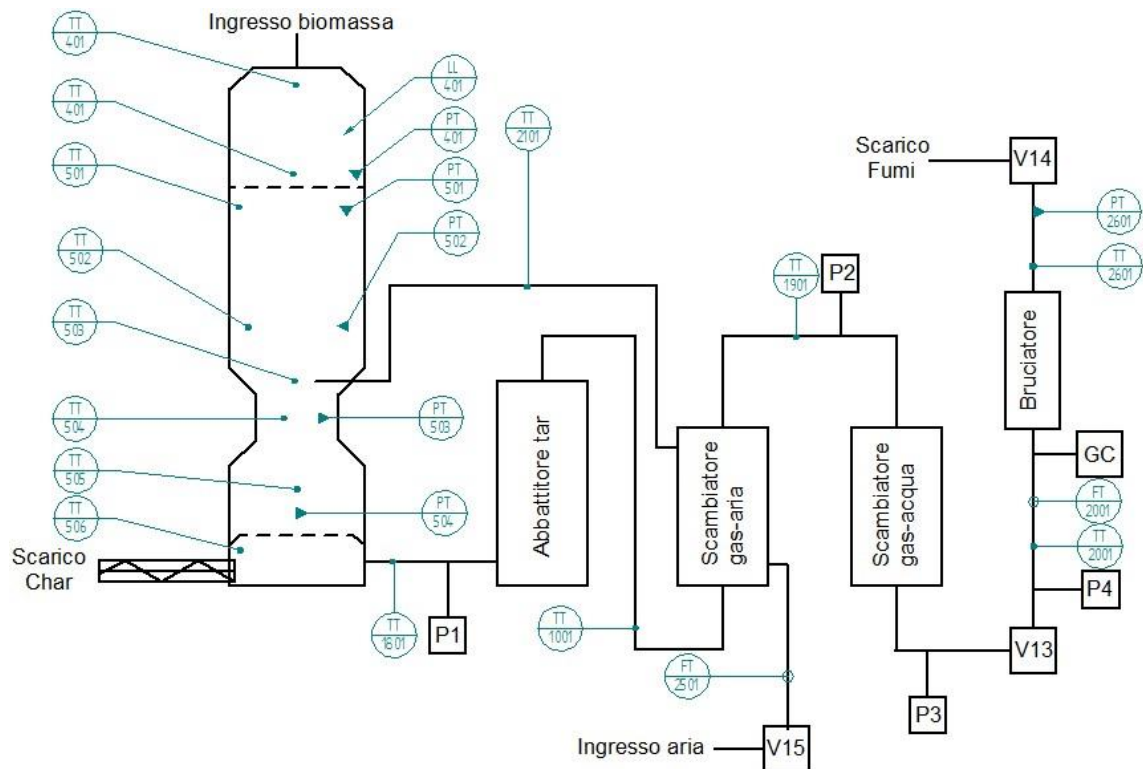


Figura 40. P&I dell'impianto. TT: sensori di temperatura, PT: sensori di pressione, LL: sensori di livello, FT: sensori di portata, P: punti di prelievo dei tar, V: ventole, GC: gas cromatografo online.

Tabella 10. Posizione e denominazione dei sensori.

Sensore	Tipologia e caratteristiche	Posizione
TT 401	Temperatura entrata essiccamento	Sezione di essiccamento
TT402	Temperatura uscita essiccamento	
LL401	Livello zona essiccamento	
PT401	Pressione zona essiccamento	Sezione di pirolisi
TT501	Temperatura entrata pirolisi	
TT502	Temperatura uscita pirolisi	
PT501	Pressione entrata pirolisi	
PT502	Pressione uscita pirolisi	Sezione di combustione
TT 503	Temperatura agli iniettori	
TT504	Temperatura zona di ossido-riduzione	
PT 503	Pressione zona di ossido-riduzione	
TT505	Temperatura zona di riduzione	
TT506	Temperatura zona sopra alla griglia	
PT 504	Pressione nella zona di riduzione	
FT2501	Portata di agente gassificante in ingresso	Piping
TT2101	Temperatura agente gassificante in ingresso	
TT1801	Temperatura syngas in uscita dal reattore	
TT1001	Temperatura syngas in uscita dall'abbattitore di tar	
TT1901	Temperatura syngas in uscita dallo scambiatore gas-aria	
TT2001	Temperatura syngas prima del bruciatore	
FT2001	Portata syngas prima del bruciatore	

TT2601	Temperatura fumi
FT2601	Portata fumi

3.1.9. Sviluppo dell'impianto

L'impianto ha assunto la configurazione descritta a seguito di una serie di modifiche che sono state effettuate a seconda dei problemi rilevati durante le prove e che sono riassunte brevemente in Tabella 11. Come si può vedere dalla timeline delle modifiche impiantistiche, l'assetto raggiunto ha permesso di prolungare l'affidabilità del sistema impiantistico nel suo complesso, consentendo lo svolgimento di prove ripetute in giorni successivi.

Tabella 11. Time-line delle modifiche dell'impianto.

Data	Evento	Descrizione
27/04/2015	Collaudo	Prova di tenuta dell'impianto
28/04/2015	Prova 1	
13/05/2015	Modifica tecnica 1	Costruzione bruciatore e relativo sistema di controllo, maggiorazione del sistema di scarico e collegamento dello stesso al serbatoio della biomassa
20/05/2015	Prova 2	
21-25/5/2015	Modifica tecnica 2	-Sostituzione scheda di controllo della ventola 14 e collaudo Manutenzione e taratura sensori PT1701, PT1901; PT2101; TT2601 -Modifica della geometria del reattore: progettazione, installazione e costruzione del cono di riduzione. -Modifica della parte terminale della coclea di carico: aggiunto un condotto flessibile che la collega al reattore -Riparazione guarnizioni della ventola 14 -Installazione di due filtri in parallelo a valle dello scambiatore gas-acqua per velocizzare le operazioni di sostituzione del filtro -Installazione di due scarichi condense: uno sotto alla coclea di scarico delle ceneri e uno sotto allo scambiatore gas-aria -Riposizionamento del piping a valle dello scambiatore gas-acqua per evitare il movimento delle condense
26/05/2015	Prova 3	
27/05/2015	Modifica tecnica 3	-Ripristino guarnizioni della ventola 13
28/05/2015	Prova 4	
28/05/2015	Modifica tecnica 4	-Abbassamento della griglia al livello minimo possibile -Allargamento del foro fra tramoggia e coclea nel sistema di

		<p>caricamento della biomassa</p> <ul style="list-style-type: none"> -Pulizia della ventola 13 a causa di un blocco causato dalla condensazione di catrami
03/06/2015	Prova 5	
04-15/06/2015	Modifica tecnica 5	<ul style="list-style-type: none"> -Installazione di una valvola di sfioro per gestire le sovrappressioni presenti nella zona superiore del reattore -Aggiunta di guarnizioni al portello di ispezione del reattore -Sostituzione del condotto flessibile fra coclea di carico e reattore -Allungamento delle palette del sistema di movimentazione della biomassa all' interno del reattore -Sostituzione del motore e del motoriduttore del raschietto della griglia di scarico. Riposizionamento della griglia di scarico nel punto più basso possibile -Progettazione, costruzione ed installazione di una tramoggia di scarico che permetta un miglior scorrimento del char, garantisca la tenuta del vuoto ad alta temperatura e accolga l'albero di trasmissione del raschietto del diametro più alto possibile. -Modifica delle guarnizioni del sistema di pulizia dello scambiatore gas-aria. -Modifica e chiusura ermetica del portello di ispezione dell'essiccatoio, montaggio di guarnizioni sull'albero del sistema di movimentazione della biomassa. Applicazione di pasta sigillante su tutte le aperture esterne del reattore al fine di limitare il più possibile gli ingressi di aria.
16/06/2015	Prova 6	
22-26/06/2015	Modifica tecnica 6	<ul style="list-style-type: none"> -Stuccatura del materiale refrattario danneggiatosi del reattore -Realizzazione di una guardia idraulica che permetta di mantenere la depressione e al contempo scaricare gli eccessi di pressione -Chiusura di tutti i fori d'ingresso sulla cassa esterna del reattore -Riparazione del rivestimento refrattario delle termocoppie TT503, TT504 -Modifica del sistema di trasmissione del raschietto della griglia -Realizzazione e montaggio un contenitore stagno che permetta di scaricare il char senza che questo si ossidi -Montaggio di tensionatori per il collegamento fra il reattore e il tubo del syngas in uscita da esso -Verifica e taratura delle celle di carico della sistema di carico della biomassa -verifica del corretto salvataggio dei dati dell'impianto su un dispositivo di memoria esterno.

02/07/2015		Calibrazione GC
07/07/2015	Prova 7	Verifica di tenuta dell'impianto
08/07/2015	Prova 8	
14-16/07/2015	Modifica tecnica 8	<ul style="list-style-type: none"> -Saldatura di tutti i fori alla base del rivestimento del reattore, e ulteriore stuccatura di tutti i lembi. -Stuccature di tutte le fughe dei muretti di sostegno del reattore -Rimozione dei tensionatori e modifica della connessione fra reattore e tubo del gas in uscita, che viene dotata di una flangia molto sovradimensionata per avere la maggiore superficie di tenuta possibile -Installazione di una flangia maggiorata anche per il sistema di carico delle ceneri -Progettazione realizzazione e installazione di una nuova griglia di scarico e relativo albero di supporto che permetta di risolvere i problemi di incastramento del char nel raschietto, migliori l'efficienza di scarico e riduca gli ingressi di aria nell' impianto -Bypass degli allarmi nel quadro di comando che impediscono operazioni manuali come l'accensione della torcia -Progettazione, realizzazione e montaggio di una valvola a cono per l'alimentazione della biomassa comandata da un cilindro idraulico
16/07/2015	Prova 9	
21/07/2015	Prova 10	
23/07/2015	Prova 11	
03-22/10/2015	Modifica tecnica 9	<ul style="list-style-type: none"> -Manutenzione del GC online, sostituzione del filtro in ingresso -ispezione della tubatura interna allo scambiatore gas-acqua e relativa pulizia -Modifica del filtro 12 (a valle dello scambiatore gas-acqua) che viene privato del filtro in tessuto e conversione dello stesso in accumulato di condensa. Rinforzo della flangia e miglioramento della tenuta del componente -L'accumulatore di condensa (ex filtro 12) viene montato a valle della ventola 13 ed eliminazione di tutti i punti di scarico condense a monte della stessa -Verifica delle perdite di tenuta nei punti critici dell'impianto per mezzo di un controllo con fluidi penetranti -Eliminazione di tutte le asperità e dei componenti residui dalle modifiche precedenti dal fasciame esterno del reattore. Stuccatura e miglioramento delle tenute di tutte le superfici esterne -Verifica del sensore di livello nel serbatoio della biomassa, del

		<p>corretto funzionamento delle termocoppie TT1901 e TT1011.</p> <p>Miglioramento del software per la registrazione (alleggerimento dei dati registrati)</p> <p>-Modifica della valvola a cono: vengono eliminati difetti di costruzione ed aggiunta un'asola che permette il centraggio della parte mobile della botola all' interno della sede in modo tale da impedire ingressi di aria</p> <p>-Progettazione, realizzazione ed installazione a valle del reattore del contenitore del catalizzatore al carbone per la riduzione del contenuto di tar</p>
10/11/2015	Prova 12	Prova di tenuta dell'impianto.
11/11/2015	Prova 13	
16/11/2015	Prova 14	
17/11/2015	Prova 15	
19/11/2015	Prova 16	
20/11/2015	Prova 17	
26/11/2015	Prova 18	
27/11/2015	Prova 19	
10/12/2015	Prova 20	
11/12/2015	Prova 21	
16/12/2015	Modifica tecnica 10	<p>-Installazione del software di controllo in un altro pc a causa del guasto di quello utilizzato in precedenza.</p> <p>-Nella stessa data viene effettuata una prova di tenuta dell'impianto durante la quale si verifica un grave cedimento strutturale della superficie esterna del componente che contiene il carbone per la riduzione dei tar</p>

3.2. Caratterizzazione biomassa

Le caratteristiche chimico fisiche e la dimensione delle particelle della biomassa legnosa che si intende gassificare hanno una forte incidenza sulle performance dell'intero sistema. In fase di sperimentazione, utilizzare un'alimentazione a caratteristiche controllate permette di ottenere risultati più facili da interpretare e semplifica tutta la parte di sviluppo. Per questo motivo, il primo obiettivo della sperimentazione è stato quello di trovare una materia prima adatta. La scelta della biomassa da utilizzare si è basata su una ricerca bibliografica circa le caratteristiche salienti necessarie ad indirizzare il processo nella direzione desiderata. In particolare:

- Il contenuto di umidità nella biomassa può ridurre la qualità del gas e addirittura provocare un incremento della produzione di tar. D'altro canto un ingresso eccessivamente limitato di umidità riduce la qualità del syngas. L'umidità presente nel legno fresco varia tra il 15 e il 60 %wt (wet basis) e deve essere ridotto fino a giungere ad un compromesso tra la quantità di umidità ideale per la gassificazione (stimata in circa il 6%wt) e lo sforzo energetico richiesto per spingere il processo di essiccamento. In fase di progettazione, l'equilibrio fra questi fattori è stato trovato per mezzo della correlazione fra contenuto di umidità e efficienza massima di combustione, il cui valore minimo è stato imposto pari all'80%, e che ha permesso di individuare l'11%wt (wet basis) come un contenuto di umidità target.
- Il contenuto di sostanze volatili incide sulla quantità massima di syngas che possibile produrre nella sezione di pirolisi. Di conseguenza, alti valori di sostanza volatili si ripercuotono sia sulla conversione del carbonio presente nella biomassa a syngas, sia sul suo potere calorifico.
- Il contenuto di cenere della biomassa influisce negativamente sul grado di pulizia del syngas poiché alti valori di ceneri rendono difficoltosa la loro separazione dal gas in uscita dall'impianto. Le ceneri possono fondere, con fenomeno detto "slagging", che può provocare seri problemi di corrosione a determinate tipologie di impianto. Il contenuto di ceneri delle biomasse è solitamente inferiore a quello del carbone e ha un valore inferiore al 2% per biomasse legnose, fino a qualche punto percentuale (3-4%) per semi e noccioli arrivando al 17% per le tipologie di biomassa con valore più alto (alcune tipologie di baccelli e canne). Per la tipologie di reattore scelta, il contenuto di ceneri deve essere minore possibile.

In funzione di quanto esposto, e della disponibilità sul territorio italiano è stata identificata la prima biomassa, denominata "Biomassa 1": è stata fornita da produttore Kofler Energia, con sede a Vipiteno (BZ) ed è costituita da abete cippato con pezzatura 30mm, classe A2 secondo la normativa UNI EN 14961 [83] e precedentemente essiccata. E' stata acquistata in una quantità tale da essere utilizzata per le prove eseguite da aprile ad ottobre e la sua caratterizzazione circa il contenuto di umidità è stata ripetuta per quantificare gli effetti dello stoccaggio durante il periodo estivo.

Successivamente è stata acquistata una “Biomassa 2”, fornita da un produttore della zona di Correggio (BO) e costituita da abete cippato con pezzatura 30mm, classe A2.

Alcuni dei necessari per la progettazione dell’impianto relativi all’essenza specifica non sono stati misurati direttamente ma si fatto riferimento ai valori letteratura o a funzioni di correlazione riportati nelle Tabelle 12-19. Tale dati riguardano analisi elementare, potere calorifico superiore ed inferiore; contenuto di frazione estraibile, cellulosa, emicellulosa e lignina, densità reale, conduttività termica specifica, calore specifico, temperatura di auto-ignizione e temperature di torrefazione.

Tabella 12. Analisi elementare di legno di abete da letteratura

Analisi CHNO							
Specie	Parte della pianta	C %wt	H %wt	N %wt	O %wt	Note	Rif
Abete Douglas	Corteccia	45,74	6,81		47,36	Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	84
Abete Douglas	Legno	43,62	6,88		49,43	Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	84
Abete Douglas	Legno	42,20	6,76	0,09	50,96	Provenienza. Sud Corea Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	85
Abete Douglas	Legno	42,98	7,80	0,10	48,99	Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	86
Abete Douglas	Legno	42,94	7,94	0,09	48,91	Provenienza: US, WA Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	87
Abete Douglas	Legno cippato	44,28	6,08	0,58	46,20	Provenienza: Germania, Monaco Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	88
	Media=	43,63	7,05	0,21	48,64		

Tabella 13 Potere calorifico superiore ed inferiore del legno di abete da letteratura. I valori per i quali è specificato "calcolato" sono stati calcolati con equazione di Dulong partendo dall'analisi elementare riportata in Tabella 12.

Potere calorifico superiore (HHV, gross) e inferiore (LHV, net)						
Specie	Parte della pianta	HHV kJ/kg	LHV kJ/kg	Note	Rif	
Abete Douglas	Legno	19,12	-	-	88	
Abete Douglas,	Legno	21,82	-	Ottenuto con bomba calorimetrica	89	
Abete rosso	Legno e corteccia cippato	-	18,88	-	90	
Abete rosso	Legno	19,77	-	-	91	
Abete Douglas	Legno	22,10	-	-		
Abete Douglas	Legno	21,05	-	-	92	
Abete Douglas	Legno	20,38	-	-		
Abete rosso	Legno	20,10	-	-		
Abete Douglas	Corteccia	16,8	15,4	Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	84	
Abete Douglas	Legno	15,8	14,4	Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	84	
Abete Douglas	Legno	14,9	13,5	Provenienza. Sud Corea Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	85	
Abete Douglas	Legno	17,0	15,4	Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	86	
Abete Douglas	Legno	17,2	15,6	Provenienza: US, WA Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	87	
Abete Douglas	Legno cippato	15,4	14,2	Provenienza: Germania, Monaco Calcolato con 13,89 wt% umidità wet basis	88	
	Media=	17,01	15,34			

Tabella 14. Contenuto di estraibili, cellulosa, emicellulosa e lignina del legno di abete da letteratura.

Contenuto di lignina, cellulosa, emicellulosa							
Specie	Parte della pianta	Estraibili %wt	Lignina %wt	Cellulosa %wt	Emicellulosa %wt	Note	Rif
Abete Douglas	Corteccia	6,0	29,0		65,0	Provenienza : Germania, Monaco	88
Abete Douglas	Legno	1,6	23,9	46,3	25,4	Provenienza : US, WA, Port Angeles	93
Abete Douglas	Legno	-	24,6	40,0	21,9	-	94

Abete Douglas	Legno	1,0	27,3	45,8	19,1	Provenienza : US, WA, Port Angeles	95
Abete Douglas	Legno	-	30,2	39,7	23,1	Provenienza : US, CO, Golden Gate canyon	96
Abete Douglas	Legno cippato	-	30,3	47,3	19,5	Provenienza , Canada, Columbia Britannica	97
Media=		2,9	27,5	43,8	21,8		

Tabella 15. Densità del legno di abete da letteratura.

Densità Reale			
Specie	Densità del legno massello Kg/dm³	Note	Riferimento
Abete	0,53	-	
Abete rosso canadese	0,45	Provenienza: Canada	
Abete rosso norvegese	0,43	Provenienza: Norvegia	98
Abete sitka	0,45	-	
Abete bianco	0,45	-	
Abete Douglas	0,51	-	99
Abete Douglas	0,53	-	
Abete rosso	0,45	Provenienza: Canada	100
Abete sitka	0,45	-	
Media=	0,47	-	

Tabella 16. Conduttività termica del legno di abete da letteratura.

Conduttività termica specifica			
Specie	Conduttività termica W/ m K	Note	Riferimento
Abete	0,11		
Abete	0,12		101
Abete rosso	0,11		
Abete Douglas	0,12	Base secca	
Abete Douglas	0,14	Umidità del 14%wt wet basis	102
Media=	0,12		

Tabella 17. Calore specifico del legno di abete da letteratura.

Calore specifico			
Specie	Calore specifico kJ/ kg K	Note	Riferimento
Abete	2,72	-	101
Abete	2,72	-	
Funzione di correlazione-	1,36	-	102
$cp= 0,1031*0,003867 T$	1,65	T in kelvin.	104
$cp= 1,2+ 2,45*0,001*(T-273)$	1,515	T in kelvin, determinata fra 393-513K. T assunta= 400K	105
$cp= 231,6*0,001+3,69*0,001 T$	1,71	T in kelvin, determinata fra 313 e 413K T assunta= 400K	106
Media=	1,94		

Tabella 18. Temperature di auto-ignizione e torrefazione del legno di abete da letteratura.

Specie	Temperatura di auto-ignizione °C	Note	Riferimento
Abete Douglas	284	Lungo la venatura	103
	258	Ortogonalmente alla venatura	
Abete Douglas	350	Essiccato, direzione non specificata	101
Media=	297		

Tabella 19. Temperature di torrefazione del legno di abete da letteratura.

Specie	Temperatura di torrefazione °C	Riferimento
Abete Douglas	260	107
	285	
	310	
Abete norvegese	270	108
	300	
Abete rosso	250	109
	275	

Le biomasse sono quindi state caratterizzate per densità di bulk, contenuto di umidità, di sostanze volatili e di ceneri. I risultati riportati di seguito riguardano le caratterizzazioni eseguite sulle due alimentazioni utilizzate nel corso della sperimentazione.

3.2.1. Biomassa 1, Prova 1

I principali risultati della caratterizzazione della Biomassa 1 sono riportati in Tabelle 20-23.

Tabella 20. Risultati ottenuti dalle determinazioni di densità di bulk sulla Biomassa1.

Denominazione campione	Densità di bulk (kg/dm ³)	
	Singolo	Media
Biomassa 1	Replica 1	0,160
	Replica 2	0,159
	Replica 3	0,160
	Replica 4	0,162
	Replica 5	0,160
	Replica 6	0,163
		0,161

Tabella 21. Risultati ottenuti dalle analisi di misura dell'umidità con metodo gravimetrico sulla Biomassa 1.

Denominazione campione	Peso netto (g)	Peso netto secco (g)	Umidità dry basis (%wt)		Umidità wet basis (%wt)	
			Singolo	Media	Singolo	Media
Biomassa1	Replica 1	10,75	9,25	16,2		14,0
	Replica 2	9,34	8,04	16,2		13,9
	Replica 3	13,86	11,82	17,3	16,3	14,7
	Replica 4	11,56	9,96	16,1		13,8
	Replica 5	7,58	6,51	16,4		14,1
	Replica 6	7,62	6,60	15,5		13,4
						14,0

Tabella 22. Risultati ottenuti dalle analisi di misura delle ceneri con metodo gravimetrico sulla Biomassa 1.

Denominazione campione	Peso netto (g)	Peso netto cenere (g)	Quantità cenere su base umida (%wt)	Contenuto di cenere medio su base umida (%wt)	Contenuto di cenere medio su base secca (%wt)
Biomassa1	Replica 1	13,119	0,188	1,43	1,71
	Replica 2	13,568	0,471	3,47	
	Replica 3	9,499	0,138	1,45	
	Replica 4	9,637	0,144	1,49	
	Replica 5	10,346	0,148	1,43	
	Replica 6	13,512	0,133	0,98	
					1,98

In Tabella 13 sono riportati i principali dati estrapolati dalle analisi termogravimetriche, i cui termogrammi sono ripostati in Figura 39.

Tabella 23. Risultati ottenuti dalle analisi termogravimetriche (TGA) sulla Biomassa 1.

Denominazione campione	Umidità (%wt)		Sostanze volatili (%wt)		Residuo fisso (%wt)
	Singolo	Media	Singolo	Media	Singolo
Biomassa1	Replica 1	7,68	78,30	71,55	-0,62
	Replica 2	14,02	64,97		2,52
	Replica 3	12,56	73,95		0,09
	Replica 4	11,34	74,12		0,74
	Replica 5	14,04	71,97		-1,13
	Replica 6	14,31	65,98		1,24

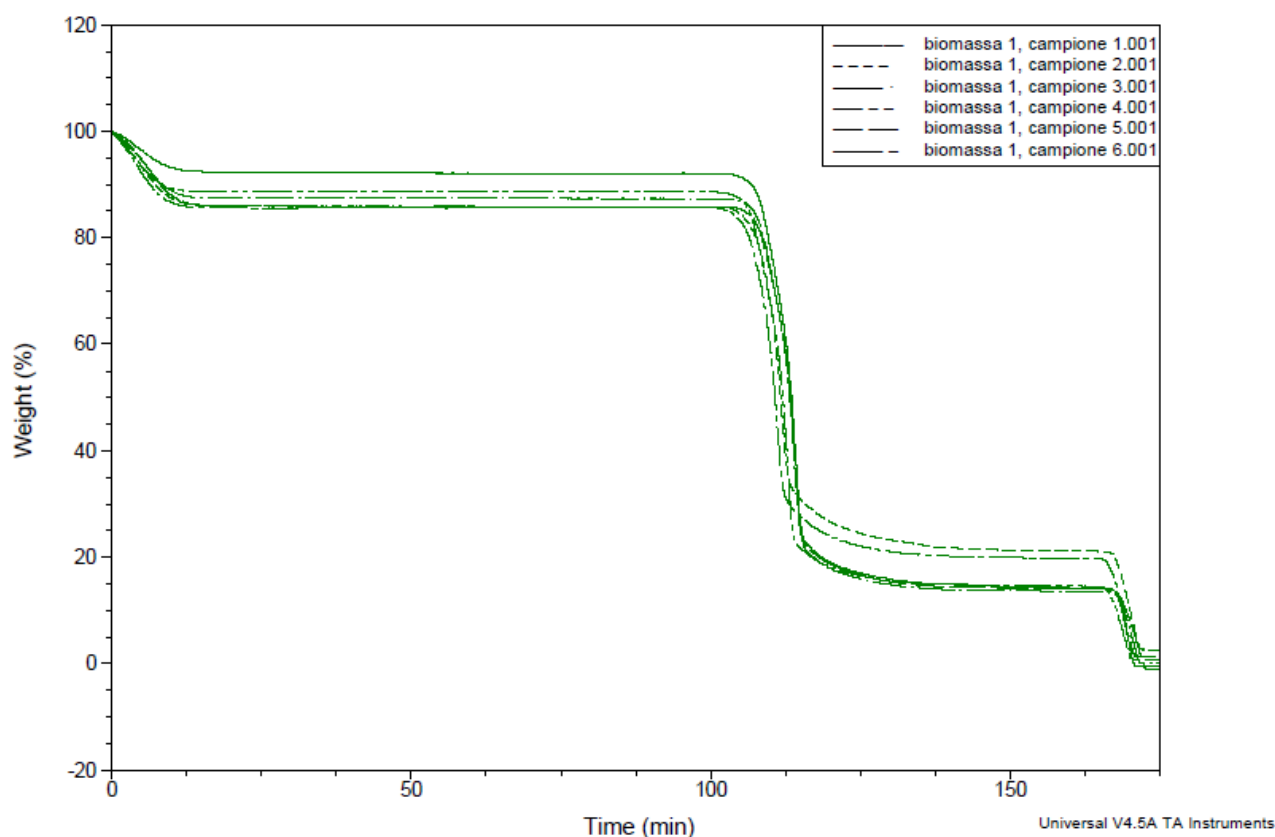


Figura 41. Termogrammi TGA relativo alla Biomassa 1, cinque ripetizioni.

3.2.2. Biomassa 1, Prova 2

La caratterizzazione della Biomassa 1 è stata ripetuta dopo il periodo estivo. Poiché le temperature nella zona di stoccaggio non hanno mai superato la temperatura limite di rimozione completa dell'umidità (105°C) è presumibilmente realistico ipotizzare che non vi siano modifiche relative al contenuto di sostanze volatili e ceneri e per questo motivo sono state ripetute le analisi gravimetriche ma non sono state effettuate TGA (Thermo Gravimetric Analysis). I risultati della caratterizzazione sono riportati nelle Tabelle 24 e 25.

Tabella 24. Risultati ottenuti dalle analisi di misura dell'umidità con metodo gravimetrico nella seconda prova sulla Biomassa 1.

Denominazione campione	Peso netto (g)	Peso netto secco (g)	Umidità dry basis (%wt)		Umidità wet basis (%wt)	
			Singolo	Media	Singolo	Media
Biomassa1 Prova 2	Replica 1	12,07	10,99	9,87		8,98
	Replica 2	11,72	10,69	9,62		8,78
	Replica 3	11,71	10,68	9,60	9,72	8,76
	Replica 4	11,67	10,60	10,04		9,13
	Replica 5	10,40	9,49	9,58		8,74
	Replica 6	11,43	10,43	9,63		8,78

Tabella 25. Risultati ottenuti dalle analisi di misura delle ceneri con metodo gravimetrico nella Biomassa 1.

Denominazione campione	Peso netto (g)	Peso netto cenere (g)	Quantità cenere su base secca (%wt)
Biomassa1 Prova 2	Replica 1	12,0660	0,4419
	Replica 2	11,7214	0,1728
	Replica 3	11,7140	0,1497
	Replica 4	11,6649	0,2351
	Replica 5	10,4008	0,4372
	Replica 6	11,4260	0,1258

Per quanto riguarda la determinazione del grado di umidità, la Biomassa 1 risulta essere, seppure con valori di umidità media più elevati del target (16,3%wt wet basis), relativamente asciutta.

Per quanto riguarda la quantità di ceneri, il contenuto medio è dell'1,71% wt, i, escludendo il valore massimo e minimo di questa misura (campione 2 e campione 6, rispettivamente) che deviano dal resto dei risultati, il valore medio del contenuto di cenere risulta essere 1,45%wt.

Dalle analisi TG emerge che il contenuto di umidità è compatibile con quello ottenuto nelle analisi gravimetriche, e risultati inferiori possono essere attribuiti alla pezzatura più sottile del campione. In questo caso, durante la preparazione del campione analitico, la maggior area superficiale del campione inserito nel pan della bilancia TG, causa una maggior evaporazione percentuale dell'acqua adsorbita modificando i risultati in difetto. I risultati sono costanti, tranne per il campione 1, probabilmente a causa di un ritardo nell' avvio dello strumento dopo

aver caricato il campione ma questo non inficia gli altri valori caratteristici ottenuti con questa tecnica analitica.

I valori di contenuto di volatili hanno distribuzione bimodale. Questo potrebbe essere imputato a due differenti parti della biomassa campionata. Infatti, la corteccia delle biomasse legnose contiene una maggiore quantità di cenere un una minore quantità di sostanza volatili rispetto al legno di alburno e durame. Le biomasse in questione sono state decorticate industrialmente ma questo non esclude tassativamente la presenza di alcuni residui di corteccia che possono esser stati campionati ed analizzati, creando una distribuzione bimodale dei dati. I valori del contenuto di ceneri sono dispersi in un intervallo ampio e talvolta sono negativi. Questo può essere imputato al trascinarsi delle ceneri da parte del flusso di gas all' interno dello strumento. La media su questi valori non è stata calcolata in quanto non rappresentativa.

In Tabella 26 sono riportate le differenze di contenuto di umidità e ceneri per la Biomassa 1 fra prova 1 e prova 2.

Tabella 26. Differenze dei risultati delle analisi gravimetriche su umidità e contenuto di ceneri prima e dopo il periodo estivo.

Campione	Data	Umidità media (% dry basis)	Umidità media (% wet basis)
Biomassa 1	29/04/2015	16,3	14,0
Biomassa 1 prova 2	01/10/2015	9,7	8,9
Differenza %	-	-40,5%	-36,2%

Dopo il periodo estivo, la Biomassa 1 risulta avere mediamente il 9,7% di umidità wet basis, i valori dei singoli campioni sono poco dispersi e sono compresi fra l'8,76% e il 9,13% wet basis. Confrontando i valori ottenuti in questa caratterizzazione con quella effettuata in precedenza, è possibile osservare come il contenuto di umidità sia diminuito. Questo è dovuto al fatto che il contenuto di umidità nella biomassa risente delle condizioni metereologiche e che questa si sia asciugata durante l'estate.

3.2.3. Biomassa 2

I principali risultati della caratterizzazione della Biomassa 2 sono riportati nelle Tabelle 27-29. Nonostante la dimensione nominale sia la stessa, la biomassa appare più fine e omogenea della Biomassa 1.

L'aspetto più significativo della caratterizzazione della Biomassa 2 è che il suo contenuto di umidità troppo elevato rispetto al target, con un valore medio del 30,23% su base umida. Questo valore determina un'inadeguatezza della biomassa alla campagna sperimentale. Questa materia prima è stata utilizzata per X prove in attesa della consegna della nuova partita. Per questo motivo è stato ritenuto necessario interrompere la procedura di analisi, motivo per il quale non sono state condotte analisi TG.

Tabella 27. Risultati ottenuti dalle determinazioni di densità di bulk sulla Biomassa 2.

Denominazione campione		Densità di bulk (kg/dm ³)	
		Singolo	Media
Biomassa 1	Replica 1	0,201	0,203
	Replica 2	0,199	
	Replica 3	0,207	
	Replica 4	0,203	
	Replica 5	0,199	
	Replica 6	0,210	

Tabella 28. Risultati ottenuti dalle analisi di misura dell'umidità con metodo gravimetrico sulla Biomassa 2.

Denominazione campione	Peso netto (g)	Peso netto secco (g)	Umidità dry basis (%wt)		Umidità wet basis (%wt)		
			Singolo	Media	Singolo	Media	
Biomassa1	Replica 1	11,4618	7,6108	50,599	43,52	33,599	30,285
	Replica 2	10,7635	7,6312	41,046		29,101	
	Replica 3	10,6222	7,5360	40,953		29,054	
	Replica 4	11,1942	7,8192	43,163		30,150	
	Replica 5	10,6877	7,4366	43,785		30,452	
	Replica 6	12,3524	8,7264	41,552		29,355	

Tabella 29. Risultati ottenuti dalle analisi di misura delle ceneri con metodo gravimetrico sulla Biomassa 2.

Denominazione campione	Peso netto secco (g)	Peso netto cenere (g)	Quantità cenere su base secca (%wt)	Contenuto di cenere medio su base umida (%wt)	Contenuto di cenere medio su base secca (%wt)	
Biomassa1	Replica 1	7,6108	0,0616	0,809	0,62	0,82
	Replica 2	7,6312	0,0699	0,916		
	Replica 3	7,5360	0,0433	0,574		
	Replica 4	7,8192	0,0557	0,712		
	Replica 5	7,4366	0,0842	1,328		
	Replica 6	8,7264	0,0674	0,772		

La differente granulometria potrebbe essere il principale fattore all'origine della differenza tra i valori di densità di bulk tra le due biomasse: 0,2kg/dm³ per la Biomassa 2 e 0,16kg/dm³ per la Biomassa 1, pari al 25% in più.

Il contenuto di ceneri per la Biomassa 2 è molto basso con un valore medio di 0,82% su base secca. I valori dei singoli campioni sono dispersi, fra lo 0,5% e l'1,1% ma essendo associati a masse molto piccole sono da ritenersi comunque rappresentativi.

I risultati della caratterizzazione, oltre ai dati relativi alle prestazioni dell'impianto registrati durante le prove 20 e 21 (condotte usando questa biomassa), indicano che la Biomassa 2 non è adatta all'utilizzo come materia prima per la gassificazione. Le analisi dovranno essere ripetute e completate una volta essiccata la biomassa.

3.3. Prove di gassificazione e caratterizzazione dei prodotti

Nella prima fase della sperimentazione, durante la quale l'impianto richiedeva una quantità di maggiore di interventi tecnici, il programma prevedeva la conduzione di una prova d' impianto, la raccolta di campioni e la loro analisi da parte del gruppo di lavoro del Dipartimento di Chimica Industriale. Durante i tempi necessari per le analisi, l'impianto veniva modificato. Per questo motivo, fino alla Prove 7 e 8 non sono mai state effettuate due prove consecutive con lo stesso setup sperimentale. Dopo l'installazione del filtro con carbone, cioè a

partire dalla Prova 14 in poi le prove sono state condotte sempre in giorni consecutivi per sfruttare il calore del letto di carbone.

3.3.1. Collaudo

Durante il collaudo effettuato in data 27/4/2015 sono state effettuate prove di tenuta dell'impianto ed è stato verificato il funzionamento del micro-gascromatografo, installato tra la ventola V14 e il bruciatore, il quale permette le analisi online della composizione del gas in quel tratto di tubo.

Un riassunto delle analisi GC relative a questa prova è riportato in Figura 42. E' possibile notare come la composizione del gas campionato corrisponda a quella dell'aria. La quantità di percentuale molare che manca per arrivare al 100% è dovuta alla mancanza di linearità tra la concentrazione e la risposta del rilevatore del GC in concentrazioni così elevate di azoto. La parte incognita può quindi essere, con buona approssimazione, attribuita interamente all'azoto.

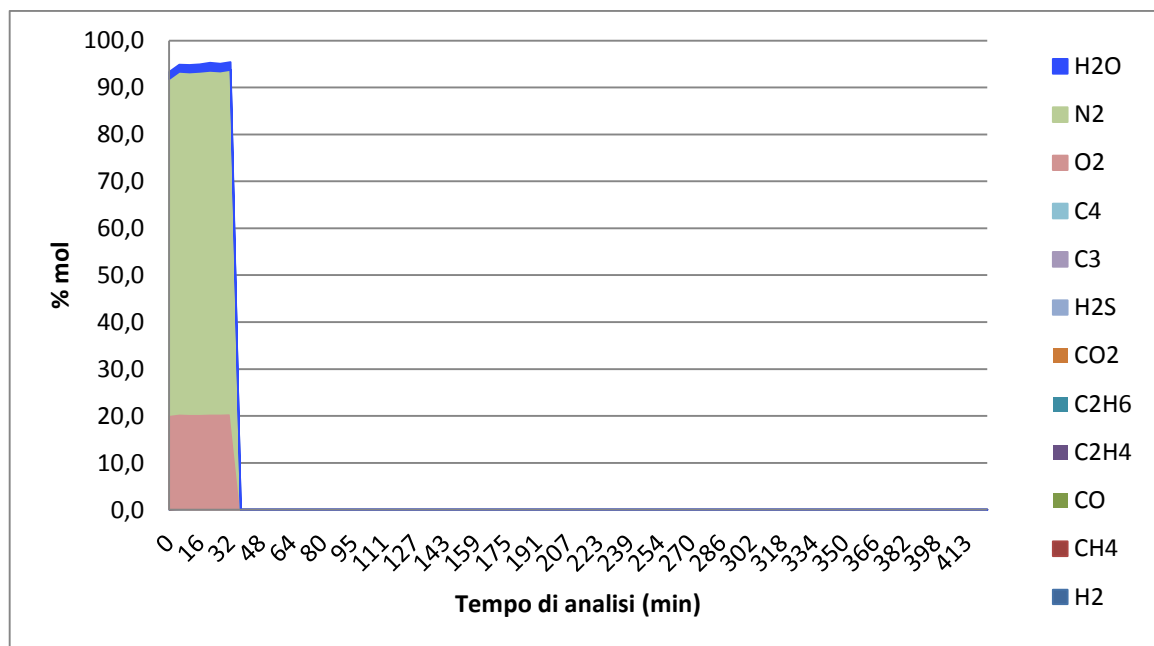


Figura 42: composizione del gas campionato con GC online durante il collaudo.

3.3.2. Prova 1

La Prova 1 è stata condotta in data 28/04/2015. L'obiettivo della prova è stato quello di verificare la capacità dell'impianto di produrre syngas, mettere a punto le procedure di accensione e capire quali effetti hanno le variazioni delle portate delle ventole sulla reazione. La prova è stata sospesa dopo un'ora a causa dell'inadeguatezza del bruciatore, che aveva un sistema di accensione manuale e

non una fiamma pilota. Si è provveduto al miglioramento di questo componente. Il tempo di conduzione della prova non è stato sufficiente a produrre un carbone da ritenersi rappresentativo né alla conduzione di un campionamento dei tar. Sono invece state condotte analisi GC sul gas prodotto, la cui composizione in funzione del tempo è riportata in Figura 43. Questo è costituito essenzialmente aria, acqua e tracce di anidride carbonica risultanti da reazioni di combustione piuttosto che di gassificazione. Anche in questo caso si ritiene che la percentuale ignota possa essere interamente attribuita all'azoto.

L'analisi GC è stata interrotta dopo pochi campionamenti perché le condizioni dell'impianto non permettevano la produzione di syngas.

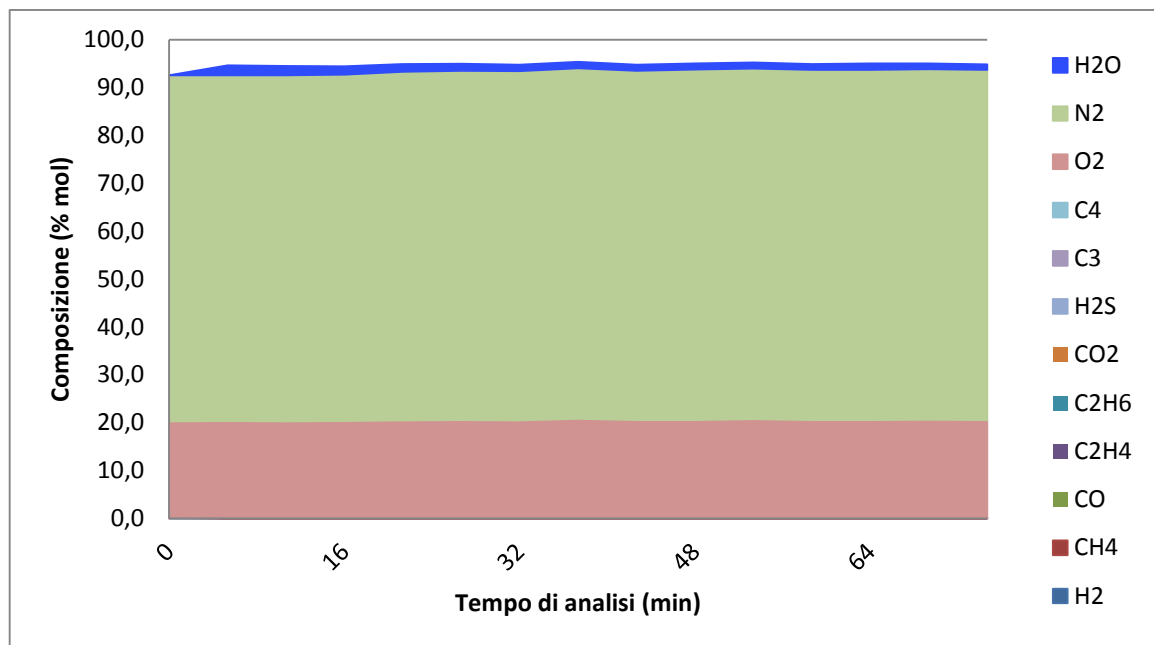


Figura 43: composizione del gas analizzato online durante la Prova 1.

3.3.3. Prova 2

La Prova 2 è stata condotta in data 20/05/2015. Durante la prova sono state fatte le seguenti osservazioni: l'accensione della ventola 13 causa la fuoriuscita di fumi dal reattore perché il camino di scarico è collegato al reattore per l'essiccamento della biomassa in ingresso (attualmente, il collegamento fra camino e essiccatore è stato rimosso). Se lasciata spenta, però, non permette l'aspirazione del syngas prodotto fuori dal reattore, quindi si ha inversione del fronte di fiamma che, al posto di scendere verso il basso, brucia la biomassa nella zona di pirolisi perché la parte superiore del reattore ha abbondanti ingressi

di aria. La ventola 15 ha una portata inadeguata poiché alla velocità minima di funzionamento è troppo alta. Non è possibile accenderla e determinare l'ER, quindi è necessario cambiare la sua scheda di controllo.

L'andamento delle temperature nell' impianto, riportato in Figura 42, è causato dal moto dei fumi all'interno di esso o dall'innalzamento del fronte di fiamma. In funzione delle velocità della ventola 13, parte dei vapori di pirolisi risalgono il reattore al posto di scendere ed uscire da esso come dovrebbero.

Visti i fenomeni di combustione, e la conseguente prevista produzione di acqua di combustione, è necessaria l'installazione di punti di raccolta delle condense lungo tutto l'impianto per evitare che queste possano creare danni alle ventole e formare ostruzioni consolidando le ceneri che circolano all' interno delle tubature.

In Figura 44 è riportato l'andamento delle temperature dell'impianto durante la prova. I problemi maggiori sono legati al malfunzionamento della ventola 15 e gli ingressi di aria.

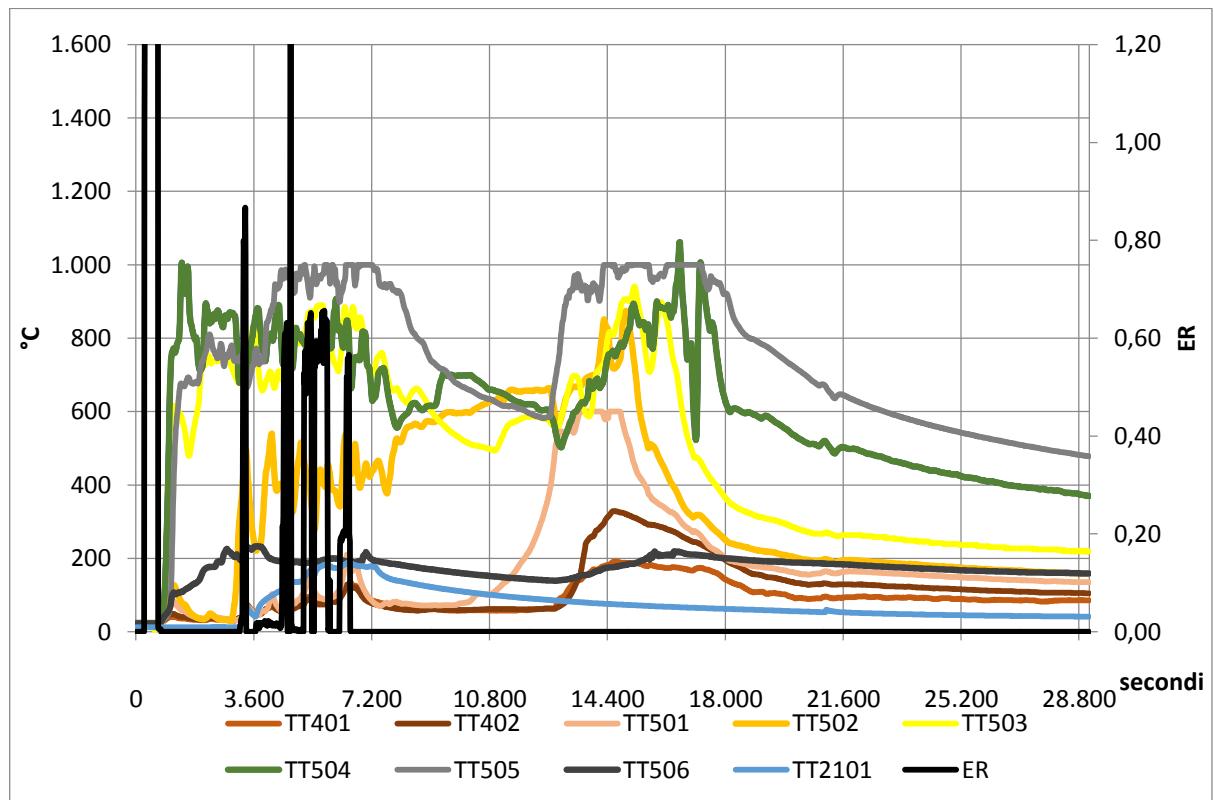


Figura 44: Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 2

Durante la prova è stato campionato del char di gassificazione e sono state condotte analisi gascromatografiche sul gas prodotto, le cui caratterizzazioni sono riportate di seguito.

- Char prova 2

Il campione di char prodotto durante la prova di gassificazione 2 è stato caratterizzato per densità di bulk e reale, grado di vuoti, umidità e ceneri per via gravimetrica e TGA.

- Syngas prova 2

La composizione del gas prodotto è riportata in Figura 45. E possibile osservare che subito dopo l'inizio della prova la quantità di CO₂ aumenti a discapito di quella di ossigeno e rimanga nell'ordine del 10% per Tutta la prova. Nonostante i fenomeni di combustione imputabili a ingressi di aria nel reattore, è possibile osservare come la produzione di syngas raggiunga il suo massimo, pari a circa 19%mol del gas in uscita, attorno al minuto di prova numero 50.

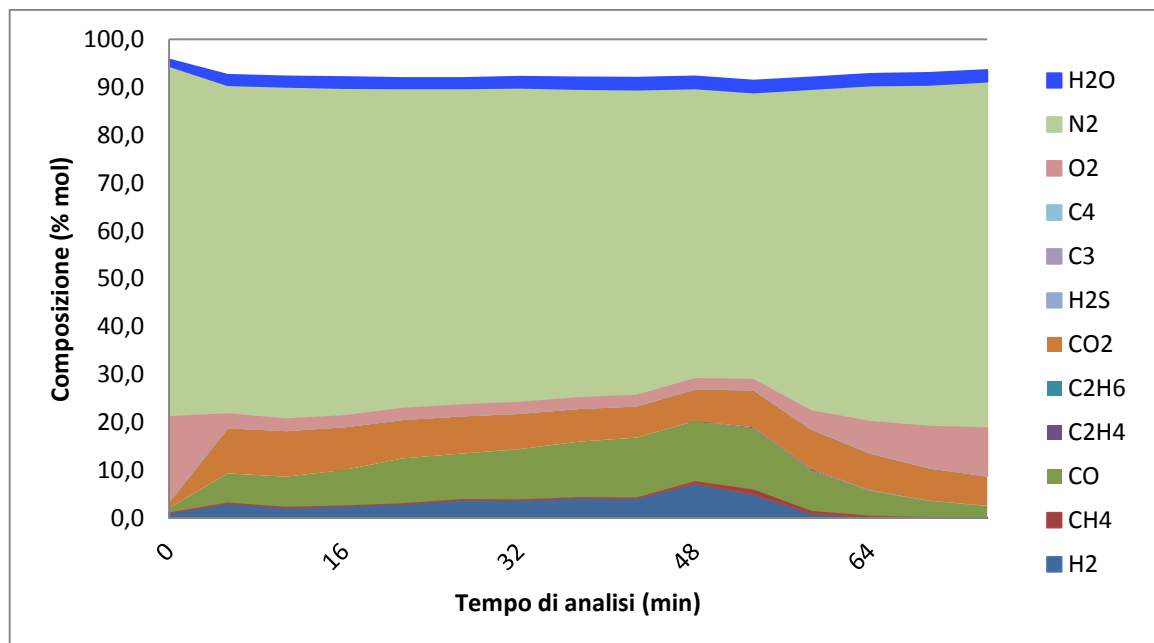


Figura 45: composizione del gas analizzato online durante la Prova 2.

3.3.4. Prova 3

La Prova 3 è stata condotta in data 26/05/2015. Prima di questa sono state apportate modifiche sostanziali: sul reattore è stato installato il cono di riduzione interno, il motoriduttore del raschietto è stato sostituito con uno che garantisce una coppia maggiore e le tenute sono state migliorate installando un giunto flessibile fra lo scarico della tramoggia e l'apertura di ingresso della biomassa. La ventola la 14 è stata ispezionata e il motore è stato sostituito per garantirne una portata adeguata dopo lo spostamento effettuato a seguito della Prova 1. La ventola 15 è stata ispezionata e la scheda di controllo è stata sostituita per ottenere una portata minima più bassa. Il piping è stato modificato per ridurre il moto delle condense al suo interno e sono stati installati due punti di raccolta delle condense. Inoltre, a valle dello scambiatore gas-acqua sono stati installati due filtri per catrami in parallelo.

Durante la Prova 3 il comportamento del nuovo assetto impiantistico è stato più performante: il cono di strizione ha permesso un miglior controllo del fronte di fiamma e una migliore "separazione" dei processi di pirolisi, combustione e riduzione nelle zone preposte. La portata di gas è risultata regolare ma al riscontro con il bruciatore, la produzione del syngas è risultata avviene ad intermittenza. Tale incongruenza è stata probabilmente causata da un fenomeno di ingresso di aria discontinuo, formazioni di ponti o di gorgogliamento di condense nei tubi. Le temperature rilevate sono state mediamente più elevate rispetto a quelle di progetto ed è quindi stato ritenuto necessario abbassare la griglia per migliorare il processo di gassificazione. La ventola 14 ha dato evidenza di perdite. Durante la prova sono stati campionati char e syngas, i risultati delle cui caratterizzazioni sono riportate di seguito.

- Char prova 3

Il campione di char prodotto durante la prova di gassificazione 3 è stato caratterizzato per densità di bulk e reale, grado di vuoti, umidità e ceneri per via gravimetrica e TGA.

- Syngas prova 3

In Figura 46 è riportata la composizione del gas prodotto durante la prova in questione. La registrazione dei dati ha coperto l'intera durata della prova, circa 5h 20 min. E' possibile notare come fino a circa 50min dall' inizio della prova la composizione dei gas coincida con quella della dell'aria. Nell' intervallo 70-110 min è possibile riconoscere un fenomeno di combustione con sviluppo di percentuali di anidride carbonica ed acqua importanti. La produzione del syngas è irregolare in tutta la prova e ha avuto un picco attorno al 291 minuto di conduzione, al quale costituiva circa il 18%mol del gas totale in uscita dal reattore.

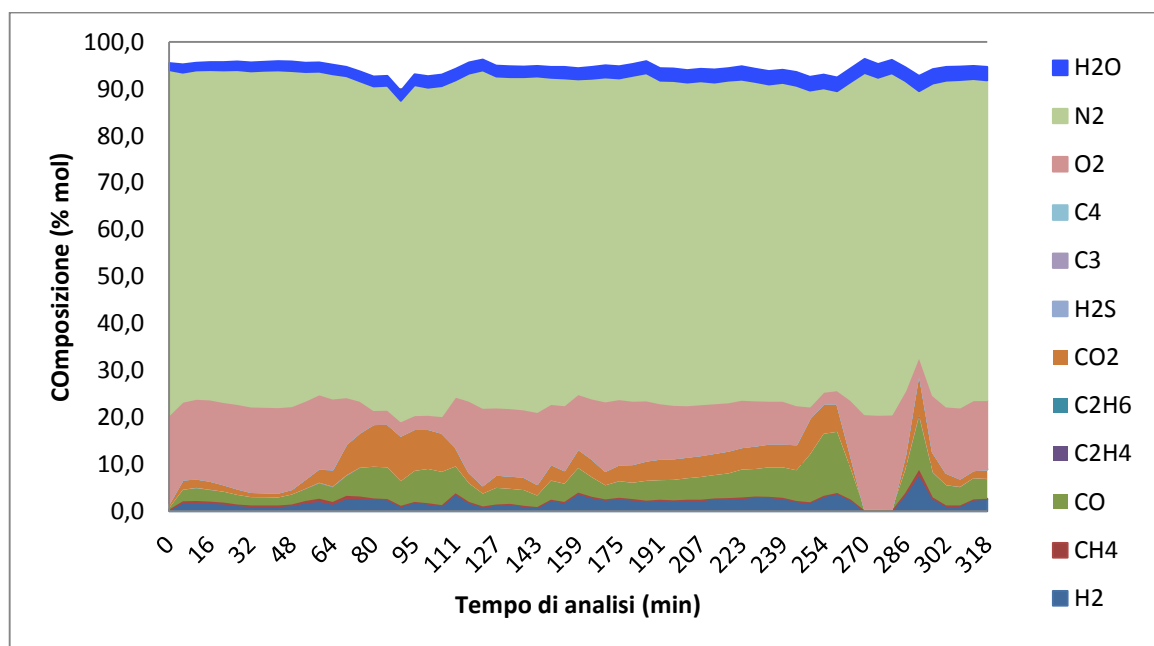


Figura 46: composizione del gas analizzato online durante la Prova 3.

3.3.5. Prova 4

La Prova 4 è stata effettuata in data 28/05/2015. Come è possibile osservare dalla Figura 47, durante la prova le termocoppie a monitoraggio delle temperature interne al reattore hanno registrato valori più alti rispetto alle temperature di progetto. Tale rilevazione è stata prevedibilmente conseguente ad ingressi di aria e difficoltà nello scarico delle ceneri. L'effetto combinato due di questi due fattori ha portato a fenomeni di combustione lungo tutto l'asse del reattore, con conseguente innalzamento delle temperature e produzione di acqua ed anidride carbonica. Una possibile controazione a questo comportamento è abbassare la griglia di scarico al livello minimo possibile ma l'aspetto più critico dell'impianto è indubbiamente il miglioramento delle tenute in

tutto il reattore. Durante la prova sono stati campionati due campioni di char, denominati SC1 E SC2 che sono stati scaricati in due momenti diversi: l' SC1 è stato scaricato subito dopo la prova mentre l' SC2 è stato scaricato la mattina successiva, una volta raffreddatosi il reattore. Oltre ai char sono stati prelevati due campioni di tar e sono state effettuate analisi gas cromatografiche sul gas prodotto.

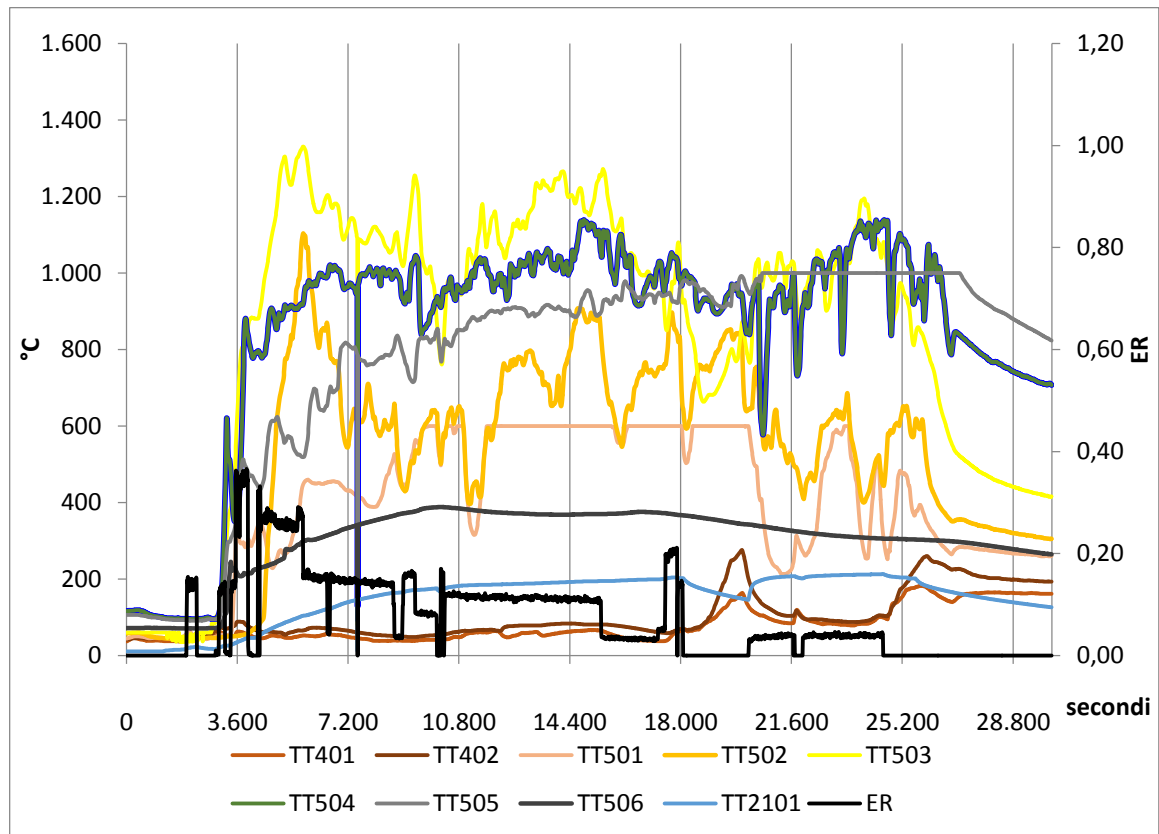


Figura 47: Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 4

- Char prova 4

I due campioni di char prodotti durante la prova di gassificazione 4 sono stati caratterizzati per densità di bulk e reale, grado di vuoti, contenuti di umidità e ceneri per via gravimetrica e TGA.

- Tar prova 4

Durante la prova numero 4 è stato per la prima volta applicato il protocollo di campionamento dei tar. Lo scopo di questi campionamenti, avvenuti entrambi nel punto di prelievo numero 3, a valle del secondo scambiatore di calore, è quello di verificare le tenute del sistema di campionamento, il corretto

funzionamento della pompa e delle termocoppie che lo compongono, oltre al corretto posizionamento dei tubi di campionamento rispetto al flusso di gas. I campioni ottenuti sono stati filtrati e portati a secco ma non è stata riscontrata la presenza di tar da analizzare successivamente. Durante la procedura di prelievo è stato verificato che dal punto vista meccanico l'apparato di campionamento dei tar funziona correttamente ed è stato evidenziato come un intero campionamento richieda complesse dinamiche di preparazione e lunghi tempi. Richiede inoltre il monitoraggio continuo di un operatore venendo quindi a mancare personale dedicato alla conduzione dell'impianto.

- Syngas prova 4

La composizione del gas prodotto durante la prova 4 è riportata in Figura 48. Dal grafico è possibile notare come la produzione di syngas sia discontinua in termini sia quantitativi che qualitativi: dal primo punto di vista si registrano picchi produttivi fino al 30%mol del gas campionato, accompagnati da una riduzione della quantità di aria (O_2 e N_2). Da un punto di vista qualitativo invece, il syngas può essere monitorato valutando il rapporto relativo tra CO , H_2 e CO_2 , i primi due caratteristici prodotti di reazioni di gassificazione, il terzo di reazioni di combustione. Fino al minuto 230, al di là della quantità di syngas riscontrata, la produzione è stata caratterizzata da contenuti di CO e CO_2 comparabili. Oltre questo tempo, il syngas si è mostrato più ricco in CO rispetto alla CO_2 e il contenuto di H_2 , che fino a quel momento si era mantenuto al di sotto della metà della quantità di CO_2 , è arrivato a mostrare valori doppi rispetto ad essa.

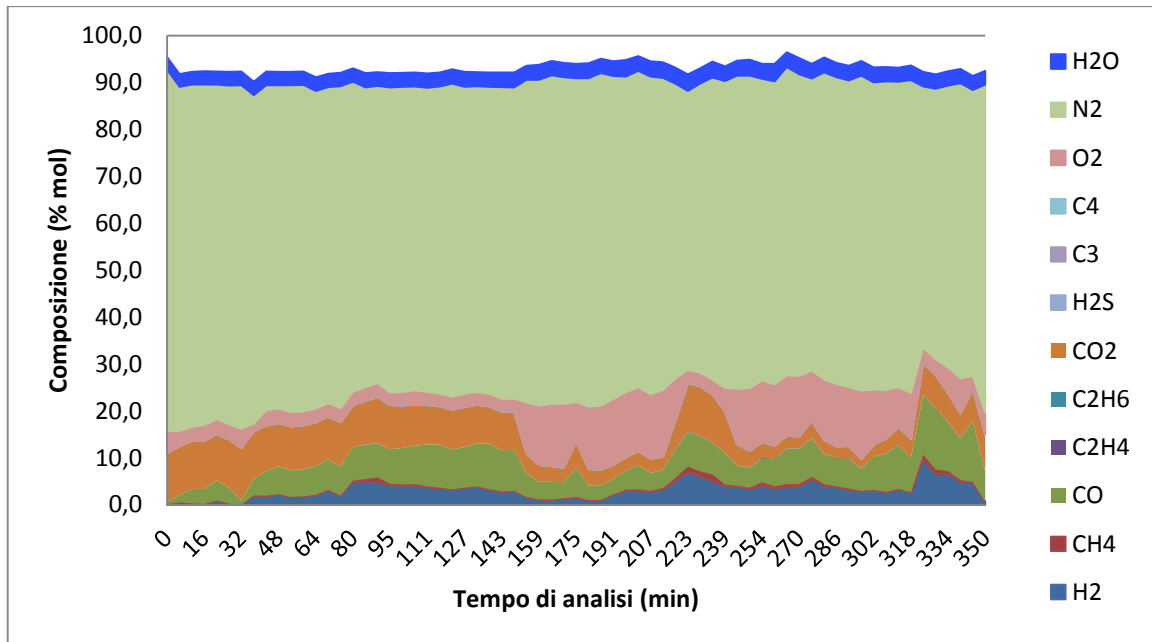


Figura 48: composizione del gas analizzato online durante la Prova 4.

3.3.6. Prova 5

La Prova 5 è stata condotta in data 03/06/2015. A causa della scarsa tenuta dell'essiccatoio, l'accensione della ventola 15 ha causato immediatamente una fuoriuscita di fumo dall'impianto. Per questo motivo, per l'intera durata della prova, protrattasi per una durata totale effettiva di 11,5h delle quali solo 10h solo state registrate, la ventola 15 è sempre rimasta spenta. L'immissione all'interno del reattore di una quantità eccessivamente bassa di agente gassificante limita sia la reazione di gassificazione che quella di combustione nelle zone preposte. Le temperature registrate nel reattore durante le prove sono riportate in Figura 49, dalla quale si può osservare che, nonostante la ventola 15 sia sempre rimasta spenta, le temperature medie registrate dalle termocoppia TT502 sono state sotto al limite minimo mentre tutte le altre temperature sono state oltre al limite massimo di progetto. Questo fenomeno è dovuto all'incontrollabilità del fronte di fiamma che si è esteso in tutto il reattore a causa delle scarse tenute.

La prova ha evidenziato la necessità di intervenire sul miglioramento delle tenute per evitare sia uscite di fumo che ingressi di aria.

Durante la Prova 5 è stato campionato tar e sono state condotte analisi con il GC.

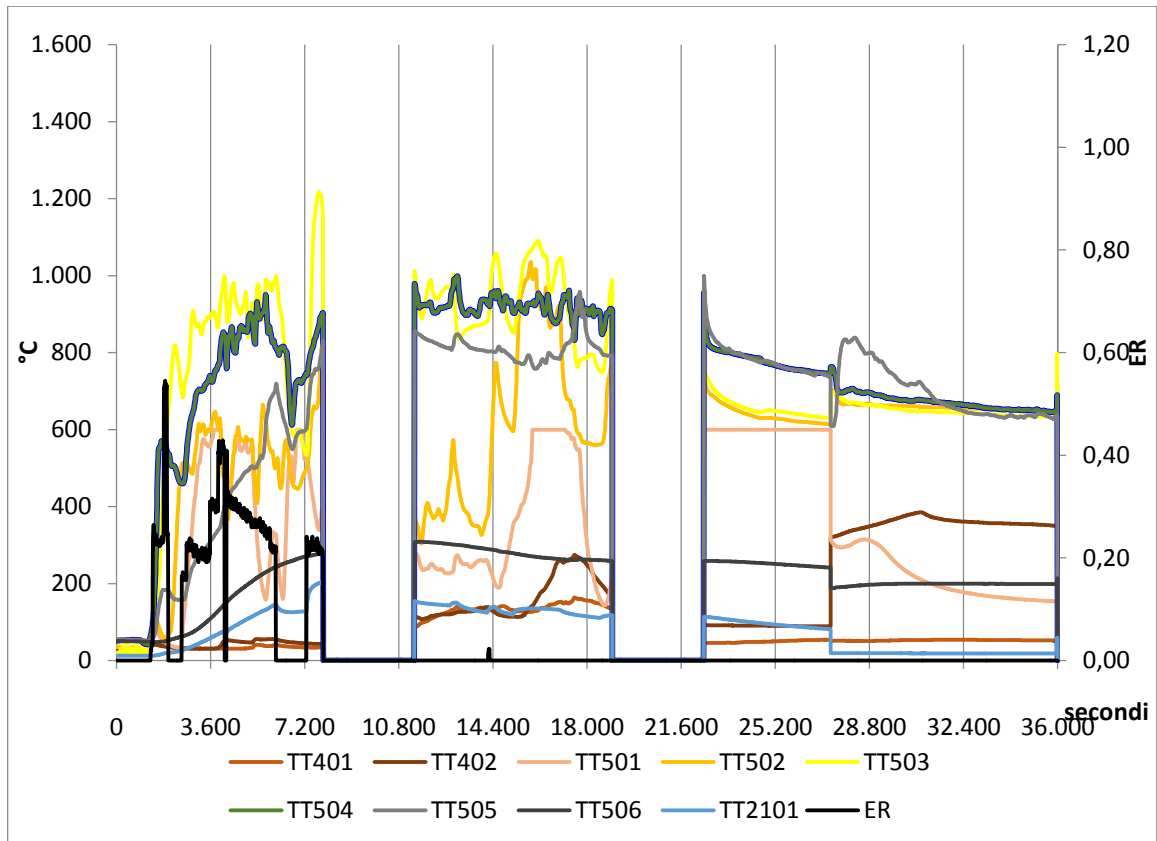


Figura 49: Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 5

- Tar prova 5

Nella giornata è stato effettuato un prelievo di tar dal punto di prelievo 2. Per questo campione, le sei bottiglie dell'apparato di campionamento sono state suddivise in modo tale da formare 4 campioni, filtrati separatamente e preparati per l'analisi GC-MS.

- Syngas prova 5

La composizione del gas prodotto dall'impianto è riportata in Figura 50. La produzione di syngas è molto bassa a conferma di quanto emerso dall'analisi delle temperature rilevate nel reattore mentre il rapporto tra gli ossidi di carbonio suggerisce che all'interno del reattore si siano verificati prevalentemente fenomeni di combustione.

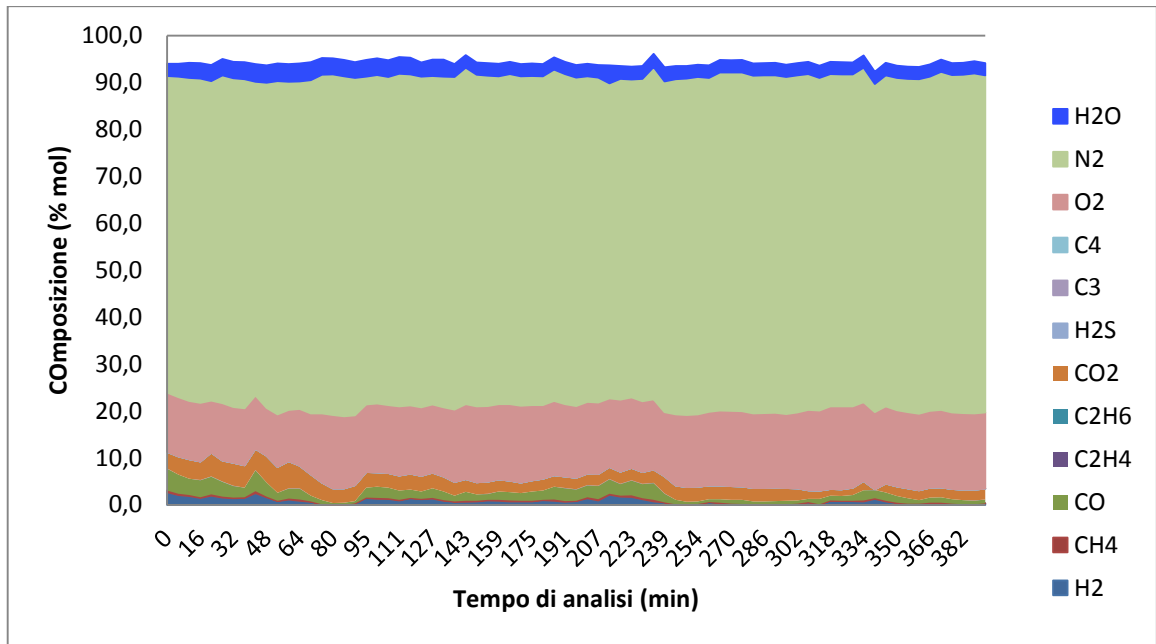


Figura 50: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 5.

3.3.7. Prova 6

La Prova 6 è stata effettuata in data 16/6/2015. Gli obiettivi della prova erano verificare la tenuta dell'essiccatoio, il funzionamento del dispositivo di pesata della biomassa e determinare la frequenza con cui è necessario effettuare la manutenzione di un filtro posto dopo lo scambiatore gas-acqua, non riportato nell'assetto impiantistico descritto poiché successivamente rimosso. Un problema nel software di gestione del pannello di controllo ha causato la mancata registrazione dei dati della prova e non è quindi stato possibile monitorare le temperature e valutare gli indici di prestazione della prova. La valvola di sfioro installata durante l'ultima modifica tecnica non ha dato i risultati attesi e un eccessivo caricamento di biomassa ha provocato esplosioni di gas all'interno del reattore con conseguente danneggiamento del materiale refrattario. Si sono inoltre riscontrate perdite allo scambiatore gas-aria a causa delle quali il syngas campionato al GC è risultato diluito con aria e che hanno reso l'accensione della ventola 15 impossibile pena l'osservazione di sfiati al di sotto dello scambiatore. Cercando di mantenere un rapporto di equivalenza molto basso, la prova ha visto la formazione di un'elevata quantità di catrami che si sono accumulati lungo tutta la tubatura ed, in particolare, nel filtro 12 che si è occluso. Per la breve durata della prova non è stato possibile condurre un

protocollo di campionamento dei tar ma il syngas è stato monitorato online ed i risultati registrati sono riportati sotto.

- Syngas prova 6

Durante la prova, il gas campionato è stato diluito dagli ingressi di aria dello scambiatore di calore gas-acqua. Nel complesso non sono state registrate concentrazioni di syngas superiori al 20%mol. Il rapporto equivalente della prova è stato basso, quindi si è formato syngas ricco di catrami e relativamente ricco in CO e H₂. Le analisi sono stati sospese dopo poco tempo dopo l'avviamento dell'impianto a causa delle condizioni operative. I risultati delle analisi sono riportati in Figura 51.

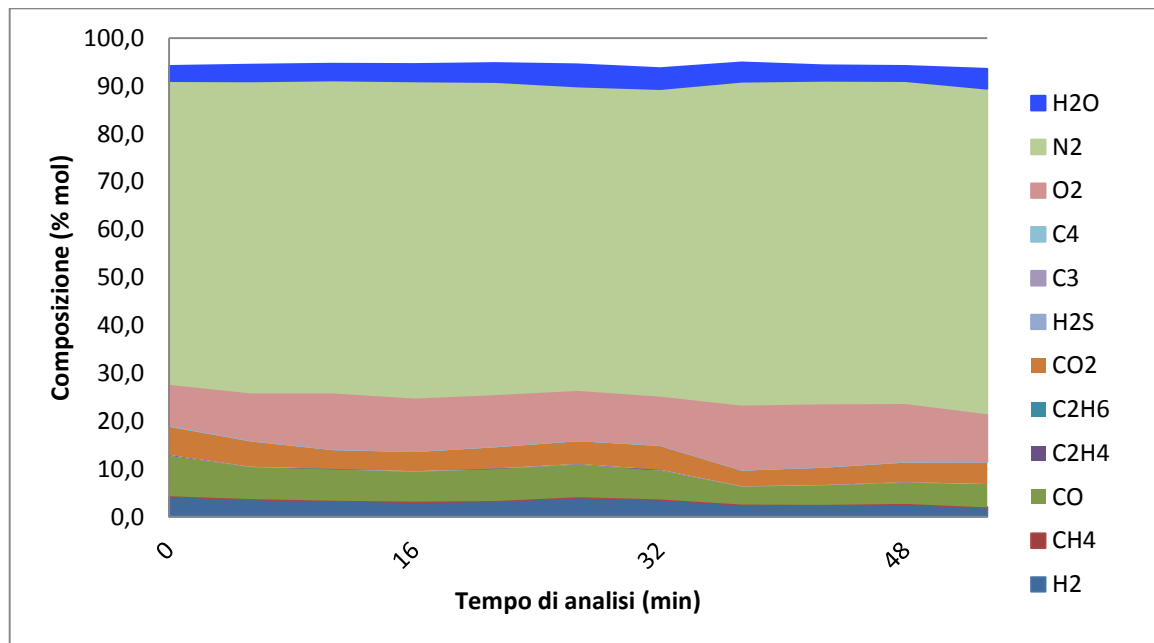


Figura 51: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 6.

3.3.8. Prova 7

La prova 7 è stata effettuata in data 07/07/2015. Si è trattato di una prova "in bianco" allo scopo di verificare la tenuta dell'impianto a seguito delle modifiche eseguite durante dopo la Prova 6

3.3.9. Prova 8

La Prova 8 è stata effettuata in data 09/07/2015. L'obiettivo principale è stato quello di riuscire ad ottenere temperature stabili e vicine ai parametri di progetto durante tutta prova. Per questo motivo si è deciso di condurre la macchina in

batch al posto di effettuare continui carichi di biomassa. Questo obiettivo è stato soddisfatto solo in parte a causa di problemi nel quadro elettrico che hanno causato frequenti interruzioni. La guardia idraulica recentemente installata ha assolto la funzione di sfogare le esplosioni che si verificano nell' essiccatore a seguito del cedimento di ponti di biomassa e il reattore è risultato quindi operare in condizioni di sicurezza.

Una volta che la macchina ha raggiunto una situazione di regime, la temperatura del gas in uscita è stata soddisfacente, con una media di circa 830°C. A causa dello stato di manutenzione della termocoppia TT503 non è stato possibile verificare il rispetto della temperatura di progetto di circa 1000°C in corrispondenza della zona di combustione. Il persistere di problemi del software di registrazione dei dati non rendono disponibile l'andamento delle temperature durante la prova, aspetto che dovrà essere affrontato e risolto in vista delle prove seguenti. I successivi interventi devono essere mirati al miglioramento delle tenute nella parte bassa del reattore.

- Char prova 8

Il campione di char relativo alla Prova 8 è stato caratterizzato per densità di bulk, umidità e ceneri per via gravimetrica, TGA e fluorescenza ai raggi x.

- Tar prova 8

Durante la prova è stato effettuato un prelievo di tar dal punto 2. Il campione è stato filtrato e una volta evaporato il solvente, il campione di tar risultante è stato quantificato.

- Syngas prova 8

Come si può osservare dalla Figura 52, dopo circa 30 minuti dall'avviamento, la produzione di syngas rilevata dallo strumento è risultata altalenante ed accompagnata da fenomeni di combustione, riconoscibili per lo sviluppo di CO₂ e causata da ingressi d'aria.

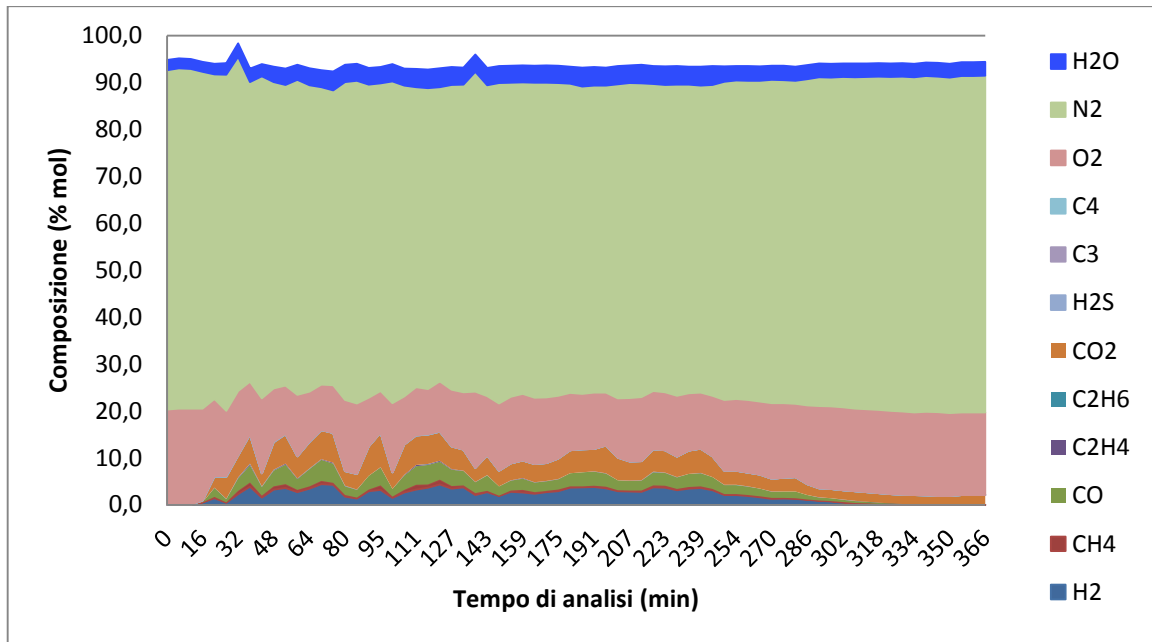


Figura 52: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 8.

3.3.10. Prova 9

La Prova 9 è stata effettuata in data 16/07/2015. Anche in questa prova l'impianto è stato condotto in batch e caricato con 69kg di biomassa, che hanno permesso di condurre la prova per circa 3,5h. Durante la prova le temperature siano state molto altalenanti ma al bruciatore è arrivata una portata di syngas che ha permesso di alimentare la fiamma in maniera continuativa. La difficoltà di mantenere temperature costanti all'interno del reattore è dovuta a problemi di scarico troppo veloce delle ceneri e dalla difficoltà di regolazione delle ventole, a loro volta dovute ad ingressi di aria localizzati soprattutto nella parte bassa del reattore. La valvola a cono montata dopo la Prova 8 ha dimostrato di funzionare correttamente. La registrazione dei dati è stata effettuata con successo. In Figura 53 è sono riportate le temperature nel reattore durante la Prova 9.



Figura 53. Temperature all'interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 9.

- Char prova 9

Il char è stato campionato in tre momenti differenti, dando così luogo a tre distinti campioni riconducibili alla prova in esame: uno è stato scaricato durante la prova, uno al termine e uno è costituito dal carbone rimosso dalla griglia. Alla fase attualmente analizzata della sperimentazione l'impianto presenta ancora perdite tali che il carbone che rimane al suo interno dopo lo spegnimento del reattore può ossidarsi durante il raffreddamento. Per questo motivo è stato scelto di caratterizzare solo il campione scaricato durante la prova. Il campione di char relativo alla Prova 9 è stato caratterizzato per densità di bulk, umidità e ceneri per via gravimetrica, TGA e fluorescenza ai raggi x.

- Tar prova 9

Durante la prova sono stati eseguiti due prelievi di tar dal punto di campionamento 2. A differenza delle analisi precedenti, il contenuto delle bottiglie del TSP è stato unito in un unico campione.

- Syngas prova 9

In Figura 54 sono riportati i risultati dei rilevamenti con il GC on line. La registrazione dei dati del GC è iniziata 48 minuti dopo l'avviamento della macchina. Anche in questo caso la produzione massima di syngas si è fermata

al 18%. La valutazione della prevalenza di fenomeni parzialmente o completamente ossidativi in funzione delle composizioni del syngas è piuttosto equilibrata: CO e CO₂ sono presenti in quantità comparabili e si rileva l'incremento di acqua nel syngas, tuttavia anche il tenore di idrogeno risulta relativamente elevato andando a dimostrazione che, seppur non ottimale, un processo effettivo di gassificazione è avvenuto.

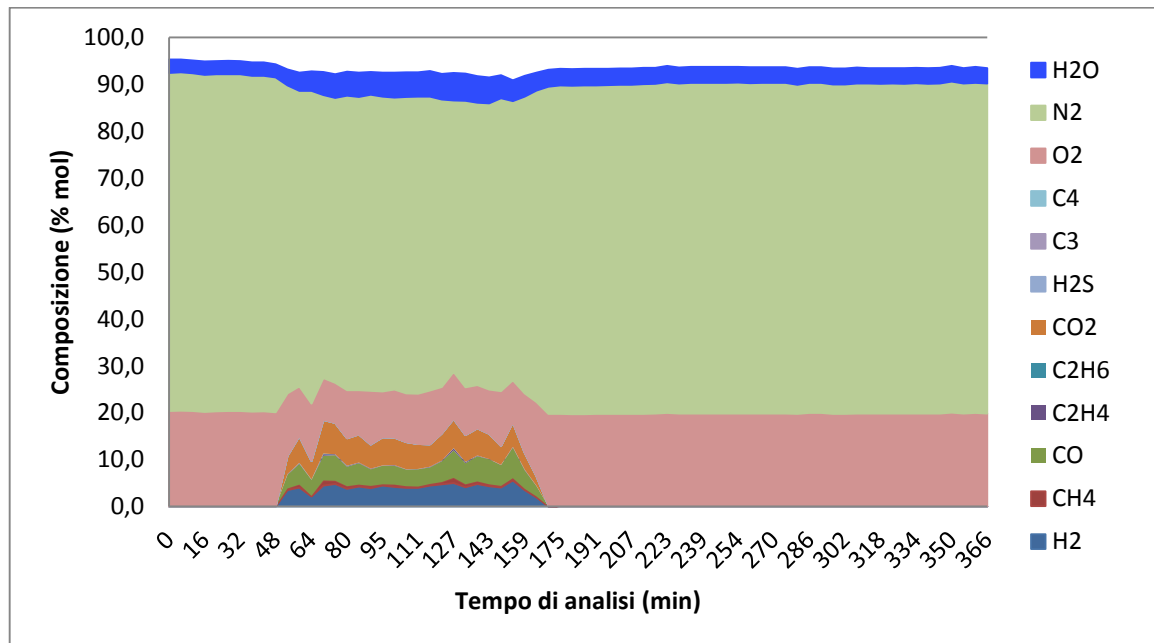


Figura 54: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 9.

3.3.11. Prova 10

La Prova 10 è stata effettuata in data 21/07/2015.

Il reattore è stato caricato per essere utilizzato in modalità batch ma durante la prova sono stati poi eseguiti 4 caricamenti fino a processare una quantità totale di biomassa di 101Kg. Infatti, verificare la possibilità di effettuare carichi in sicurezza costituiva uno degli obiettivi della prova. I problemi legati alla velocità eccessiva di scarico delle ceneri sono stati verificati azionando in raschietto manualmente, il ché ha portato ad una rimozione più regolare del char e ad un miglior controllo delle temperature all'interno del reattore. Durante la prova permangono le difficoltà di misura delle portate di aria e dell'equivalent ratio a causa di trafiletti d'aria nel reattore. Le temperature all'interno del reattore sono riportate in Figura 55.

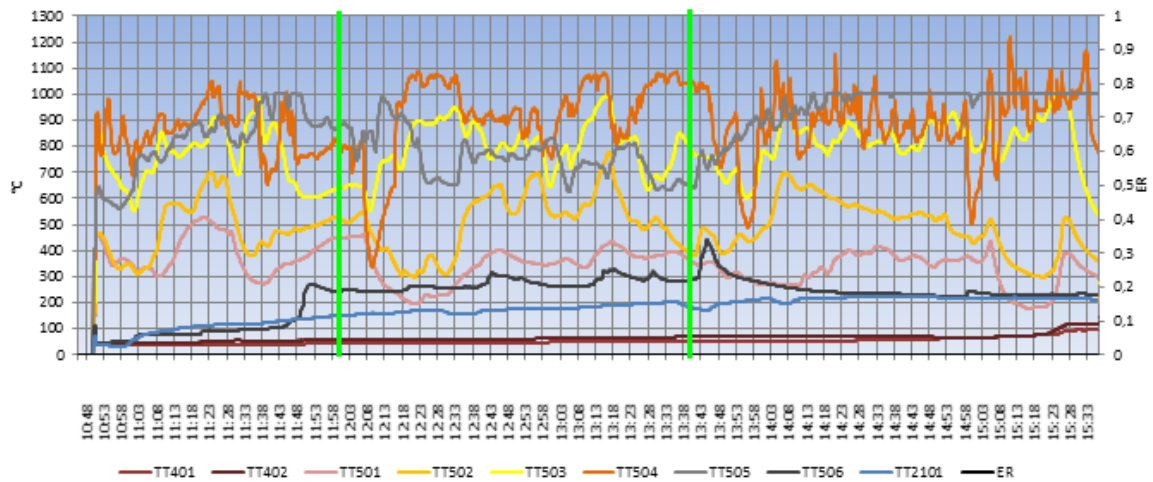


Figura 55. Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 10

- Char prova 10.

Il campione di char relativo alla Prova 10 è stato caratterizzato per densità di bulk, umidità e ceneri per via gravimetrica, analisi TG e fluorescenza ai raggi x.

- Tar prova 10

Durante la prova sono stati condotte due procedure di campionamento dei tar: una dal punto 2 e una dal punto 3. Gli orari di inizio campionamento sono stati rispettivamente le 12.00 e le 13.40 e sono indicati in Figura 55 dalle linee verdi in modo da correlare il momento di prelievo all'andamento della prova in quell'arco temporale. Come per i campioni della Prova 9, il contenuto delle bottiglie del TSP è stato unito in un unico campione. Una preparazione di questo tipo verrà adottata anche per le analisi successive.

- Syngas prova 10

La fiamma del bruciatore è rimasta accesa per tutta la durata della prova ma la composizione del gas rivelata con il GC online mostra un'alta percentuale di azoto (circa il 70%) che non permetterebbe al gas di bruciare, com'è possibile osservare in Figura 56. Si ipotizza quindi che un tratto compreso tra la condotta principale del syngas e le colonne cromatografiche si sia occluso a causa del deposito di tar forzando quindi l'aspirazione di aria ambiente. Per questo motivo le misurazioni non sono considerate significative e si pianifica un intervento di manutenzione del tubo di collegamento e del filtro e delle colonne stesse.

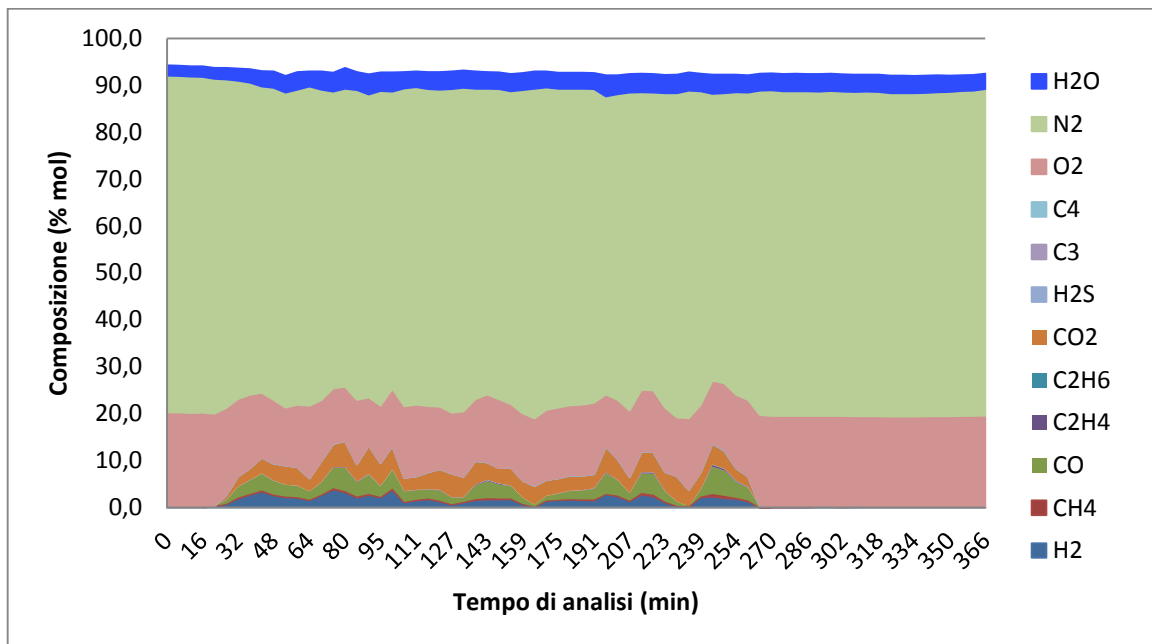


Figura 56: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 10.

3.3.12. Prova 11

La Prova 11 è stata effettuata in data 23/07/2015. La prova aveva l'obiettivo principale di determinare correttamente le portate dell'impianto per poter calcolare l'equivalenze ratio e di verificare l'efficacia delle modifiche apportate al software di registrazione dei dati. Il comportamento della macchina in questo assetto risulta ulteriormente migliorato in termini di controllo delle temperature perché si è riusciti a determinare quale sia la frequenza giusta delle ventole 13 e 15. Tuttavia, pur avendo ridotto la variazione, non è stato possibile raggiungere la stabilità desiderata delle temperature. Questo significa che all'interno del reattore si verifica un movimento del fronte di fiamma a sua volta imputabile ad ingressi di aria nel reattore in zone differenti da quella di combustione. Le temperature dell'impianto sono riportate in Figura 57



Figura 57. Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 11.

- Char prova 11

Il campione di char relativo alla Prova 11 è stato caratterizzato per densità di bulk, umidità e ceneri per via gravimetrica e analisi TG.

- Tar prova 11

Analogamente alla Prova 10, sono stati eseguiti due prelievi del tar nei punti 2 e 3. Gli orari di inizio campionamento sono stati rispettivamente le 12.12 e 14.25 e sono segnalati in Figura 57 da linee verdi.

- Syngas prova11

In Figura 58 è possibile notare una discontinuità anomala nel rilevamento della composizione del gas. Tra l'inizio della produzione di syngas (minuto 16 circa) e il minuto 159 di prova, il GC rilevava un gas costituito per il 90% circa di aria e un 10%mol di syngas. Oltre il minuto 159 lo strumento rileva solo la presenza di aria. Durante la prova è quindi stato interrotto il campionamento del gas ed è stato effettuato un intervento di pulizia del filtro che è risultato essere effettivamente occluso dalla formazione di un deposito catramoso. Dopo la pulizia, è possibile vedere come la quantità di syngas superi il 30%mol.

In queste analisi si rileva per la prima volta la presenza di metano nel syngas, sintomo che un effettivo processo di gassificazione sta avvenendo.

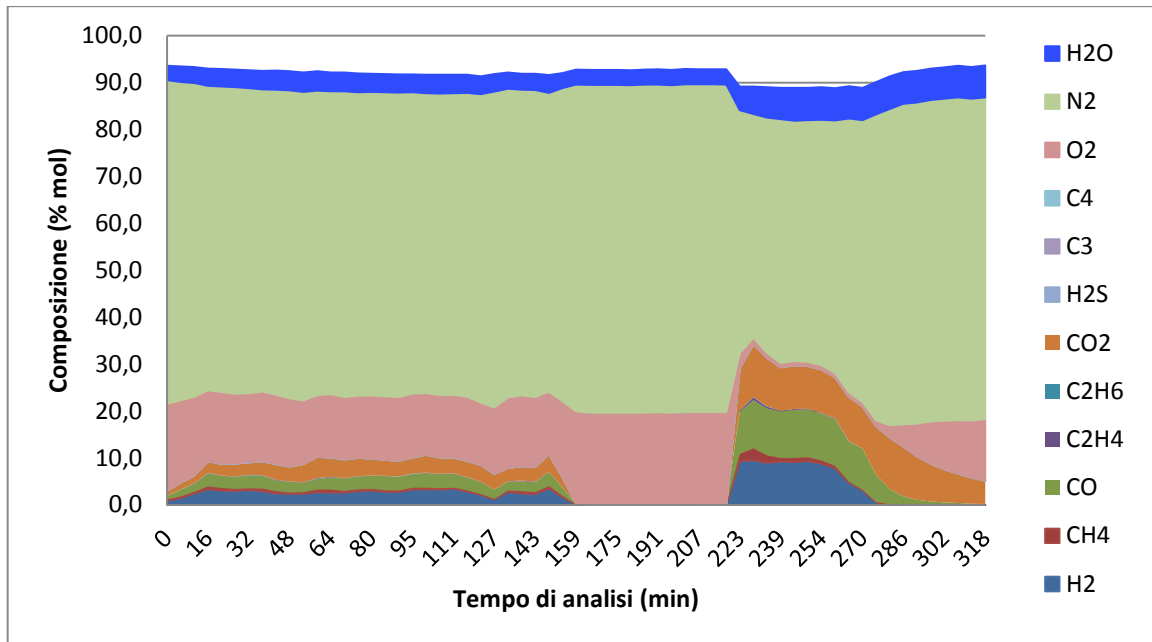


Figura 58: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 11.

3.3.13. Prova 12

La Prova 12 è stata effettuata in data 10/11/2015 allo scopo di verificare le tenute dell'impianto a seguito dell'installazione del sistema di abbattimento dei tar e delle migliorie volte a limitare gli ingressi d'aria lungo tutto il complesso impiantistico.

3.3.14. Prova 13

La Prova 13 è stata condotta in data 11/11/2015. Gli obiettivi della prova sono stati tutti realizzati: la valvola a cono garantisce ora una buona tenuta dell'aria anche se è previsto la sua ulteriore modifica per regolarne meglio il centraggio; la griglia scarica la giusta quantità di char in modo regolare durante tutta la prova; le tenute sono molto migliori anche se il reattore presenta ancora qualche perdita e il contenitore del catalizzatore non presenta problemi dal punto di vista della circolazione dei gas. Da progetto, ci si aspetta che la temperatura del gas di uscita, di almeno 850°C, riscaldi il letto di carbone ad una temperatura tale da permettere la decomposizione dei tar. Durante la prova questo non si è verificato perché il reattore ha impiegato più tempo del previsto per entrare a regime e molto altro è risultato necessario per il riscaldamento del letto carbonioso. A sperimentazione conclusa, l'obiettivo è di utilizzare l'impianto in modo continuo con periodi di produzione della durata di mesi per cui il tempo di raggiungimento del regime produttivo sarà influente ma alla fase attuale è necessario sfruttare

il calore del letto di carbone il meglio possibile. Per questo motivo, le prove successive a questa verranno condotte in due giorni successivi in modo da limitare la dispersione del calore accumulato dal letto carbonioso. L'obiettivo delle prove successive è quello di tenere acceso l'impianto in condizioni stabili per un tempo crescente.

La temperatura della TT2601 è un ottimo indicatore della produzione di gas perché si trova subito sopra al bruciatore. Se non viene prodotto gas, la temperatura segnata è data dalla combustione del gas della fiamma pilota ed è di circa 60°C. Se il gas contiene una quantità di syngas sufficiente a sostenere la fiamma, la temperatura si alza ed arriva rapidamente a fondo scala della termocoppia che, in questa prova, è di 400°C ma che è stata modificata dalle prove successive. In Figura 59 e 60 sono riportate le temperature dell'impianto a valle del reattore. Come visibile, le temperature della termocoppia TT2601 sono a fondo scala durante le ultime 3 ore di prova.

Da questa prova, che ha avuto risultati significativamente migliori dal punto di viste delle tenute, si inizia a considerare un parametro di valutazione importante, il Carico sul Letto di Fusione (CLF). Questa grandezza è definita come il volume di gas che attraversa il letto del reattore per unità di superficie in un certo tempo, quindi è espressa in m/s. Il CLF è valutato in corrispondenza della strizione dell'impianto e viene considerato solo da questa prova in avanti perché nelle precedenti le massicce infiltrazioni di aria non ne permettevano la corretta quantificazione. Rispetto al progetto (0,50-0,97 m/s), il CLF per questa prova è risultato di molto superiore, con un valore medio di 2,51 m/s. Questa grandezza è correlata al tempo di permanenza del syngas all'interno del reattore, quindi alla capacità dello stesso di fare avvenire la reazione di gassificazione ed abbattere i tar. Un modo per ridurre il suo valore è quello di aumentare la sezione della gola di strizione. Da questa necessità nasce l'utilizzo di un cono di strizione facilmente sostituibile che permette di variare il comportamento fluidodinamico del reattore.

Il miglioramento delle tenute, per la prima volta, permette un calcolo accurato dell'ER. Per questa prova si ha un valore medio di 0,51, risultato ancora fuori specifica visto che il range di progetto dovrebbe essere di 0,20-0,46 ma che

costituisce comunque un miglioramento significativo rispetto alla prove precedenti.

Viste le sostanziali modifiche dell'impianto effettuate, durante la prova non state condotte analisi GC per evitare di intasare il filtro o il tubo di prelievo dello strumento come successo durante la Prova 11.

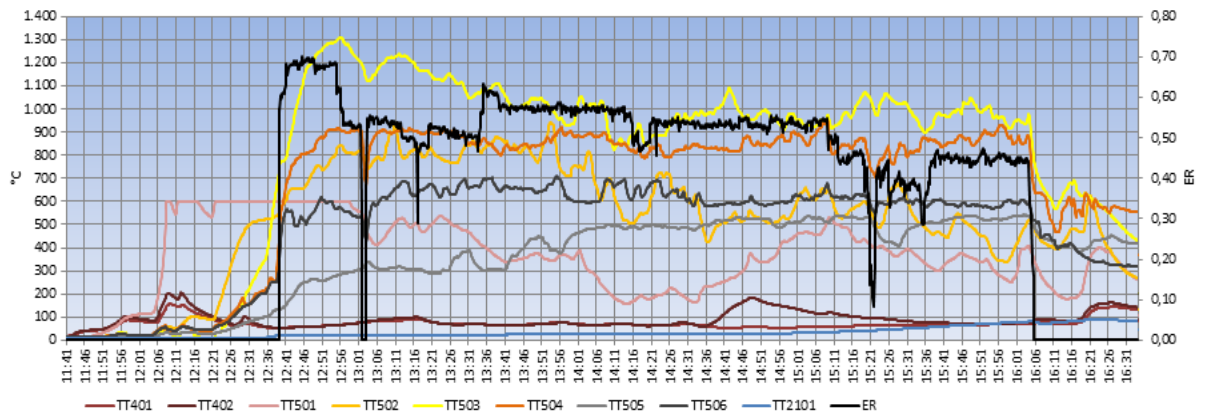


Figura 59. Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 13.

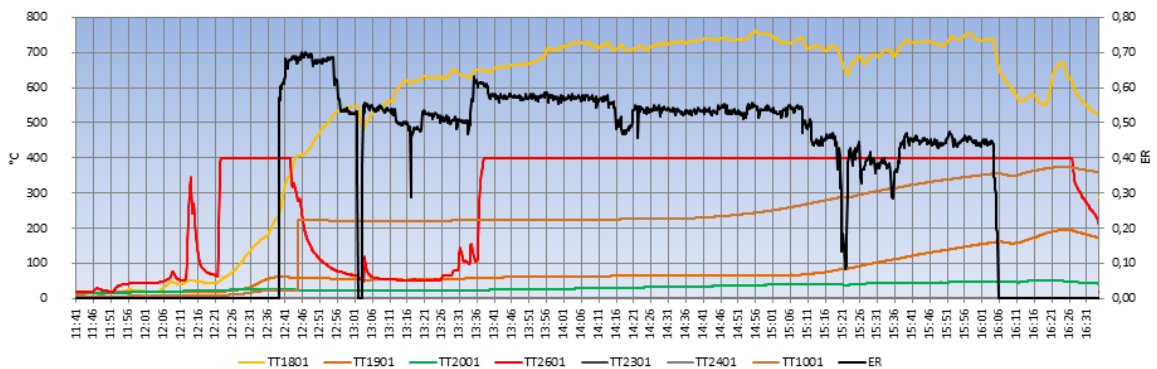


Figura 60. Temperature all' interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la Prova 13.

- Tar prova 13

Durante la prova è stato prelevato un campione di tar dal punto 3, sul quale è stata eseguita la determinazione gravimetrica di pulviscolo e tar.

3.3.15. Prova 14

La Prova 14 è stata effettuata in data 16/11/2015. Gli obiettivi della prova sono la conduzione dell'impianto in condizioni stabili e la realizzazione di un prelievo TSP (Tar sampling Protocol). Nessuno degli obiettivi è stato realizzato perché

durante la prova tutti i parametri dell'impianto non sono stati nel range richiesto dalle specifiche di progetto.

Le pressioni, in genere variabili da -3 ai -5 mbar all' interno del reattore, –hanno raggiunto il valore minimo di 25 mbar. Pur essendo un dato ampiamente al di fuori dei parametri operativi, costituisce una buona indicazione sulle prestazioni di tenuta che l'impianto ha raggiunto e hanno richiesto il loro perfezionamento già a partire dalla prima prova.

La prova è stata contraddistinta dalla formazione di ponti che causano anomalie sul profilo termico del reattore. La formazione di ponti impedisce infatti il flusso della biomassa alla sezione più stretta del reattore e, quando si verificano, è necessario fermare la ventola 15 per evitare che la biomassa sottostante bruci completamente. Poiché il sistema di movimentazione della biomassa è stato rimosso quando è stata applicata la valvola a cono, la sezione di essiccaamento deve essere percossa dall'esterno per sbloccare il ponte e la macchina può essere rimessa in regime.

Un altro problema verificatosi durante la prova è stata la caduta della parte interna della valvola a cono, che è stata riavvitata ma ha causato un ulteriore fermo della ventola 15. In Figure 61 e 62 è possibile osservare un'anomalia di tutte le temperature a seguito di questo evento, verificatosi alle ore 11.10 e segnalato sul grafico dalla linea viola.

Anche in questa prova il CLF ha un valore molto alto nonostante i fermi della ventola 15, con una media di 1,76 m/s.

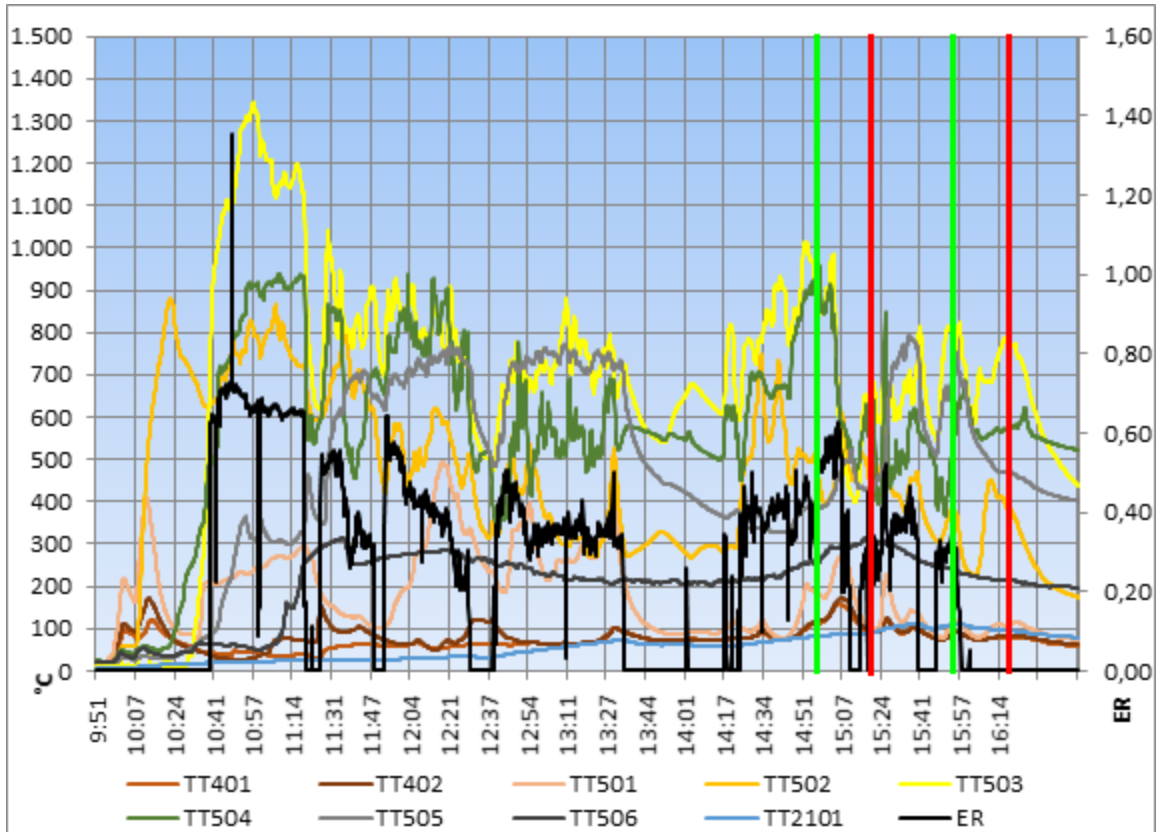


Figura 61. Temperature all'interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 14.

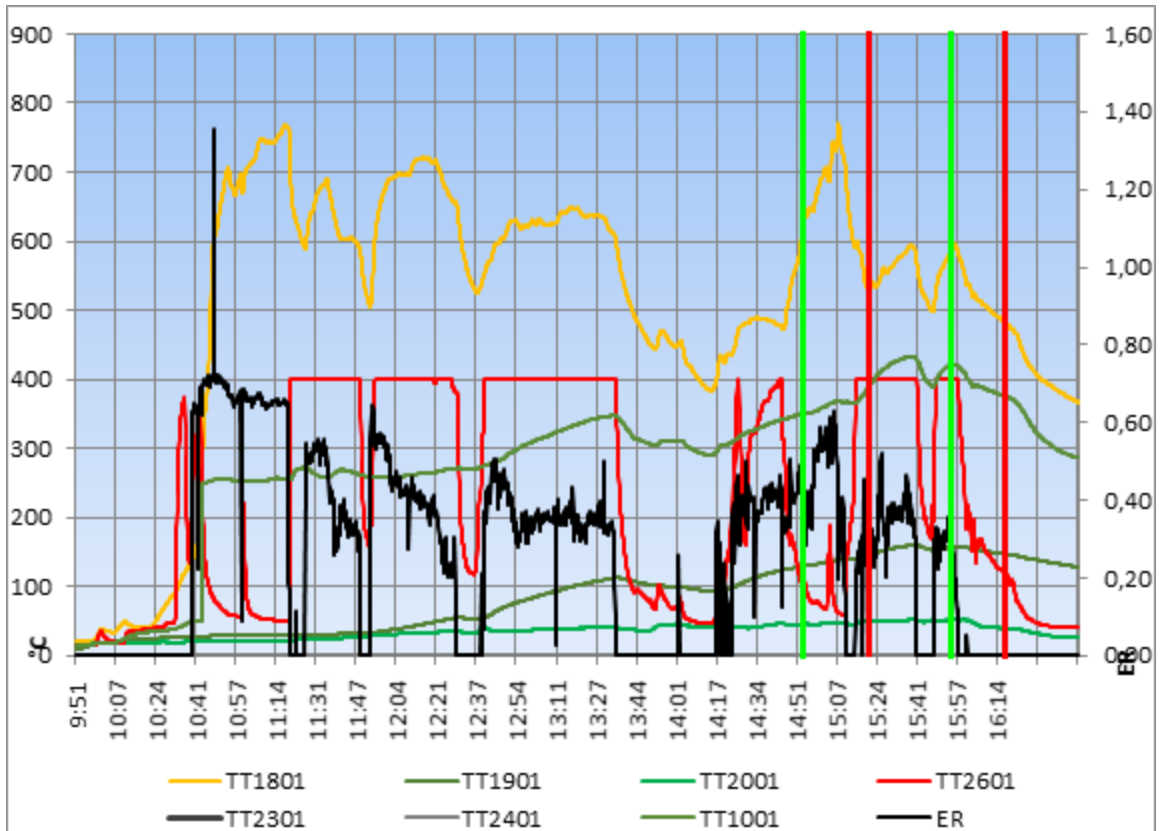


Figura 62. Temperature all'interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la prova 14.

- Tar prova 14

Per la prima volta dall' inizio della sperimentazione, durante la prova sono stati effettuati due prelievi dal punto di campionamento 1. Si è notato che il tempo di campionamento da questo punto è molto inferiore rispetto a quello degli altri, circa la metà. Il tempo di campionamento può essere un'indicazione della qualità del prelievo perché se è eccessivamente lungo può indicare un'occlusione della sonda di prelievo. Da questa prova il protocollo viene modificato inserendo la registrazione degli orari di inizio e di fine campionamento in modo da avere indicazioni più precise circa la rappresentatività del campionamento. Questi tempi saranno indicati nei grafici riportanti le temperature del reattore e dell'impianto da linee verdi (inizio) e rosse (fine). L'intervallo dei prelievi della Prova 14 è stato rispettivamente 14.56-15.20 e 15.53-16.18.

- Syngas prova 14

A differenza delle prove precedenti, il GC è stato attivato solamente durante certi intervalli di conduzione della prova. Per questo motivo, da queste prove in poi, la composizione di gas analizzato con i GC sarà in funzione dell'orario, come mostrato in Figura 63. Nell'arco di tempo in cui non si sono verificati ponti, l'impianto ha prodotto syngas fino a raggiungere il 38%mol del gas campionato. L'assenza di ossigeno in questo arco di tempo è indice dell'assenza di trafilamenti di aria e anche la composizione del syngas prodotto è caratteristica di un buon processo di gassificazione.

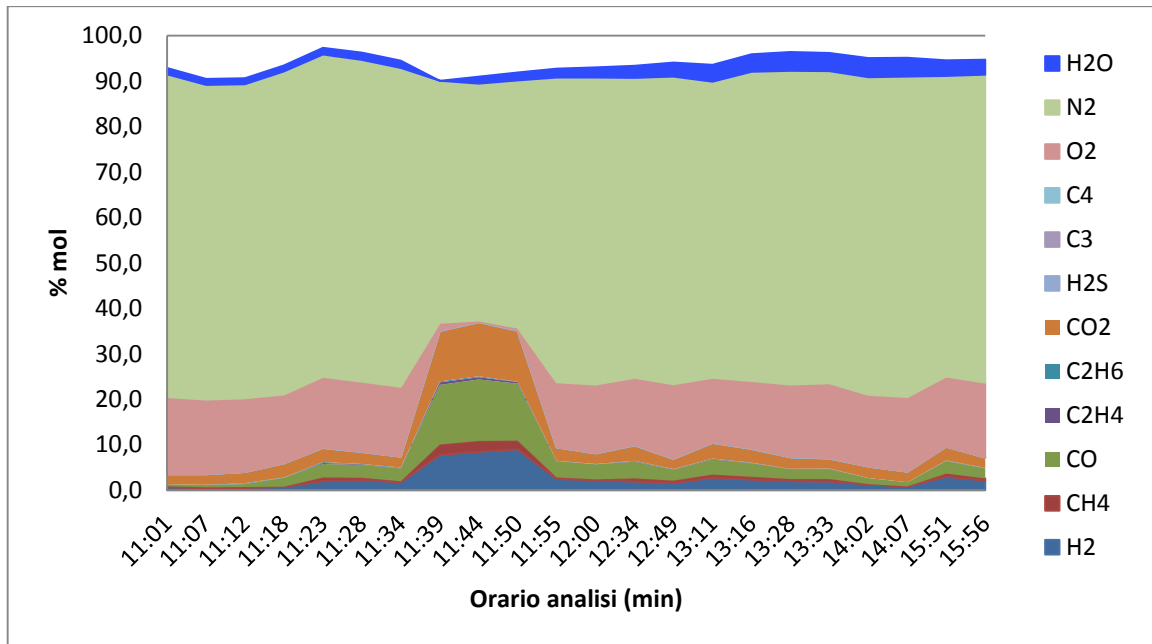


Figura 63: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 14.

3.3.16. Prova 15

La Prova 15 è stata effettuata in data 17/11/2015. Gli obiettivi della prova sono stati parzialmente realizzati. è stato fatto un TSP dal punto di prelievo 1 subito a valle del reattore. Questo tipo di prelievo è ostico a causa dell'alta temperatura dei gas campionati e dalla pericolosità intrinseca del prelievo, durante il campionamento si può verificare l'ingresso di aria nel reattore nel quale circola gas infiammabile al di sopra della sua temperatura di autoignizione. L'accensione del reattore è stata molto semplice in quanto è stato sufficiente accendere le ventole 13 e 15, senza inserire inneschi dall'esterno, fattore molto positivo. Durante la prova, però si sono verificati numerosi ponti a causa della rottura dell'indicatore di livello LL401 che ha causato un riempimento eccessivo del reattore con un conseguente compattamento della biomassa e la formazione di un ponte molto compatto che è stato rimosso solo a fine prova. Tali formazioni portano all'abbassamento del fronte di fiamma, con un aumento delle temperature nelle zone più basse del reattore perché l'agente gassificante, invece di bruciare biomassa per fornire il calore necessario alla zona di pirolisi, brucia il char nella zona di combustione e riduzione.

Anche in questa prova il CLF risulta elevato con un valore medio di 1,76 m/s.

A causa dei periodi di fermo della ventola 15 per lo smaltimento dei ponti di biomassa, l'equivalent ratio si è mantenuto al di sotto delle le specifiche di progetto, con un valore medio di 0,17. E' però necessario considerare che questo valore è falsato dai trafileamenti d'aria che persistono. Inoltre, negli intervalli di tempo nei quali la ventola 15 è stata accesa, il valore di equivalent ratio è stato eccessivo.

Nonostante il valore medio sia di 0,17, cioè inferiore alla specifica di progetto a causa del fatto che la ventola 15 è rimasta a lungo spenta per lo smaltimento dei ponti, quando è stata accesa il valore dell'ER è eccessivo e falsato da ingressi di aria.

Com'è possibile osservare dalle Figure 64 e 65, durante la prova la temperatura media del gas in uscita dal reattore è stata di 750°C, la temperatura in testa all'abbattitore di tar è superiore ai 300° e la temperatura di pelle del contenitore del carbone a fine prova è di 450°C. Questi risultati sono molto positivi poiché costituiscono un avvicinamento notevole alle condizioni necessarie all'abbattimento dei tar.

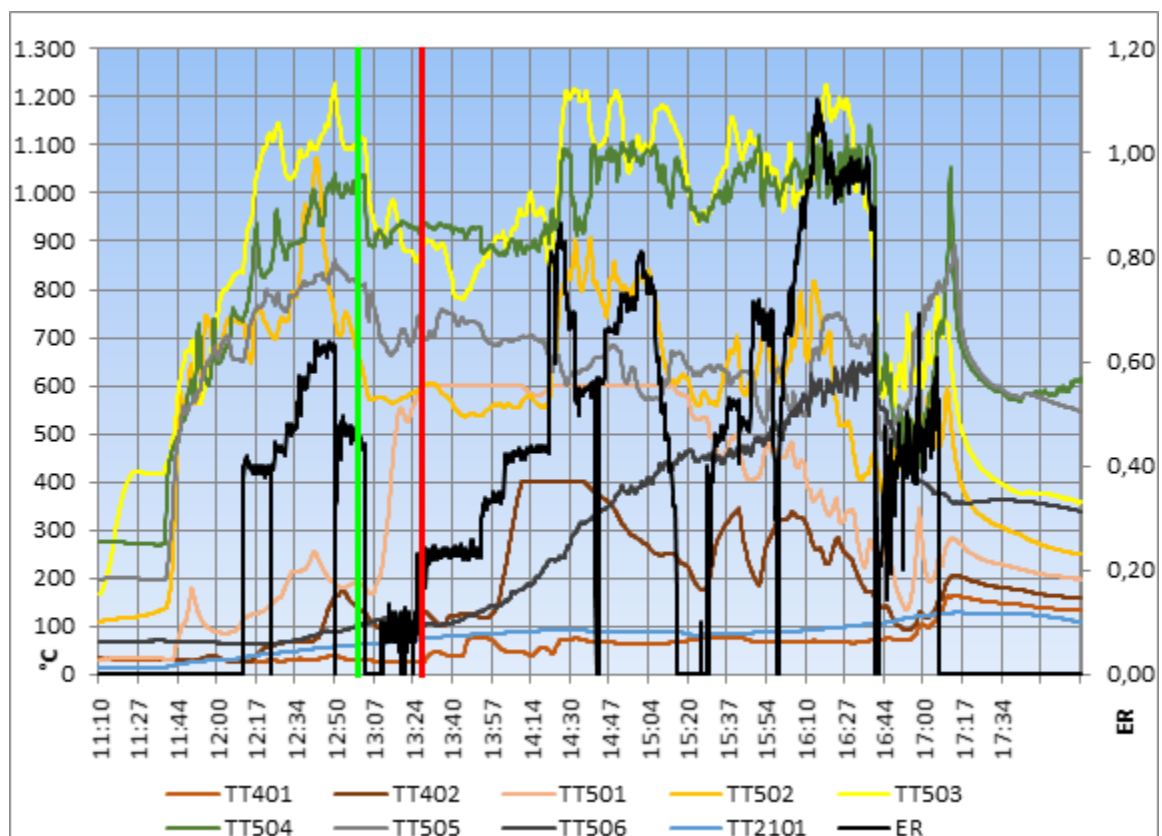


Figura 64. Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 15.

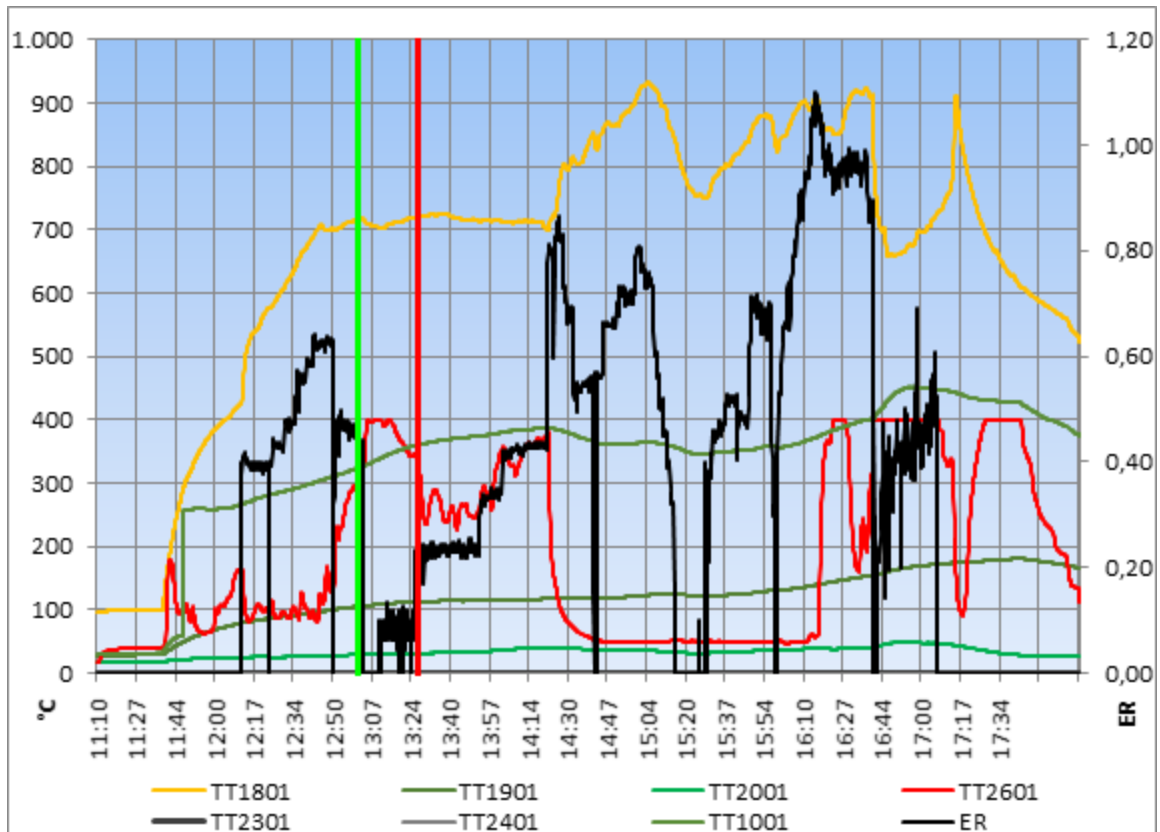


Figura 65. Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 15.

- Tar prova 15

Durante la prova è stato prelevato un campione di tar dal punto 1. L'orario di inizio del prelievo è stato alle 13.01 ed è terminato alle 13.27, come indicato in Figure 64 e 65.

- Syngas prova 15

La caduta del ponte di biomassa è accompagnata da un generale miglioramento dai parametri di conduzione nell'impianto e, pur avendo influenza sulla produzione del syngas, non sono state raggiunte le soddisfacenti performance della prova precedente, come osservabile in Figura 66. Anche dopo il ripristino della valvola a cono il syngas risulta diluito da una percentuale di aria ben superiore al 90%.

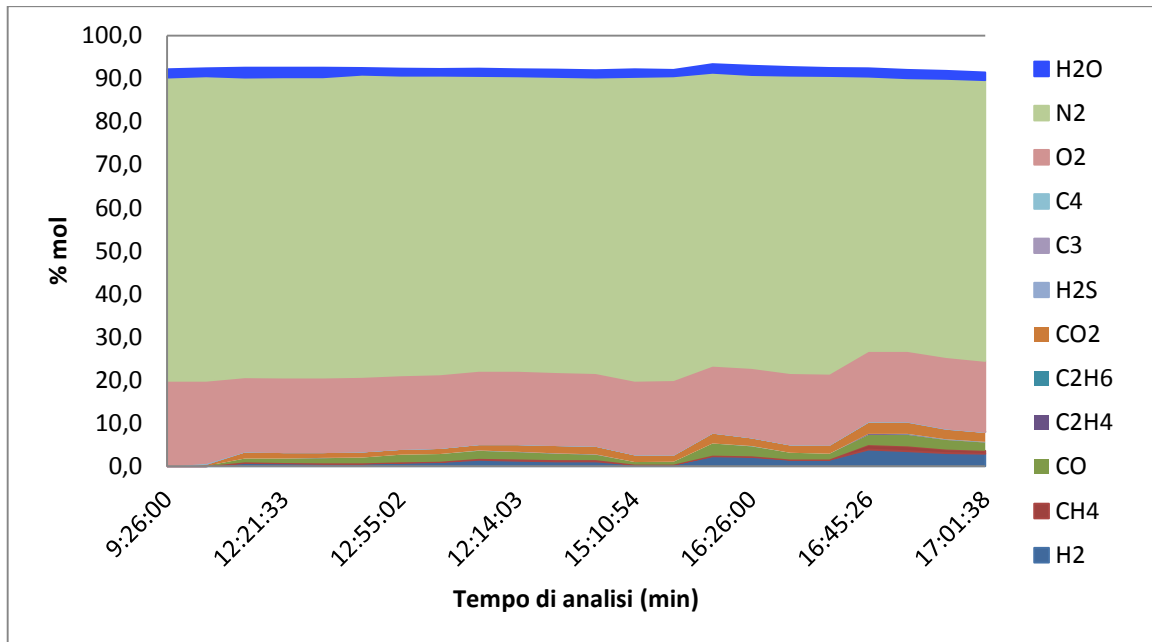


Figura 66: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 15.

3.3.17. Prova 16

La Prova 16 è stata effettuata in data 19/11/2015. Gli obiettivi della prova sono stati la conduzione regolare dell'impianto e la produzione di gas di buona qualità. Il primo è stato realizzato, infatti durante la prova non ci sono state formazione di ponti, interruzioni nel funzionamento delle ventole, bloccaggi del sistema di scarico e la produzione di gas è stata continua durante tutta la prova. Come è possibile osservare dalle Figure 67 e 68, questi fenomeni sono probabilmente imputabili ad una temperatura bassa nella zona di combustione, che ha avuto un valore medio di circa 790°C ovvero quasi 200°C sotto specifica. Non è stato del tutto compresa la causa di questa condizione, soprattutto tenendo in considerazione che l'equivalent ratio, molto alto rispetto alle specifiche di progetto (0,56 contro 0,25) avrebbe dovuto favorire le reazioni di combustione con conseguente innalzamento delle temperature. Anche il CLF è risultato molto alto, con un valore medio di 2,02m/s contro il valore massimo di 0,97m/s previsti da progetto. La temperatura della TT2601, escluso un breve tratto temporale, è stata fuori scala per tutta la prova, ciò significa che per circa 4,5h il gas prodotto ha avuto caratteristiche sufficienti ad sostenere la fiamma.

La temperatura bassa dei gas in uscita dall'impianto non ha permesso il raggiungimento della temperatura di lavoro del sistema di abbattimento dei tar.

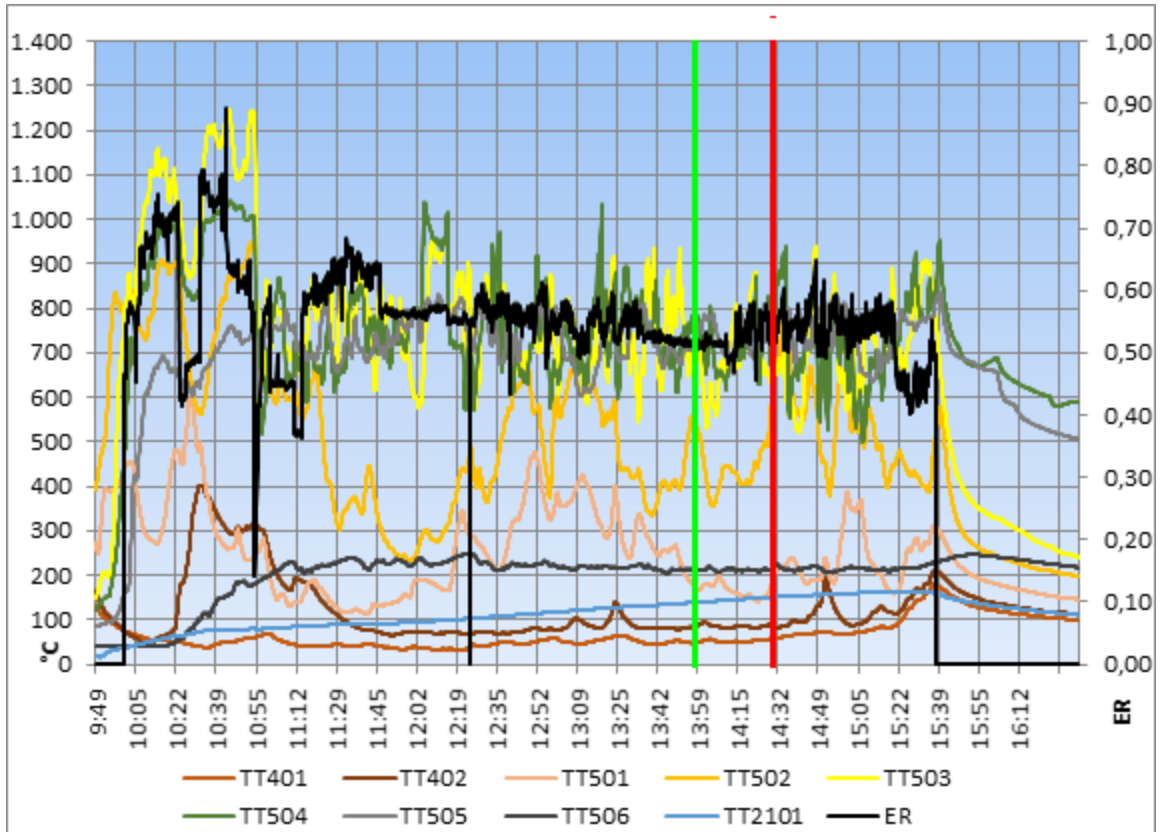


Figura 67. Temperature all'interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 16

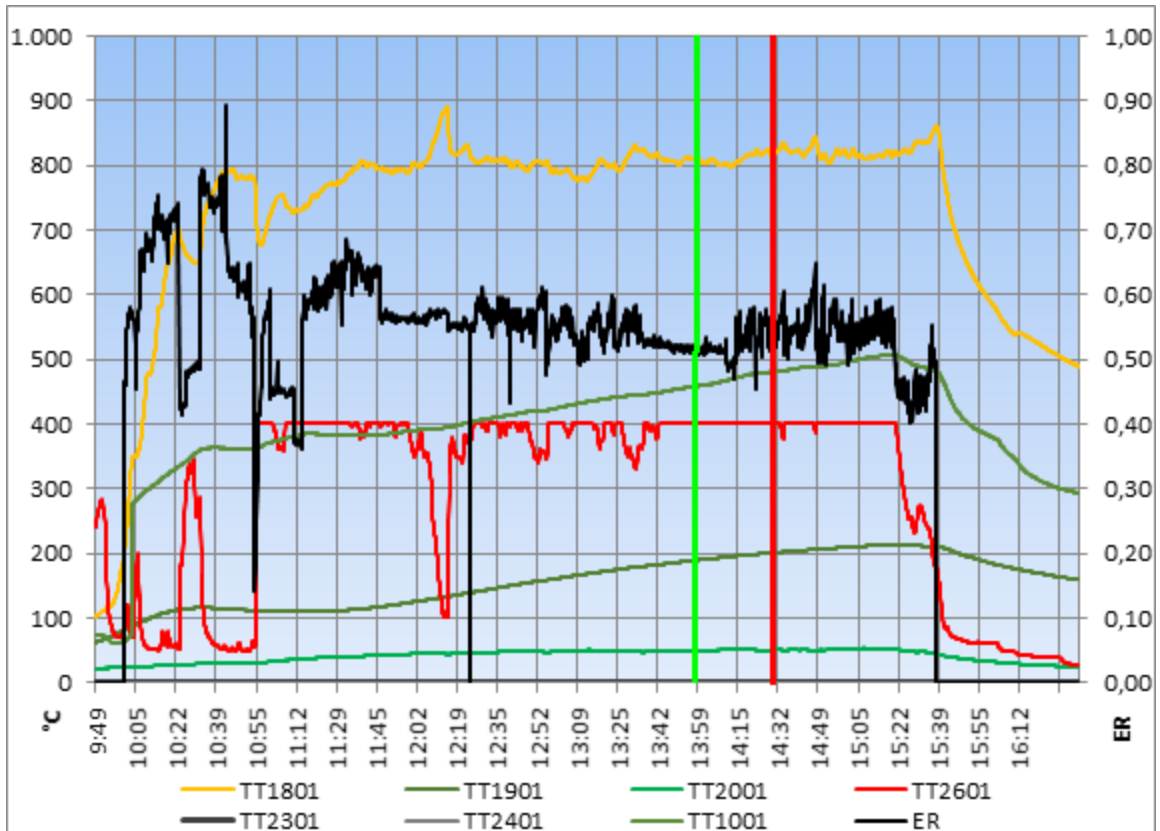


Figura 68. Temperature all'interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la Prova 16

- Tar prova 16

Durante la prova sono stati effettuati due prelievi ma il primo, sul punto 1, non è stato concluso a causa del repentino intasamento della sonda, probabilmente a causa di trascinamenti di char. Il secondo TSP è stato effettuato sul punto di campionamento 2 nell'intervallo di tempo dallo stato dalle 13.58 alle 14.29, come indicato in Figure 67 e 68. Il secondo prelievo è avvenuto correttamente e in condizioni impiantistiche tali da permettere la produzione di un syngas sufficiente a mantenere accesa la fiamma al bruciatore anche se, nello stesso intervallo temporale, i valori di ER e CLF erano molto lontani dalle specifiche.

- Syngas prova 16

In Figura 69 è possibile vedere come la produzione di gas, monitorata saltuariamente durante il corso della prova per preservare filtri e colonne dal danneggiamento creato da acqua e tar, sia andata in crescendo raggiungendo un culmine durante il prelievo avvenuto alle 13.31a cui analisi ha restituito una percentuale di syngas del 30%mol, di azoto del 54%mol e dell'ossigeno in tracce, indice del fatto che nessun trafilamento di aria si è verificato e tutto l'ossigeno inserito nel reattore tramite l'agente gassificante ha reagito.

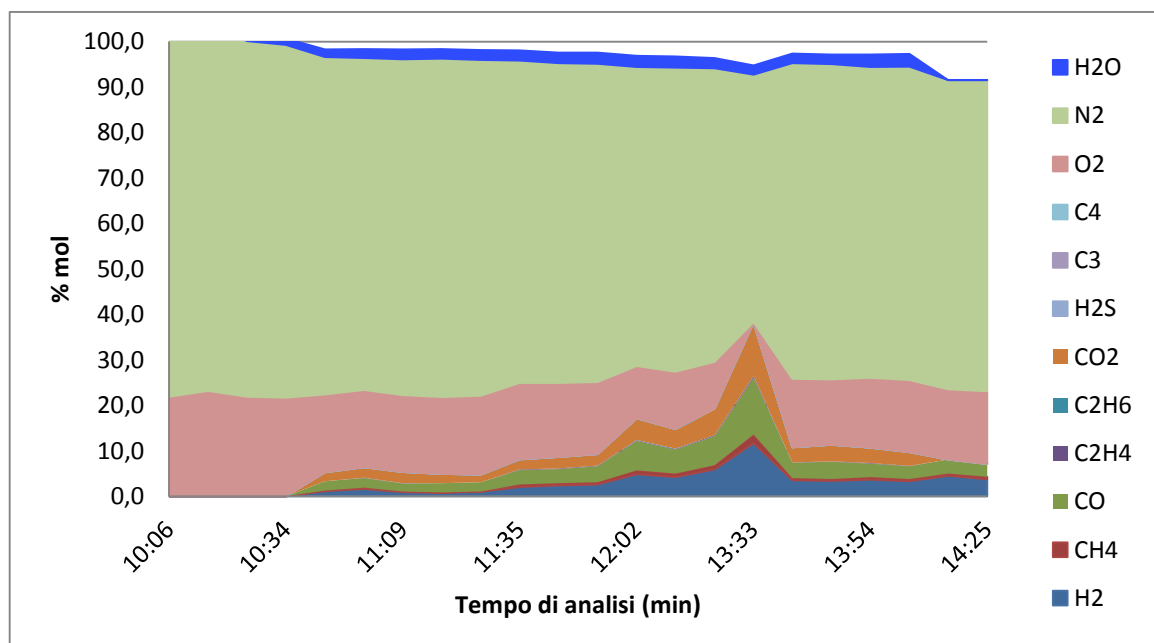


Figura 69: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 16.

3.3.18. Prova 17

La Prova 17 è stata condotta in data 20/11/2015. L'obiettivo della prova è quello di verificare che la temperatura dei gas in uscita dall'impianto fosse sufficiente a riscaldare adeguatamente il letto di carbone. Nonostante la prova sia stata caratterizzata da variazioni repentine del gas prodotto, la temperatura media del gas in uscita dall'impianto (TT1801) è stata sempre compresa fra gli 800 e gli 850°C, quella in uscita dal sistema di abbattimento si è attestata intorno a 300°C (TT1001) mentre, a fine prova, quella di pelle del contenitore del carbone è risultata essere di 550°C, come si può notare dalle Figure 70 e 71. Da questi valori si ipotizza che il letto di carbone fosse ad una temperatura adeguata al processo di abbattimento dei tar quindi l'obiettivo della prova è stato considerato realizzato.

Gli aspetti negativi della prova sono il CLF, estremamente alto con un valore medio di 2,23 e l'ER, che si attesta su una media di 0,46, valore superiore alle specifiche di progetto anche se comunque migliore rispetto alla prova precedente. Ancora una volta si è verificato quindi il fenomeno anomalo dell'incongruenza di un elevato ER e temperature inferiori a quelle attese, con TT503 resta di 815°C.

Un inefficiente contatto tra l'agente di gassificazione e i prodotti di pirolisi potrebbe spiegare questa discrepanza. Potrebbe inoltre giustificare la presenza di ossigeno rilevata dal GC anche in condizioni di progetto: l'aria, non reagendo ottimamente con i prodotti di pirolisi a causa del tempo di residenza insufficiente, limita l'innalzamento delle temperature ed esce insieme al flusso di gas, diluendolo. Sarebbe quindi interessante verificare se tempi di residenza maggiori possono modificare il contenuto di ossigeno nel gas in uscita.

Il campionamento del tar non è stato eseguito a causa di un guasto della sonda riscaldata e perché sarebbe stato poco significativo a causa del valore estremamente alto di ER.

Esclusa qualche breve interruzione, la temperatura della TT2601 supera il range di misurabilità per tutto il tempo della prova, il che significa che la produzione di un gas combustibile è continuativa per tutta la prova.

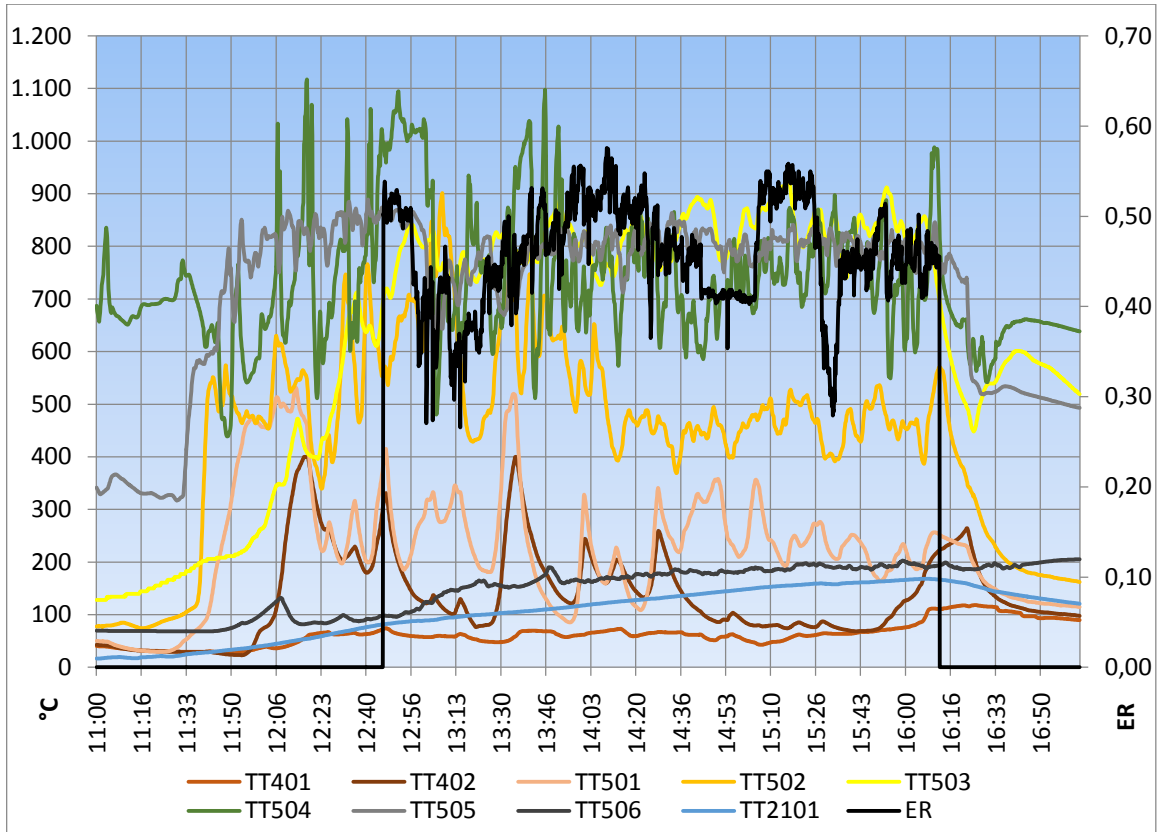


Figura 70. Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 17

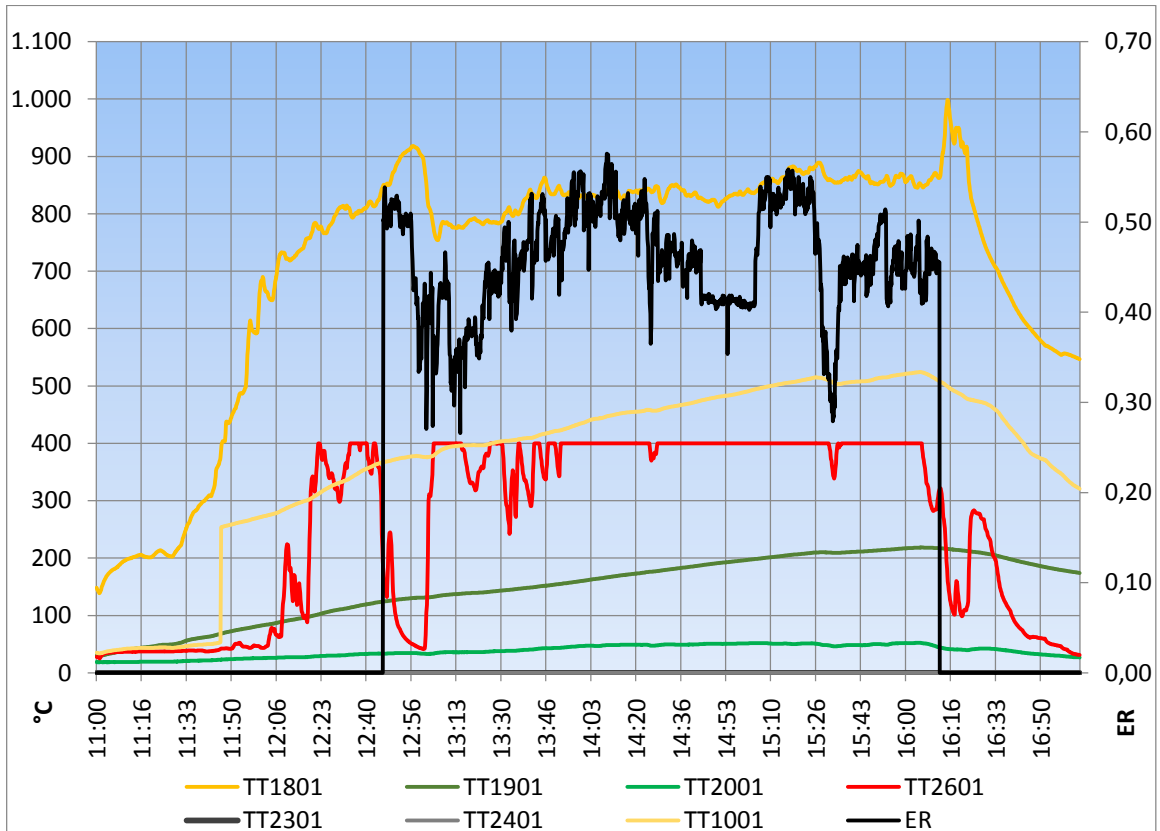


Figura 71. Temperature all' interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la prova 17.

- Syngas prova 17

In Figura 72 sono riportati i risultati dei campionamenti GC relativi alla Prova 17. Anche in questo caso, la produzione di gas è costante ma troppo “diluita”. Il fatto che al GC arrivi dell'ossigeno incombusto può essere relativo a trafiletti di aria lungo il piping o, come sopra ipotizzato, correlato a scarso o inefficiente contatto tra l'agente gassificante e i prodotti di pirolisi. Nel secondo caso, deve essere chiarito il meccanismo fluidodinamico responsabile della carenza.

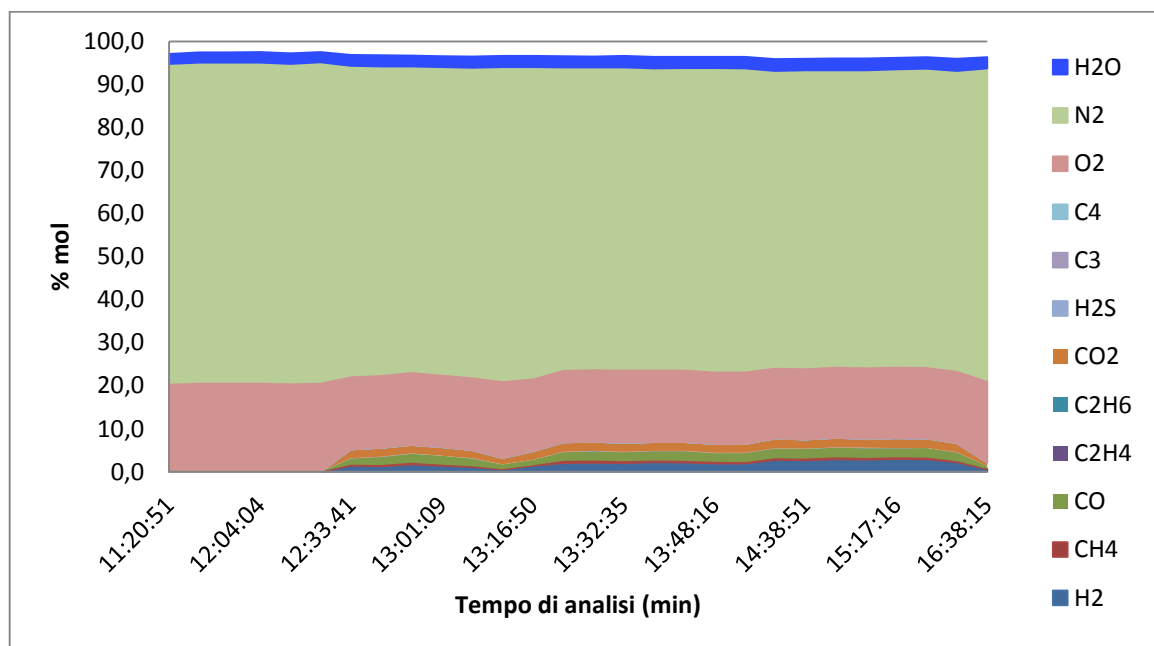


Figura 72: composizione del gas campionato con GC online durante la Prova 17.

3.3.19. Prova 18

La Prova 18 è stata effettuata in data 26/11/2015. Gli obiettivi della prova sono stati quelli di verificare il corretto funzionamento del reattore in rapporto alle velocità delle ventole e di condurre la prova senza oscillazioni di pressione. In questa prova non è stato possibile monitorare la composizione del gas attraverso GC a causa di problemi con il software dello strumento. I problemi sono persistiti durante le prove 18, 19, 20 e 21, per le quali non sono quindi stati registrati i relativi cromatogrammi. Nonostante questo, è possibile ritenere il primo obiettivo raggiunto considerando la risposta più lineare della portata di gas rispetto alle velocità delle ventole, Durante la prova ci sono stati continui sbalzi di

pressione, probabilmente causati dal gorgogliamento di condense nell' impianto. In Figure 73 e 74 sono riportate le temperature dell'impianto. La produzione di gas combustibile, stimata in funzione della temperatura rilevata al bruciatore, è stata scarsa e poco uniforme nel tempo. I risultati peggiori riguardano sicuramente l'equivalent ratio, che ha avuto un valore medio di 0,48 con massimi fino a 0,75 e il CLF con valori medi di 2,29 m/s con massimi di 4,5 m/s. Il TSP non è stato effettuato poiché è stato ritenuto poco significativo a causa di una conduzione del processo al di fuori dei parametri di progetto.

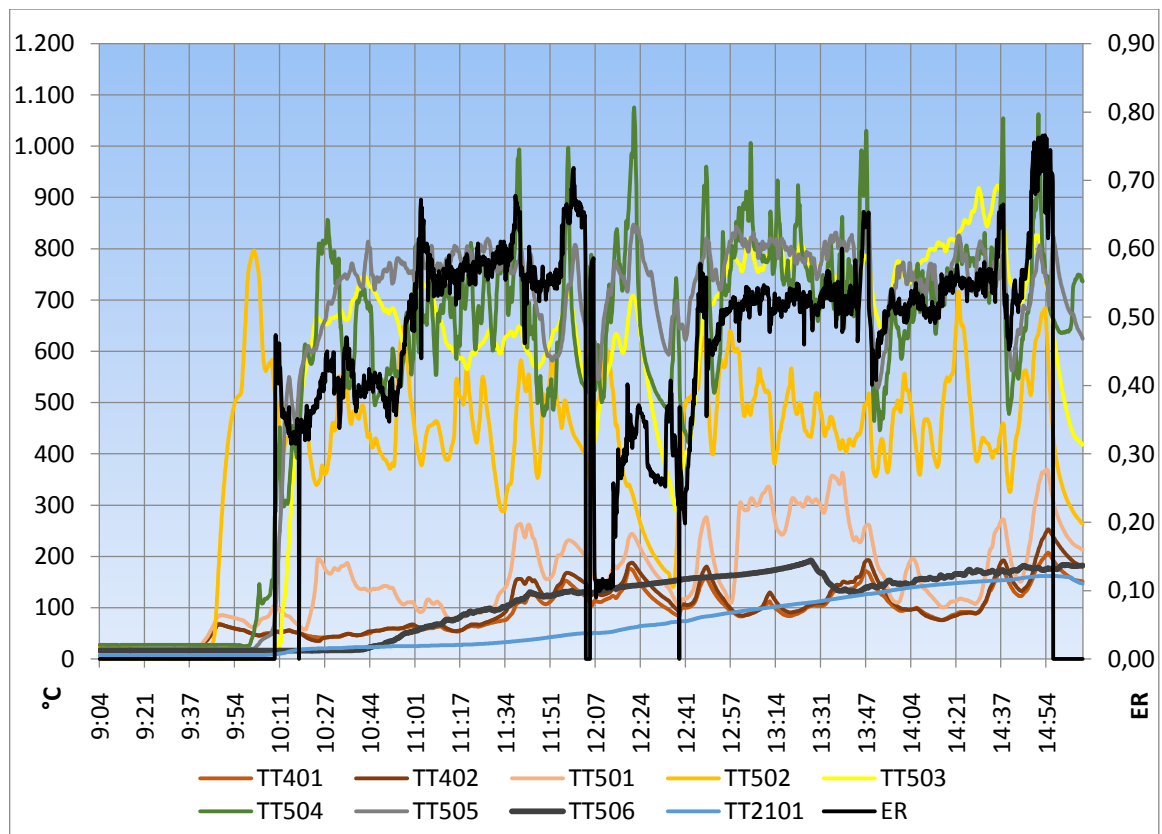


Figura 73: Temperature all' interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 18.

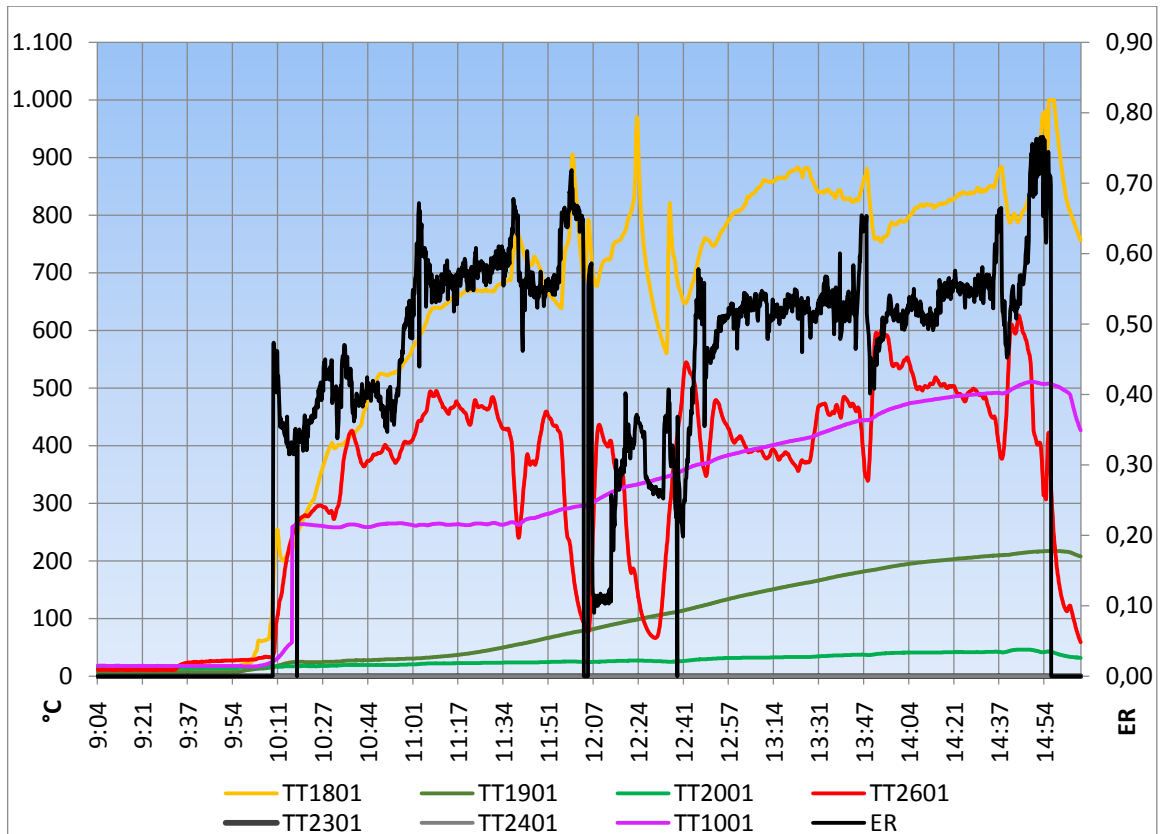


Figura 74: Temperature all' interno dell'impianto reattore ed ER in funzione del tempo durante la prova 18.

3.3.20. Prova 19

La Prova 19 è stata effettuata in data 27/11/2015. Gli obiettivi principali della prova sono stati la conduzione dell'impianto in modo continuo, la conduzione della gassificazione rispettando l'equivalent ratio e il raggiungimento delle temperature di progetto all'interno del reattore e nel piping a valle dello stesso. Durante la conduzione dell'impianto si è verificata la continua formazione di ponti che sono stati rimossi solo verso la fine della prova, verso le 16.00, com'è possibile notare dalle temperature dell'impianto riportate nelle Figure 75 e 76. I ponti hanno inficiato sulla continuità della produzione di gas e sulle temperature per maggior parte della prova ma una volta rotti la gassificazione è avvenuta con un valore di ER di circa 0,2. L'obiettivo di condurre la reazione con il giusto apporto di agente gassificante è l'unico realizzato nella prova.

I valori di carico sulle letto di fusione hanno valori ancora molto alti con una media di 1,56m/s.

Le temperature ridotte del gas in uscita dal reattore non hanno permesso il raggiungimento della temperatura di lavoro del sistema di abbattimento dei tar.

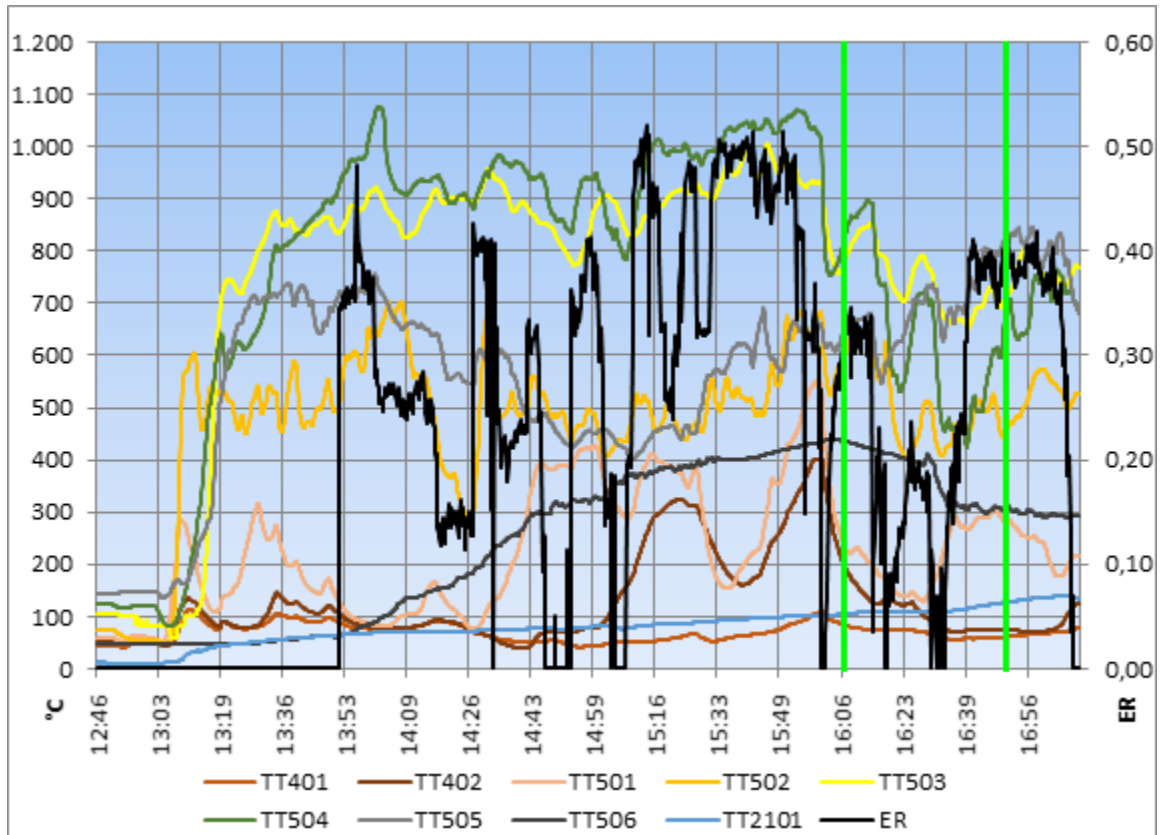


Figura 75: Temperature all'interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 19.

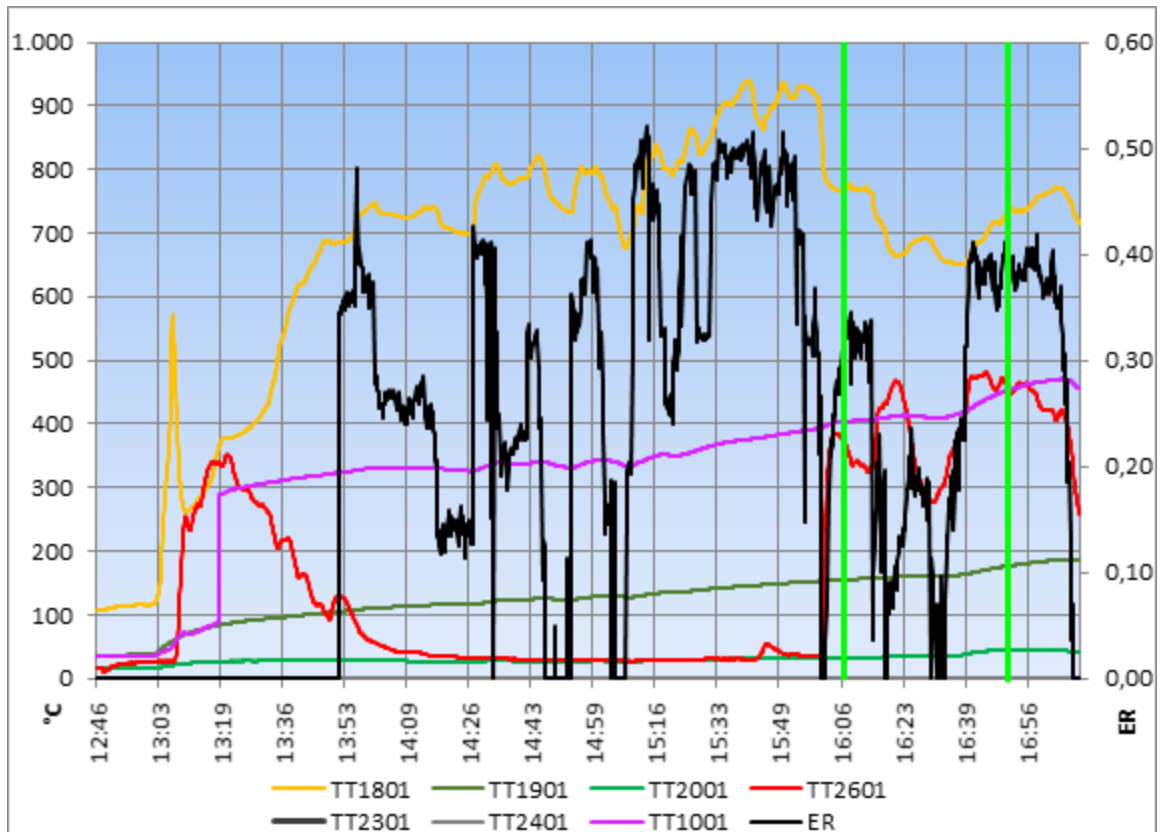


Figura 76: Temperature all'interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la Prova 19.

- Tar prova 19

Durante la Prova 19 sono stati effettuati due prelievi TSP. Si è optato per non utilizzare la sonda riscaldata ma passare la fiamma di un cannello a gas sul tubo che collega il TSP all' impianto monitorando la temperatura del tubo in modo che non scendesse sotto i 200°C con un termometro a infrarossi. Questa procedura è stata applicata anche alle prove successive poiché non erano disponibili resistenze di riserva da sostituire nella sonda riscaldata. I prelievi sono stati effettuati sul punto 1, scelta mirata a mantenere naturalmente alta la temperatura del tubo di prelievo vista l'elevata temperatura del gas in questo punto. I prelievi sono stati effettuati alle ore 16.09 e 16.51 rispettivamente, come riportato in Figure 75 e 76. La durata di questi è stata in linea con quelli delle prove precedenti, il che fa escludere che la sonda sia stata occlusa dalle ceneri che scorrono all' interno delle tubature.

3.3.21. Prova 20

La Prova 20 è stata effettuata in data 10/12/2015 ed è stata condotta con la Biomassa 2. Gli obiettivi sono gli stessi della Prova 19: condurre l'impianto in

modo continuo e alimentare le reazioni con un rapporto di equivalenza entro il range di progetto. Entrambi sono stati realizzati: l'impianto ha prodotto gas combustibile per tutta la durata della prova. Le pressioni sono regolari e rientrano nelle specifiche di progetto. La misurazione delle portate delle ventole 13 e 15 indicano che il rapporto equivalenza ha un valore medio di 0,28, con valore massimo di 0,35.

Purtroppo, l'aspetto negativo della prova è stato dato proprio dall'utilizzo della Biomassa 2, che, contendo una quantità di umidità circa tripla rispetto a quella precedentemente utilizzata, ha richiesto una modifica dei parametri operativi per poter trovare un equilibrio di funzionamento che non è stato raggiunto nel corso della prova. A causa di ciò, le temperature monitorate sull'intero impianto sono state al di fuori dei parametri di progetto, com'è possibile osservare dalle Figure 77 e 78. Esempi importanti di deviazione dai parametri di progetto sono le temperature nella zona di pirolisi (valore medio di circa 355°C contro i 500 previsti come valore minimo), di combustione (580°C medi contro 1000°C previsti) e di uscita dall'impianto (526°C medi contro 850°C).

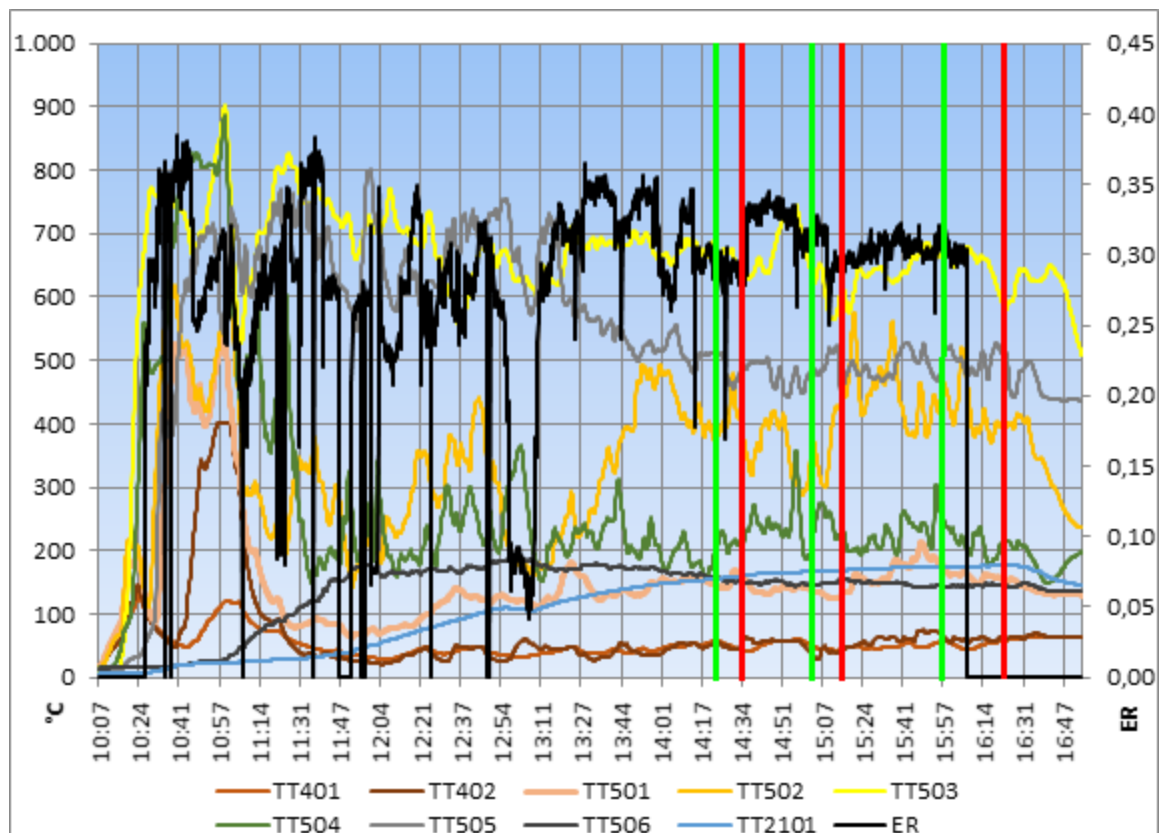


Figura 77. Temperature all'interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 20.

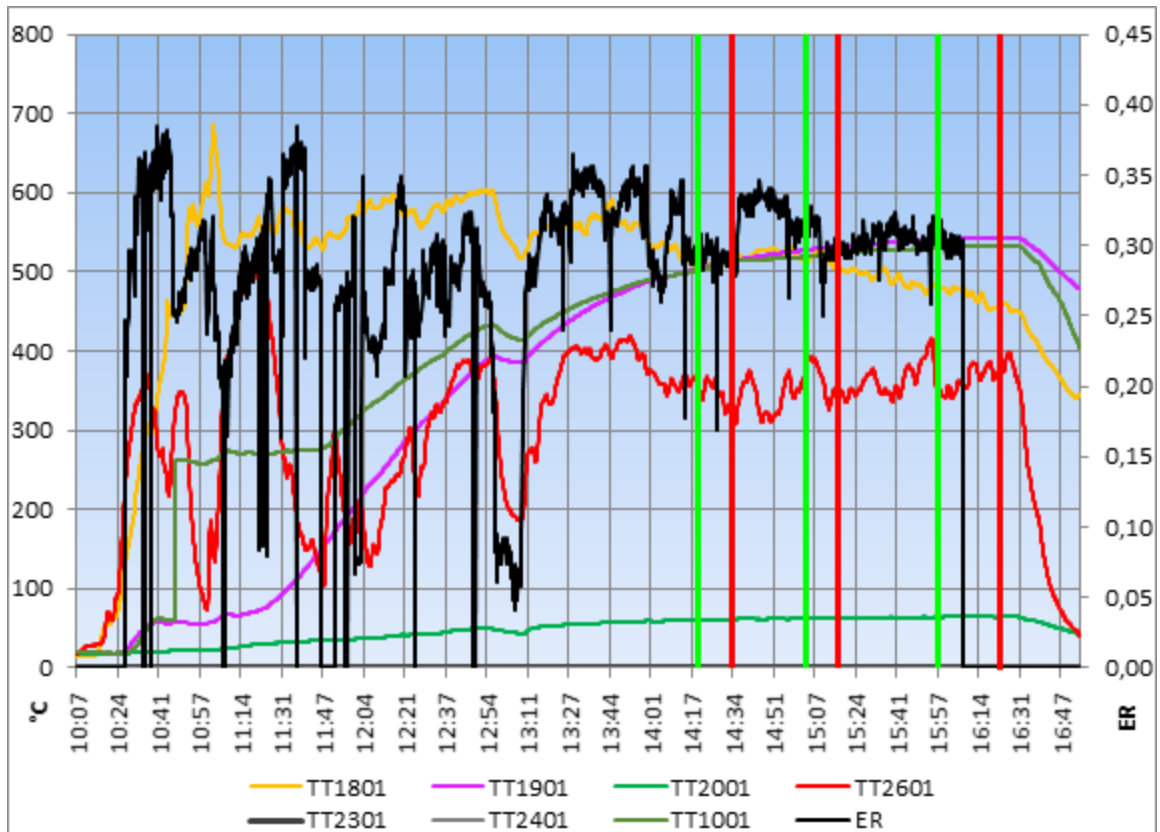


Figura 78. Temperature all'interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la Prova 20

- Tar prova 20

Sono stati eseguiti tre prelievi del tar: dal punto di campionamento 1 con sonda in equicorrente e ai punti 1 e 2 con sonda in controcorrente. Gli intervalli di campionamento sono riportati nelle Figure 77 e 78 e sono stati rispettivamente dalle 14.22 alle 14.34, dalle 15.04 alle 15.17 e dalle 15.57 alle 16.23. L'ultimo campionamento è stato estremamente lungo e non è stato completato, tanto è vero che il volume prelevato è di $0,157\text{m}^3$ contro i $0,200\text{m}^3$ solitamente campionati dal punto 2.

3.3.22. Prova 21

La prova è stata effettuata in data 11/12/2015. Viste le buone prestazioni meccaniche della prove precedenti, l'obiettivo è quello di effettuare 4 prelievi con TSP in condizioni stabili. Tale obiettivo non è realizzato a causa di un ingresso di aria in corrispondenza del serbatoio del carbone nel sistema di abbattimento dei tar. Con una prova di tenuta d'impianto effettuata successivamente, si è scoperto che il contenitore del carbone ha subito un grave danno la cui morfologia sembra ricondurre ad un fenomeno di corrosione interna

forse per effetto dell'ossidazione da parte dell'ossigeno che circola nell'impianto, soprattutto ad alta temperatura, mentre il reattore è acceso, e/o da parte delle condense di acqua che si formano a seguito del raffreddamento dell'impianto (quando il reattore è spento).

Oltre alla ossidazione vi è un altro fenomeno che potrebbe aver accelerato questa corrosione: la presenza di Carbonio dal Carbone ad alta temperatura che potrebbe aver portato alla formazione di composti ferrocaturici, estremamente sensibili alla corrosione con aria e incrementata in presenza di acqua.

In questo contesto occorre ricordare che industrialmente il trattamento termochimico di "cementazione solida" viene condotto a temperature di 900-950°C e per tempi di 2-10h. Ma il carbonio inizia a diffondere nell'acciaio a partire da temperature molto più basse [110]. Dopo l'arricchimento superficiale, se la superficie metallica carburata non viene raffreddata rapidamente, le fasi che si formano sono ferrite+perlite, perlite+cementite in proporzioni variabili a seconda della quantità di carbonio diffusa. Se la quantità di carbonio diffusa supera il 2,08%, il materiale non è più un acciaio e, a seguito di un raffreddamento lento, vengono formate fasi diverse che a temperatura ambiente sono costituite da cementite e ledeburite trasformata. A prescindere dai composti formati, un aumento della quantità di carbonio causa una diminuzione della resistenza a corrosione.

La soluzione del problema, se si verifica effettivamente la carburazione, anche l'utilizzo di un acciaio inox con alto tenore di Cr e Ni e a basso tenore di carbonio (tipo gli AISI 304 e 316) sarebbe da evitare perché si andrebbe incontro a sensibilizzazione, cioè la formazione di carburi di Cr a bordo grano che infragiliscono il materiale e impoveriscono il metallo di Cr, che è l'elemento che fornisce resistenza a corrosione in quelle condizioni. Una soluzione più sicura sarebbe quella di costruire il contenitore del carbone con un materiale refrattario, magari lo stesso con cui è costruito il reattore.

Durante la prova, inoltre, si sono verificati 13 fermi della griglia, che fino al momento aveva funzionato in modo corretto. Si ipotizza che la causa possa essere un blocco dovuto alla presenza di o la deformazione della griglia stessa.

In entrambi i casi le ipotesi sono da confermare con un'ispezione. Le temperature dell'impianto sono state simili a quelle della Prova 20 e sono riportate in Figura 79 e 80.

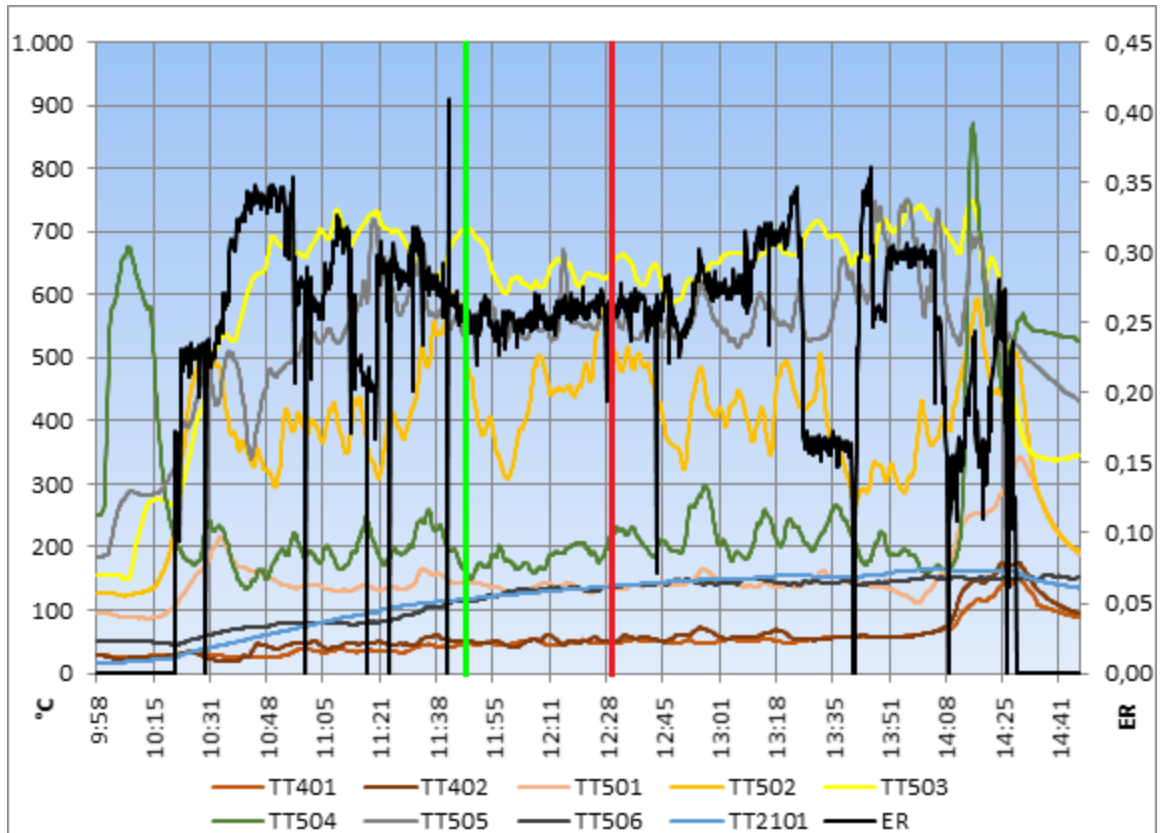


Figura 79. Temperature all'interno del reattore ed ER in funzione del tempo durante la Prova 21

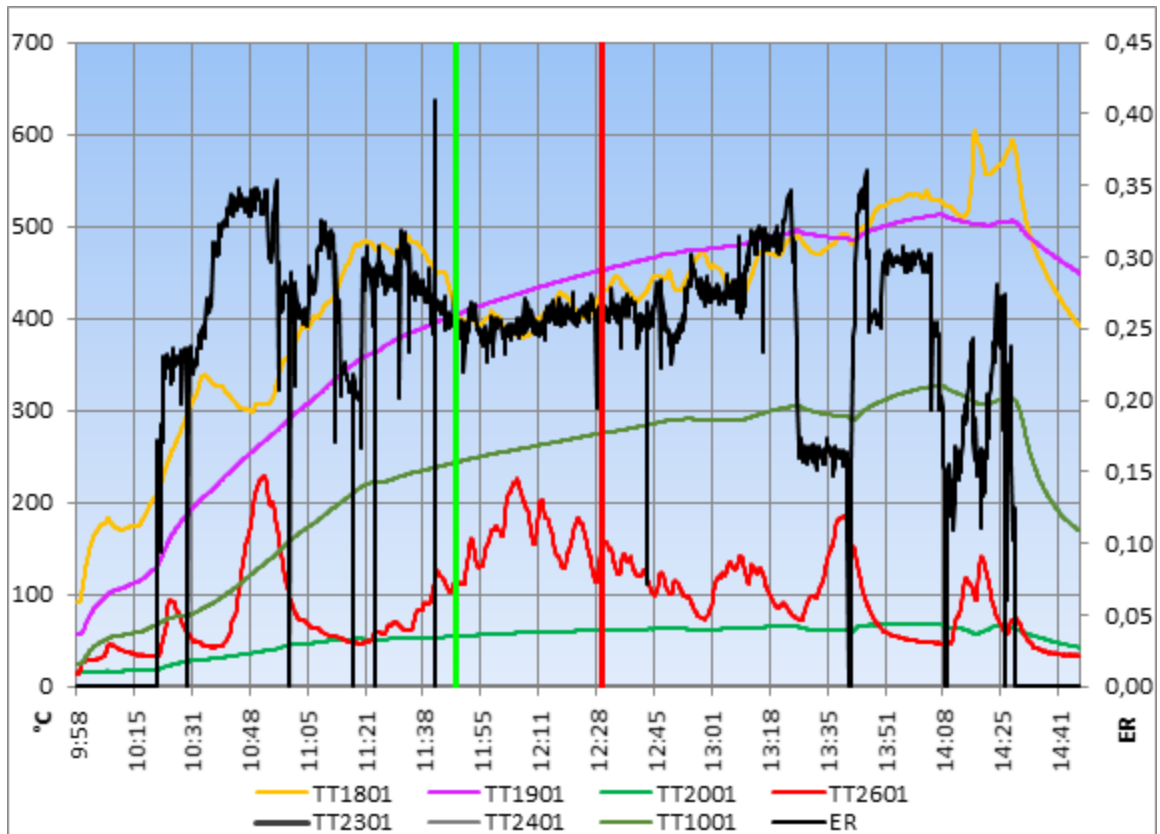


Figura 80. Temperature all'interno dell'impianto ed ER in funzione del tempo durante la prova 21

- Tar prova 21

Durante la prova è stato effettuato un solo prelievo del tar contro i 4 proposti a causa degli ingressi di aria all' interno del sistema di abbattimento del tar e per i frequenti blocchi della griglia di scarico. L'intervallo di campionamento è stato dalle 11.47 alle 12.31. Nonostante la pulizia della sonda a inizio prova, il campionamento ha impiegato 44 minuti, un tempo superiore alle aspettative ed imputabile ad un intasamento della sonda nei primi minuti di prelievo.

3.3.23. Conclusioni generali prove di gassificazione

Le prove di gassificazione fino ad ora condotte hanno portato ad un miglioramento della sicurezza e dell'affidabilità meccanica dell'impianto: sono stati migliorati gli aspetti di tenuta, i sistemi di carico e scarico delle biomasse, la griglia e il sistema di pulizia delle tubature interne e sono stati risolti i problemi di formazione delle condense. Inoltre, la procedura di salvataggio dei dati è stata resa più affidabile.

Uno dei problemi che persistono, e che dovrà essere risolto nelle prossime prove, è quello di riuscire a produrre syngas in modo costante. E' stata individuata una strategia di ottimizzazione dei parametri operativi al fine di produrre gas di qualità maggiore. La variabilità del comportamento dell'impianto deriva da diversi fattori. Innanzitutto, la gassificazione utilizza come materie prime biomasse, un materiale naturale intrinsecamente soggetto a variazioni di composizione e caratterizzato da granulometrie variabili. Oltre agli aspetti legati alla disomogeneità di alimentazione, anche il reattore di gassificazione è un componente impiantistico sul quale è difficile fare previsioni per la quantità elevata di variabili che ne influenzano il comportamento a causa del fatto che al suo interno si verificano sia l'interazione di una massa solida in movimento e un flusso di gas a velocità molto maggiore sia un numero molto elevato di possibili reazioni chimiche.

In questo contesto di difficoltà di previsioni, occorre partire dal presupposto che la gassificazione, per definizione, è una reazione che avviene in difetto di ossigeno. Se nel syngas prodotto la quantità di ossigeno non è trascurabile e si è ragionevolmente sicuri che l'impianto non abbia perdite di depressione, significa che il problema probabilmente risiede nella cinetica della reazione e quindi nei tempi di permanenza del gas all'interno dell'impianto che sono così brevi da non permettere il completo consumo dell'ossigeno, come è possibile dedurre dagli alti valori di CLF che sono stati registrati durante le prove. I primi interventi da eseguire sono riparare il guasto del sistema di abbattimento di tar e acquistare una biomassa più secca rispetto alla Biomassa 2, aspetti dai quali non si può prescindere per proseguire la sperimentazione. Svolto questo, occorre installare nuovamente il gascromatografo online per monitorare compiutamente la composizione del syngas. Alla ripresa della sperimentazione, la portata della ventola 15 dovrà essere modulata in modo tale da soddisfare i requisiti sull'ER considerando la quantità di biomassa immessa all'interno del reattore, aggiustando gradualmente la portata della ventola 13 finché il tempo di residenza del gas all'interno dell'impianto sia tale da produrre un gas che un contenuto di ossigeno molto basso. A questo punto, potrebbe verificarsi che la portata della ventola 13 sia adatta alla produzione di gas (cioè permette ai gas di avere un tempo di permanenza opportuno all'interno del reattore) ma troppo

bassa per la l'alimentazione del motore a combustione interna. In questo caso, si dovrà intervenire sulla geometria dell'impianto, per esempio allargando il diametro interno del cono di strizione, con l'effetto di ridurre la velocità dei gas all' interno della zona di combustione ed aumentarne il tempo di permanenza.

3.4. Caratterizzazione char

Di seguito sono riportati i risultati delle caratterizzazioni effettuate sulle ceneri del gassificatore. I risultati sono stati suddivisi in gruppi di prove condotte con assetti impiantistici identici o quantomeno comparabili.

3.4.1. Char delle prove 2,3 e 4

I campioni delle prove 2, 3 e 4 sono stati caratterizzati per densità di bulk, densità reale e grado di vuoti, contenuto di umidità per via gravimetrica e analisi termogravimetrica. Il campione di char della prova 4 SC2 era troppo polverulento per poter essere analizzato in termini di densità reale e grado di vuoti.

I risultati delle caratterizzazioni sono riportati in Tabelle 30-33 e i relativi termogrammi TGA sono riportati in Figure 81-84.

Tabella 30. Densità di bulk dei char di gassificazione derivante dalla prove 2, 3 e 4.

Denominazione campione		Densità di bulk (kg/dm ³)	
		Singolo	Media
Prova 2	Replica1	0,239	0,233
	Replica2	0,235	
	Replica3	0,236	
	Replica4	0,226	
	Replica5	0,236	
	Replica6	0,224	
Prova 3	Replica1	0,514	0,515
	Replica2	0,526	
	Replica3	0,531	
	Replica4	0,500	
	Replica5	0,522	
	Replica6	0,497	
Prova 4 SC1	Replica1	0,232	0,236\
	Replica2	0,238	
	Replica3	0,242	
	Replica4	0,232	
	Replica5	0,236	
	Replica6	0,239	
Prova 4 SC2	Replica1	0,328	0,339
	Replica2	0,335	
	Replica3	0,341	
	Replica4	0,347	
	Replica5	0,336	
	Replica6	0,349	

Tabella 31: densità di bulk dei char di gassificazione.

Denominazione campione		Lunghezza media (mm)	Larghezza media (mm)	Spessore medio (mm)	Volum e (mm ³)	Massa (g)	Densità reale (kg/dm ³)
Prova 2	Replica 1	17,21	9,53	6,61	1084	0,9847	0,9088
	Replica 2	20,81	9,30	5,92	1145	0,8848	0,7729
	Replica 3	17,57	8,79	8,48	1310	1,2033	0,9188
	Replica 4	14,46	7,20	4,38	455	0,2350	0,516
						Media=	0,779
						Grado di vuoti =	0,70
Prova 3	Replica 1	11,39	10,32	5,93	696,7	0,7637	1,096
	Replica 2	13,33	12,05	9,44	1515	1,6067	1,061
	Replica 3	14,90	9,35	4,24	589,8	0,5623	0,953
	Replica 4	11,03	6,12	3,86	260,2	0,2432	0,935
						Media=	1,011
						Grado di vuoti =	0,49
Prova 4	Replica 1	7,68	6,54	1,68	84,08	0,0151	0,180

SC1	Replica 2	6,23	4,97	1,35	41,61	0,0109	0,262
	Replica 3	8,59	6,08	1,20	62,7	0,0202	0,322
	Replica 4	8,97	5,74	1,51	77,6	0,0124	0,160
	Replica 5	15,58	9,10	2,72	385,6	0,2645	0,686
	Replica 6	10,37	6,62	4,46	306,0	0,2510	0,8202
	Replica 7	16,97	16,23	2,05	564,6	0,1454	0,2575
	Media=						0,384
Grado di vuoti =						0,37	

Tabella 32. Umidità dei char di gassificazione.

Denominazione campione	Peso netto (g)	Peso netto secco (g)	Umidità dry basis (%wt)		Umidità wet basis (%wt)	
			Singolo	Media	Singolo	Media
Prova 2	Replica 1	11,58	11,37	1,84		1,81
	Replica 2	9,33	9,02	1,19	2,09	1,18
	Replica 3	10,50	10,17	3,24		3,14
Prova 3	Replica 1	11,37	10,94	3,93		3,78
	Replica 2	10,35	9,85	5,07	4,48	4,83
	Replica 3	11,51	11,02	4,45		4,25
Prova 4 SC1	Replica 1	5,05	3,37	49,85		33,27
	Replica 2	5,08	3,38	50,30	50,46	33,46
	Replica 3	5,49	3,63	51,24		33,88
Prova 4 SC2	Replica 1	10,08	6,47	55,80		35,81
	Replica 2	10,44	6,66	56,76	54,43	36,21
	Replica 3	10,22	6,78	50,74		33,66

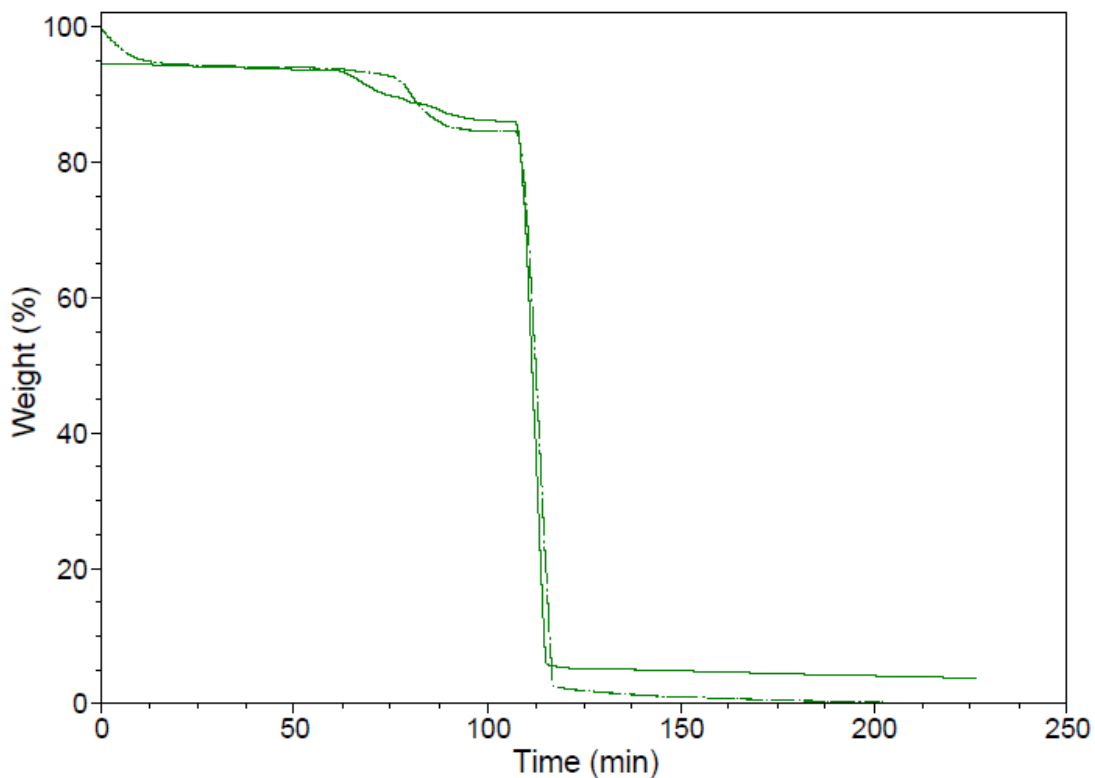


Figura 81: termogramma TGA relativo al char della Prova 2, doppia ripetizione.

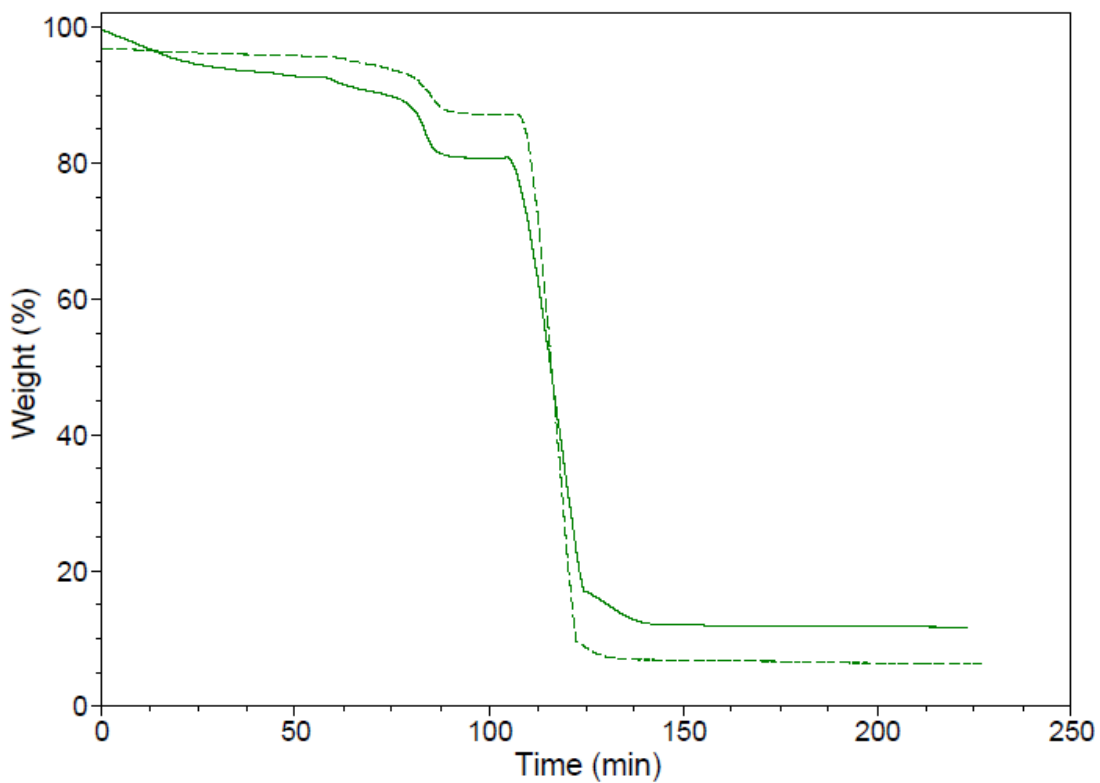


Figura 82: termogramma TGA relativo al char della Prova 3, doppia ripetizione.

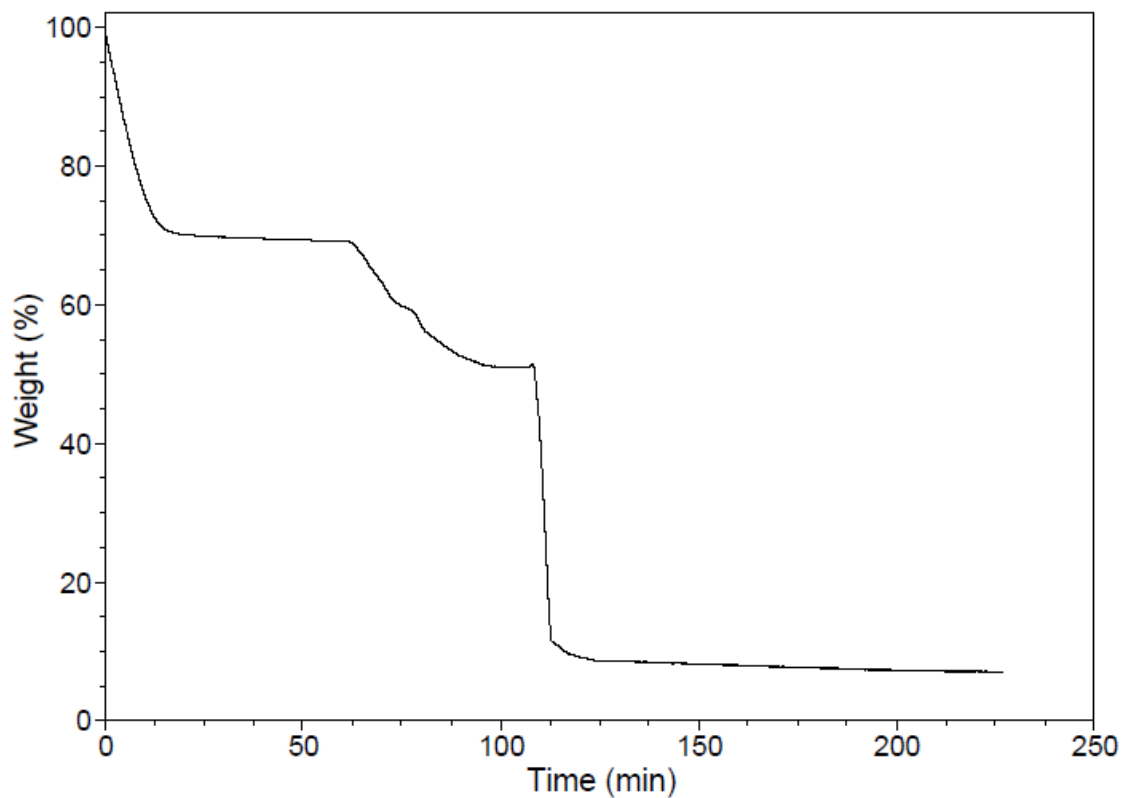


Figura 83: termogramma TGA relativo al char della Prova 4 SC1, singola ripetizione.

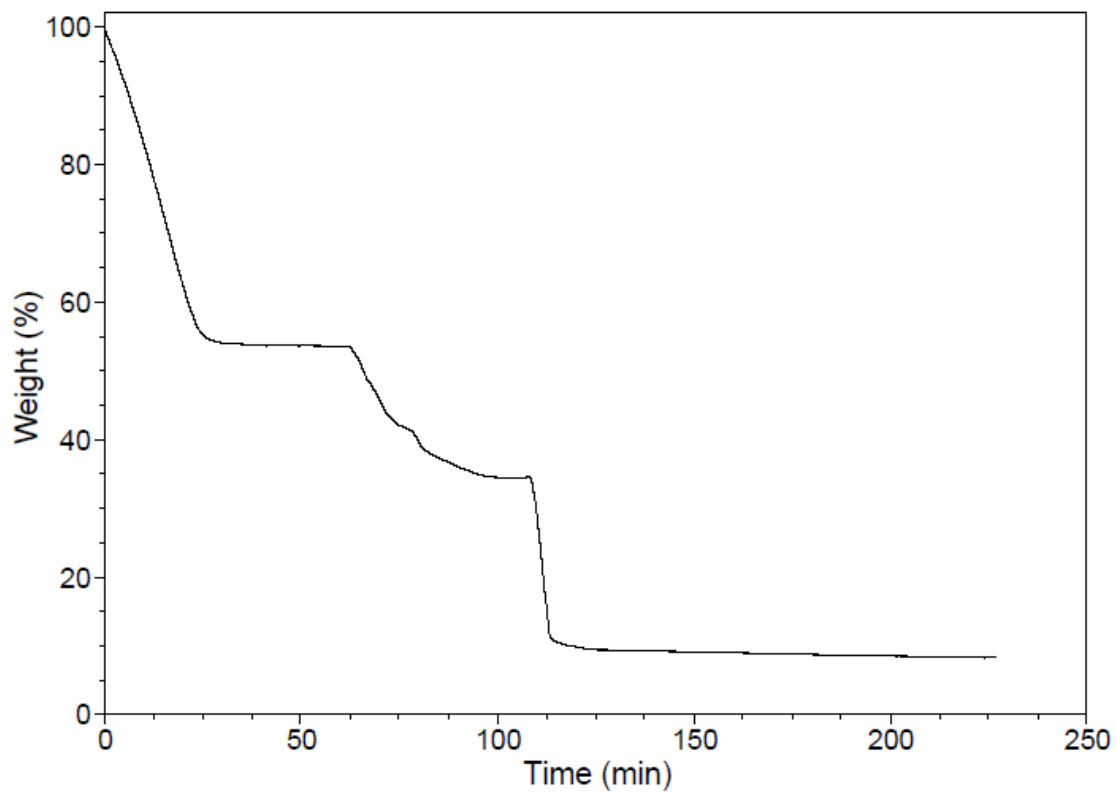


Figura 84: termogramma TGA relativo ai due campioni della Prova 4 SC2.

Tabella 33. Principali risultati ottenuti dalle analisi termogravimetriche (TGA) sui char.

Denominazione campione		Valore umidità (%wt)	Umidità media (%wt)	Valore sostanze volatili (%wt)	Sostanze volatili medie (%wt)	Valore residuo fisso (%wt)	Residuo fisso medio (%wt)
Prova 2	Replica 1	6,06	3,58	9,14	8,13	0,06	1,94
	Replica 2	1,09		7,12		3,83	
Prova 3	Replica 1	1,27	4,14	8,34	10,04	6,23	4,82
	Replica 2	7,09		11,74		3,42	
Prova 4 SC1		30,49		17,74		7,00	
Prova 4 SC2		46,27		18,66		8,29	

Per quanto riguarda la densità di bulk, il char della Prova 3 ha un valore doppio rispetto a quella della Prova 4 SC1 e della Prova 2. Quella della Prova 4 SC2 risulta essere intermedia fra i due valori. Dal momento che la biomassa di partenza è la stessa, queste differenze possono essere imputate solo alle condizioni di conduzione della gassificazione.

Per quanto riguarda la densità reale, i char campionati nelle tre differenti giornate hanno valori medi molto diversi che vanno da circa $0,3\text{kg/dm}^3$ a circa 1kg/dm^3 . Per il char della Prova 3 anche i valori dei singoli campioni differiscono significativamente l'uno dall'altro visto che la densità dei campioni 1 e 3 sono circa il doppio di quelle del campione 4. Per il char della Prova 4 la discrepanza è ancor più accentuata visto che la ripetizione numero 6 ha densità di circa 5 volte maggiore rispetto alle ripetizioni 1 e 4. Questo è imputabile al fatto che le misurazioni vengono fatte su campioni piccoli e molto eterogenei sia in termini di dimensioni che caratteristiche meccaniche visto che alcuni pezzi di carbone sono molto più duri e resistenti rispetto ad altri che sono più friabili. Queste differenze dipendono dal fatto che la biomassa può subire condizioni di gassificazioni molto diverse, soprattutto se si formano ponti o percorsi preferenziali di discesa lungo il reattore. Il char della Prova 3, al contrario è più uniforme e le caratteristiche delle particelle sono molto più simili. La densità media dei campioni di questo char è maggiore rispetto a quella degli altri char: circa il triplo di quella della Prova 4 e il 50% circa in più rispetto a quella della Prova 2.

Per quanto riguarda il contenuto di umidità, i campioni di carbone analizzati danno valori medi molto differenti: i campioni della prova 2 e 3 mostrano entrambi valori al di sotto del 5%, ma entrambi quelli della Prova 4 (SC1 e SC2)

hanno valori del 30% circa. I campioni di char prodotti dalla Prova 4 ma estratti in momenti differenti non mostrano differenze significative nel contenuto di umidità. Il range dei valori dei campioni di ciascun char, però è molto ristretto, quindi possiamo aspettarci che questi dati siano affidabili, vista la loro riproducibilità.

Questa differenza di umidità media fra i vari campioni di char può essere imputata alle condizioni di conduzione dell'impianto. Come già ipotizzato dall'analisi delle temperature mantenute all'interno del reattore durante la Prova 4, le reazioni sono state dominate da fenomeni di combustione che portato alla formazione di acqua che ha quindi arricchito i prodotti di processo.

Un'altra causa che può influenzare il contenuto di umidità del campione è l'insieme delle procedure di prelievo e stoccaggio dello stesso, è quindi stata approntata una metodologia tale da garantire una limitata influenza sull'umidità. Confrontando i dati di umidità ottenuti dalle analisi gravimetriche con quelli medi ottenuti con la TGA possiamo dire che i campioni della Prova 3 e Prova 4 SC1 mostrano valori medi simili ma i due valori di umidità dei campioni TGA della Prova 3 sono molto diversi fra loro, pur avendo una media simile a quella ottenuta con analisi gravimetrica. La ridotta dimensione dei campioni analizzati tramite TGA riduce la rappresentatività dei campioni, inoltre, aumentando proporzionalmente la superficie del campione esposta incrementa l'errore nella misura dell'umidità, che viene persa già in fase di caricamento del campione.

Dai risultati delle analisi TG emerge che:

- I valori della percentuale di umidità non sono compatibili con i risultati ottenuti dell'analisi gravimetrica e meno affidabili di questi ultimi.
- Per quanto riguarda la frazione volatile, il software utilizzato restituisce il valore di sostanze volatili sulla base della massa di campione caricato ad inizio analisi quindi, in questo caso, su base umida. I valori medi, ricalcolati su base secca, sono pari a 8,43% per la Prova 2, 10,47% per la Prova 3, 25,5% per la Prova 4 SC1 e 34,73% per la Prova 4 SC2. Questi valori hanno una distribuzione bimodale: i campioni della Prova 4 sono più ricchi sia di acqua che di sostanze volatili. Fare supposizioni sulle cause di questi dati, in questo momento, non è possibile a causa dell'elevato numero di variabili ancora in fase di definizione. I campioni della prove 2 e 3 hanno un contenuto di sostanze volatili inferiore e simile fra loro, i singoli valori di contenuto di sostanze volatili sono piuttosto riproducibili.

- Per quanto riguarda il residuo fisso, poiché, come appena esaminato, i campioni hanno umidità molto diverse tra loro, il confronto di questi dati non è possibile ma deve essere ricalcolato il residuo su base secca in funzione dell'umidità stimata. In questo modo i valori risultanti sono: 2,01% per la Prova 2, 5,03% per la Prova 3, 10,07% per la Prova 4 SC1 e 15,42% per la Prova 4 SC2.

3.4.2. Char delle prove 8, 9 e 10

Visti le difficoltà ad ottenere valori di residuo fisso affidabili dalle analisi TG, i campioni di char delle prove 8, 9, 10 sono stati caratterizzati oltre che per densità di bulk, contenuto di umidità e analisi termogravimetrica, il contenuto di ceneri è stato determinato per via gravimetrica. In aggiunta, per poter identificare le procedure corrette di smaltimento del char, sono state condotte analisi di fluorescenza ai raggi x (XRF) per escludere la presenza di metalli pesanti. I risultati delle caratterizzazioni sono riassunti nelle Tabelle 34-38, mentre i termogrammi relativi alle analisi termogravimetriche sono riportati in Figure 85-87.

La fase sperimentale ha anche lo scopo di mettere a punto delle procedure adatte alla caratterizzazione dei campioni. In questo caso, le procedure sono state basate su normative standard e modificate in funzione delle esigenze specifiche fino ad identificare un protocollo di analisi adatto alla comparazione dei campioni tra loro.

Per quanto riguarda il contenuto di umidità e ceneri, le prove sui campioni 8,9,10 sono state svolte con procedure modificate sulla base degli standard ASTM D3173 e ASTM D3174, riguardanti rispettivamente il contenuto di umidità e di ceneri in campioni di carbone poiché le norme non sono applicabili in maniera affidabile ai campioni derivanti dal processo di gassificazione delle biomasse tal quali. Infatti, eseguendo la procedura originale per la determinazione delle ceneri, la permanenza in muffola non ha incenerito completamente i campioni. Visto che la determinazione di ceneri deve essere applicata su un campione essiccato, è stata verificato che anche la rampa per la determinazione del grado di umidità fosse adeguata. Dal momento che 1h di permanenza a 110°C non è sufficiente per eliminare tutta l'acqua nel campione, entrambe le procedure sono state modificate allungando i tempi di permanenza e/o aumentando la

temperatura di incenerimento. Le modifiche sono state apportate in step successivi fino ad ottenere la stabilizzazione dei valori rilevati.

Le procedure ottimizzate saranno utilizzate da qui in poi come procedure standard interne per tutti i campioni simili.

Tabella 34. Densità di bulk del char di gassificazione derivante dalle Prove 8,9 e 10.

Denominazione campione	Densità di bulk (kg/dm ³)		
	Singolo	Media	
Prova 8	Replica1	0,243	0,248
	Replica2	0,248	
	Replica3	0,247	
	Replica4	0,251	
	Replica5	0,249	
	Replica6	0,248	
Prova 9	Replica1	0,239	0,243
	Replica2	0,243	
	Replica3	0,238	
	Replica4	0,251	
	Replica5	0,242	
	Replica6	0,245	
Prova 10	Replica1	0,197	0,201
	Replica2	0,197	
	Replica3	0,205	
	Replica4	0,203	
	Replica5	0,203	
	Replica6	0,201	

Tabella 35. Umidità (%wt) determinate con metodo gravimetrico.

Campione		Netto campione (g)	Netto campione essiccato (g)	Umidità wet basis (%wt)	Umidità dry basis (%wt)
Prova 8	Replica1	5,0806	4,9044	3,47	3,59
	Replica2	5,1724	5,0213	2,92	3,01
			Media=	3,19	3,30
Prova 9	Replica1	5,5166	5,1546	6,56	7,02
	Replica2	5,0401	4,7658	5,44	5,76
			Media=	6,00	6,39
Prova 10	Replica1	5,0499	4,7919	5,11	5,38
	Replica2	5,0501	4,8354	4,25	4,44
			Media=	4,68	4,91

Tabella 36. Contenuto di ceneri (%wt dry basis) determinate con metodo gravimetrico.

Campione		Netto campione (g)	Netto campione essiccato (g)	Netto cenere (g)	Contenuto cenere (%wt)
Prova 8	Replica1	5,0806	4,9044	0,2711	5,58
	Replica2	5,1724	5,0213	0,3932	7,66
				Media=	6,62
Prova 9	Replica1	5,5166	5,1546	0,5060	10,81
	Replica2	5,0401	4,7658	0,4673	9,87
				Media=	10,34
Prova 10	Replica1	5,0499	4,7919	0,2928	5,98
	Replica2	5,0501	4,8354	0,3208	6,27
				Media=	6,13

Il risultati delle TGA per il char della Prova 9 non sono qui riportate perché i termogrammi sono affetti da errori dovuti al malfunzionamento della strumento. Le analisi non sono state ripetute per esigenze sperimentali.

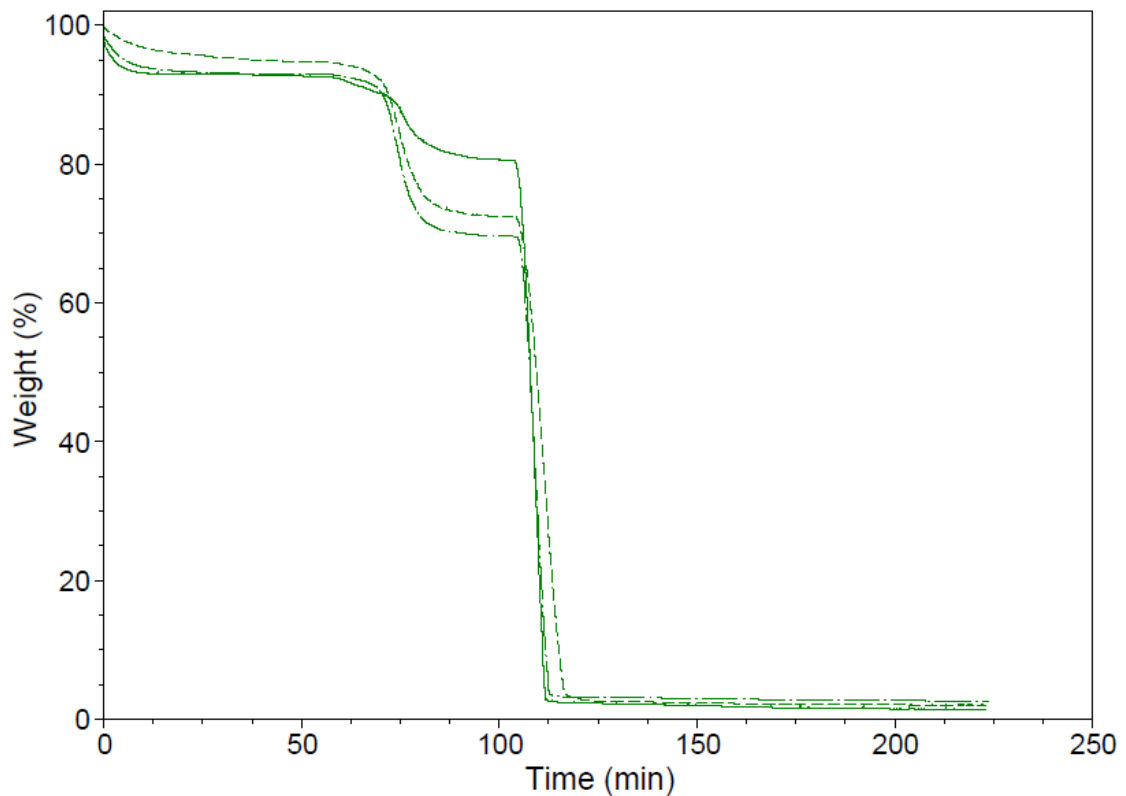


Figura 85: termogramma TGA relativo al char della Prova 8, tripla ripetizione.

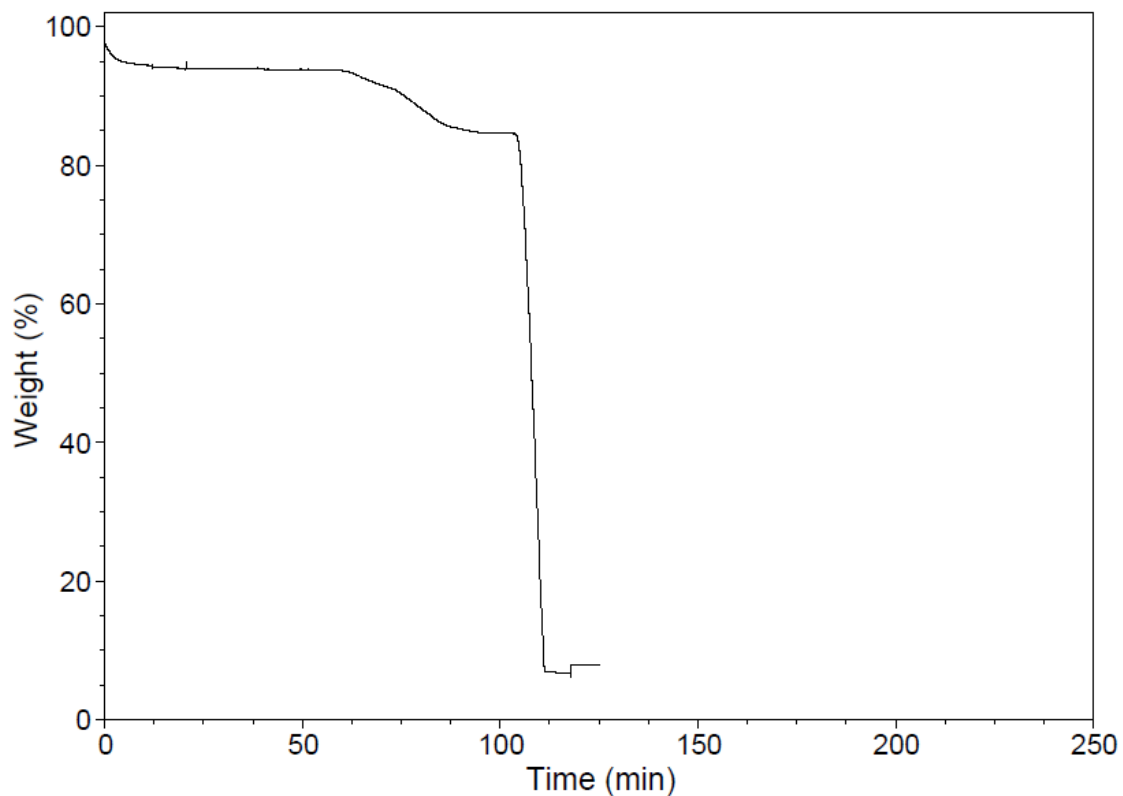


Figura 86. Termogramma TGA relativo al char della Prova 9, singola ripetizione. E' possibile notare che è incompleto paragonandolo a quelli registrati per i campioni successivi.

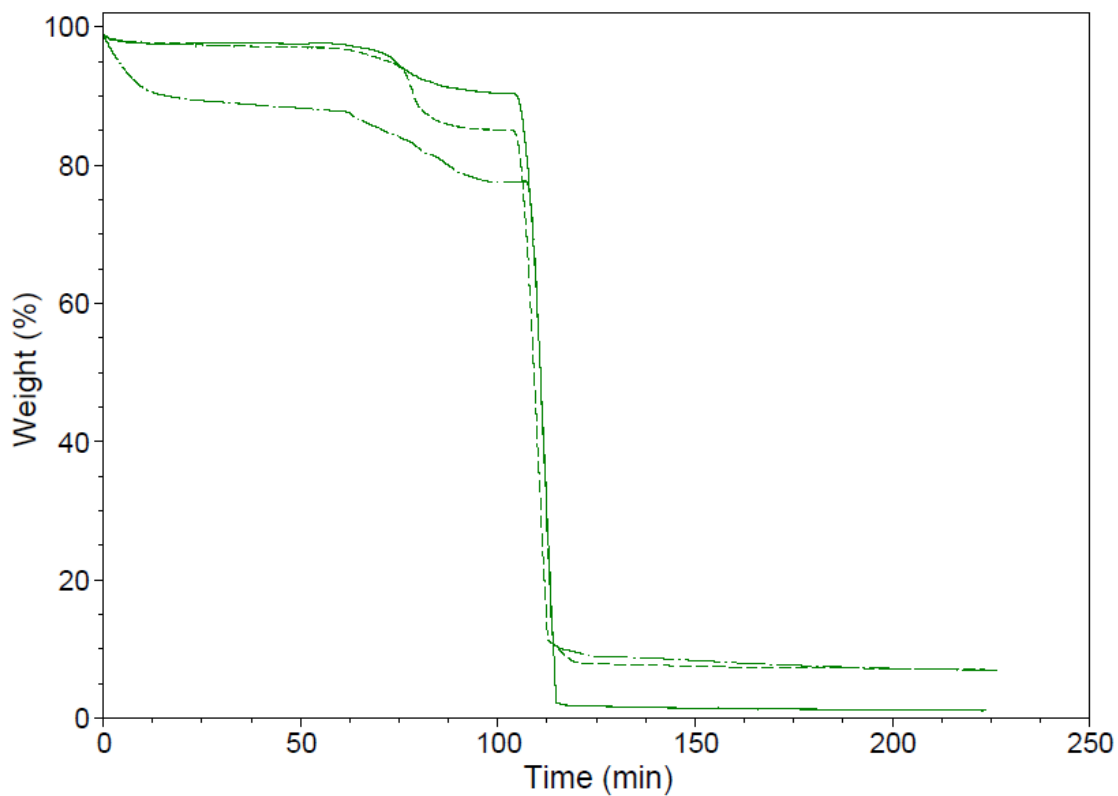


Figura 87. Termogramma TGA relativo al char della Prova 10, doppia ripetizione.

Tabella 37: risultati delle analisi TG

Denominazione campione	Valore umidità	Umidità media	Valore sostanze volatili	Sostanze volatili medie	Valore residuo fisso	Residuo fisso medio
	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)
Prova 8	Replica 1	4,92	11,46		1,42	
	Replica 2	5,02	21,81	18,73	2,05	2,03
	Replica 3	5,65	22,93		2,63	
Prova 10	Replica 1	1,42	6,73	9,18	1,14	4,12
	Replica 2	2,01	11,64		7,15	

Tabella 38. Risultati analisi XRF relativi alle prove 8, 9, 10.

Elemento (%wt)	Campioni		
	Prova 8	Prova 9	Prova10
Altro	94,39	93,63	96,29
Ca	3,33	3,59	2,25
K	1,15	1,18	0,93
Fe	0,37	0,66	0,03
Mg	0,24	0,26	0,15
P	0,15	0,13	0,11
Si	0,14	0,26	0,03
S	0,06	0,06	0,06
Al	0,05	0,09	0,01
Cl	0,04	0,05	0,05
Na	0,03	0,03	0,03
Zr	0,02	-	0,06
Zn	0,02	0,01	0,02
Sr	0,01	0,02	0,02
Cu	-	0,02	-

Per quanto riguarda le densità di bulk, i valori dei tre campioni sono simili e si attestano tra circa 0,201 e 0,248 kg/dm³. Dal momento che la biomassa di partenza è la stessa, la similitudine tra questi valori indica che le prove sono state condotte in condizioni di processo simili.

Per quanto riguarda il contenuto di umidità secondo norma ASTM 3173 modificata, i tre campioni di char analizzati danno valori medi molto comparabili tra loro, in un range compreso tra 3,19 e 6,00wt% ed anche questo aspetto può indicare condizioni operative e di processo simili tra le varie prove.

Dai risultati delle analisi TG risulta che il contenuto di sostanze volatili dei char delle prove 8 e 10 hanno valori medi diversi, essendo rispettivamente circa il 19,75%dry basis e il 9,43%dry basis in peso rispettivamente. Questi sono poi il

risultato medio di valori distribuiti in un range ancora più ampio, tra 6,82 e 24 wt%dry basis. L'ampiezza della variazione può essere ricollegata all'eterogeneità delle particelle di carbone e alla zona di campionamento della particella stessa. Per ovviare a questo problema occorrerebbe condurre le prove su campioni di massa maggiore o riprodurre le analisi TG in numero molto maggiore, entrambe soluzioni non procedibili.

Per quanto riguarda il residuo fisso, i valori sono su base secca sono pari a 2,14 per la Prova 8 e 4,19 per la Prova 10. I risultati sono diversi fra loro e inferiori a quelli ottenuti con le analisi gravimetriche in muffola.

I risultati dell'analisi XRF dei campioni sono in linea con le aspettative: Gli elementi presenti e riconosciuti sono metalli alcalini e alcalino terrosi che costituiscono nutrienti per la pianta e che durante la reazione della biomassa tendono a formare ossidi che costituiscono per la maggior parte il residuo di cenere bianca. Nei char 8 e 9 è presente anche una certa quantità di ferro, che è anomalo. Gli elementi in percentuali minori dello 0,1%, come lo zolfo e il cloro costituiscono tracce e la qualità dal dato non è particolarmente significativa per questo tipo di analisi. La presenza di tracce di zirconio è imputabile probabilmente al rivestimento refrattario presente all'interno del reattore. La somma degli elementi individuati varia tra il 4 e 7% in peso, sulla base delle caratteristiche del campione, la percentuale non identificata può essere con buona approssimazione attribuita principalmente a carbonio.

3.4.3. Char della Prova 11 e char commerciale

La caratterizzazione del char della Prova 11 è stata eseguita anche in prospettiva del suo utilizzo come riempimento per il sistema di abbattimento dei tar. Siccome il volume del char contenuto nel letto carbonioso è di circa $0,300\text{m}^3$ il char ottenuto dalle prove di gassificazione finora condotte non è sufficiente. Per questo motivo, si è scelto di eseguire le analisi su un campione di carbone commerciale, i cui risultati sono riportati di seguito assieme a quelli delle analisi sul char della Prova 11. I campioni sono stati caratterizzati in termini di densità di bulk, densità reale e grado di vuoti, quantificazione del contenuto di umidità e ceneri per via gravimetrica e con TGA. I risultati di tali analisi sono riportate nelle Tabelle 39-43 mentre i termogrammi sono riportati nelle Figure 88 e 89.

Tabella 39. Densità di bulk del char della Prova 11 e del carbone commerciale

Denominazione campione		Densità di bulk (kg/dm ³)	
		Singolo	Media
Prova 11	Replica1	0,241	0,242
	Replica2	0,241	
	Replica3	0,243	
	Replica4	0,241	
	Replica5	0,246	
	Replica6	0,241	
Carbone commerciale	Replica1	0,363	0,242
	Replica2	0,317	
	Replica3	0,330	
	Replica4	0,343	
	Replica5	0,340	
	Replica6	0,344	

Tabella 40. Densità reale del char della Prova 11 e della carbone commerciale.

Denominazione campione		Lunghezza media (mm)	Larghezza media (mm)	Spessore medio (mm)	Volume (mm ³)	Massa (g)	Densità reale (kg/dm ³)
Prova 11	Replica1	20,82	9,79	5,72	1165	0,5824	0,500
	Replica2	15,52	14,85	5,47	1260	1,1559	0,918
	Replica3	21,36	15,69	10,70	3584	1,8281	0,510
	Media=						0,643
Grado di vuoti=							0,62
Carbone commerciale	Replica1	25,67	8,19	7,78	1635	1,2537	0,767
	Replica2	21,79	12,79	10,26	2856	1,5282	0,535
	Replica3	20,53	12,33	11,77	2979	1,4383	0,819
	Media=						0,707
Grado di vuoti=							0,52

Tabella 41. Umidità (%wt) determinate con metodo gravimetrico.

Campione		Netto campione (g)	Netto campione essiccato (g)	Umidità wet basis (%wt)	Umidità dry basis (%wt)
Prova 11	Replica1	5,5319	5,4325	1,80	1,83
	Replica2	5,0283	4,9206	2,14	2,19
	Replica3	5,2491	5,1299	2,27	2,32
	Media=			2,07	2,11
Carbone Commerciale	Replica1	5,1012	4,8365	5,19	5,47
	Replica2	5,4442	5,1838	4,78	5,02
	Replica3	5,1509	4,9289	4,31	4,50
	Media=			4,76	5,00

Tabella 42. Contenuto di cenere (%wt dry basis) determinate con metodo gravimetrico

Campione		Netto campione (g)	Netto campione essiccato (g)	Netto cenere (g)	Contenuto cenere (%wt)
Prova 11	Replica1	5,5319	5,4325	0,2393	4,40
	Replica2	5,0283	4,9206	0,2259	4,59
	Replica3	5,2491	5,1299	0,2519	4,91
				Media=	4,64
Carbone commerciale	Replica1	5,1012	4,8365	0,0875	1,81
	Replica2	5,4442	5,1838	0,1034	1,99
	Replica3	5,1509	4,9289	0,1010	2,05
				Media=	1,95

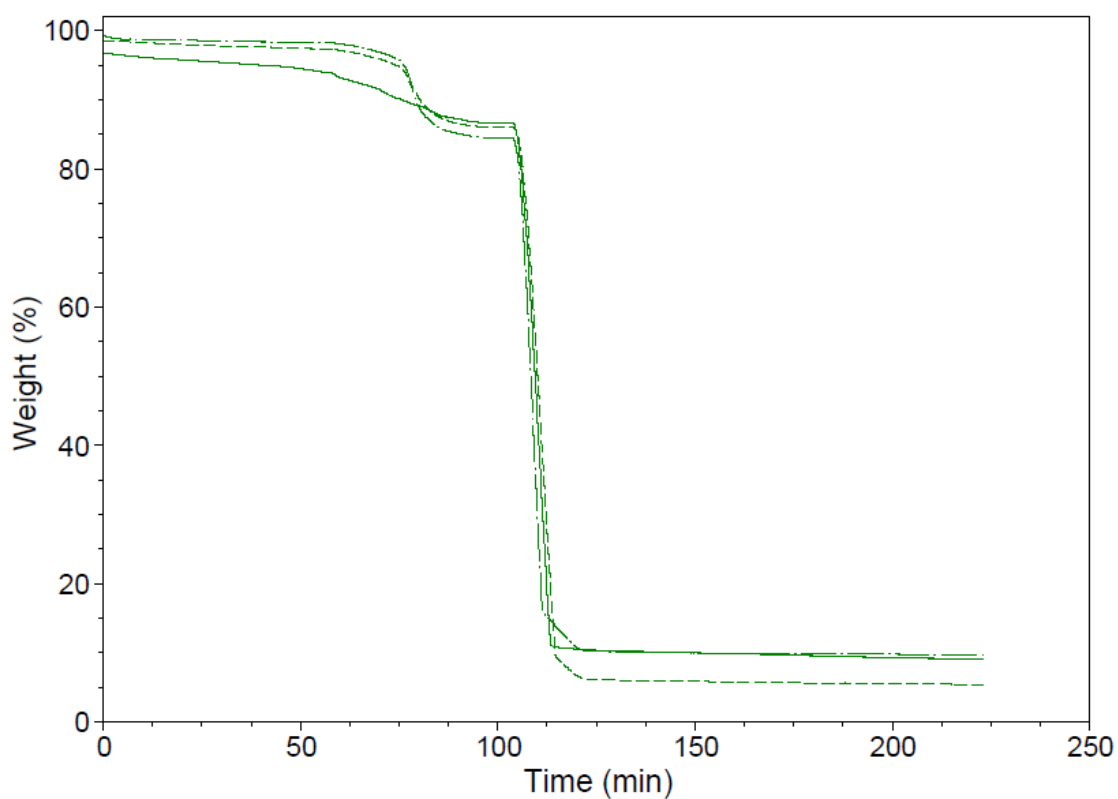


Figura 88: termogramma relativo al char della Prova 11, tripla ripetizione.

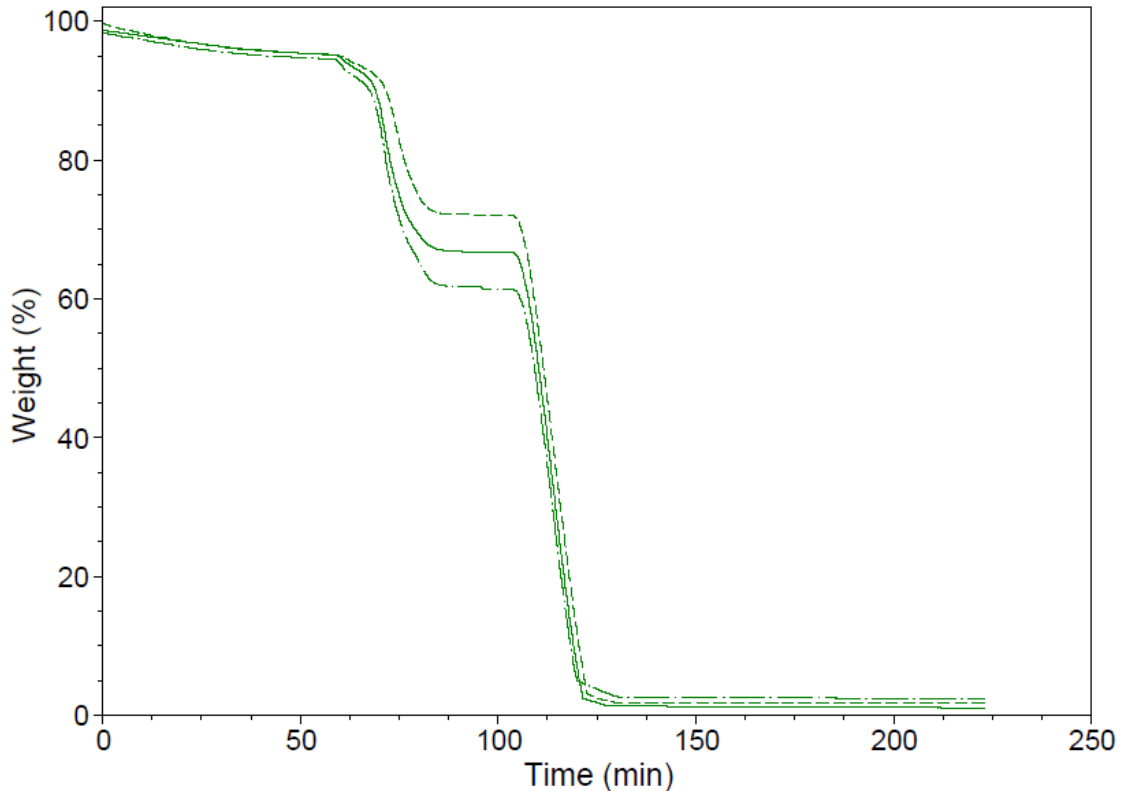


Figura 89: termogramma TGA relativo al carbone commerciale, tripla ripetizione.

Tabella 43. TGA del char della Prova 11 e del carbone commerciale.

Denominazione campione		Valore umidità (%wt)	Umidità media (%wt)	Valore sostanze volatili (%wt)	Sostanze volatili medie (%wt)	Valore ceneri (%wt)	Ceneri medio (%wt)
Prova 11	Replica 1	2,73		7,38		9,07	
	Replica 2	1,22	1,70	11,23	10,79	5,40	8,05
	Replica 3	1,14		13,76		9,69	
Carbone commerciale	Replica 4	3,76		33,22		2,43	
	Replica 5	4,42	3,90	23,23	28,30	1,70	1,73
	Replica 6	3,51		28,47		1,06	

Per quanto riguarda le densità di bulk, i valori dei tre campioni di char 11 sono simili tra loro, attestandosi nel range tra 0,241 e 0,246 kg/dm³ con una media complessiva pari a 0,242 kg/dm³, mentre i valori del campione di carbone commerciale sono compresi fra: 0,317 e 0,363 kg/dm³ con una media pari a 0,339 kg/dm³. La dispersione dei risultati è maggiore perché la pezzatura del campione è grossolana e la quantità di campione è scarsa.

Per quanto riguarda il contenuto di umidità secondo norma ASTM 3173 modificata, il char 11 ha un valore medio del 2,07wt% su base umida e la carbonella commerciale del 4.76wt% su base umida. I singoli valori del

contenuto di umidità sono molto simili fra loro per entrambi i campioni analizzati. Il carbone commerciale ha un contenuto di umidità circa doppio rispetto al carbone di gassificazione.

Dai risultati delle analisi TG emerge che il contenuto di sostanze volatili del campione di char della Prova 11 e il carbone commerciale sono molto diversi: circa il 10,97 e il 29,44%wt dry basis circa, rispettivamente. Questo è dovuto ai diversi processi di formazione dei materiali che, seppur avendo origine da materie prime simili, hanno subito processi di formazione differenti.

Per quanto riguarda il contenuto di ceneri, le analisi gravimetriche in muffola restituiscono valori del contenuto di ceneri medi di 4,64wt%dry basis circa per il char prodotto dalla prova di gassificazione 11, che non è compatibile con i risultati ottenuti con TGA e valore e 1,95wt% dry basis per il carbone commerciale che, al contrario è simile al risultato ottenuto con TGA.

A causa della necessità di proseguire le prove, il letto di carbone di sistema di abbattimento dei tar è stato costituito da carbone commerciale, sia perché i char autoprodotti non erano al momento sufficienti per riempire il serbatoio, sia perché le analisi condotte hanno dimostrato estrema differenza fra i vari campioni, indice di un funzionamento instabile dell'impianto. Una volta che i parametri operativi dell'impianto saranno ottimizzati per garantire un funzionamento costante, sarà necessario ripetere le analisi sul char di gassificazione più recente ed implementare il protocollo di analisi aggiungendo la caratterizzazione dell'area superficiale disponibile per mezzo di analisi BET .

3.5. Caratterizzazione Tar

In Tabella 44 è riportata una panoramica dei risultati ottenuti dall'analisi dei campioni prelevati con la procedura TSP.

Tabella 44. Panoramica dei TSP.

Prova e prelievo	Volume campionato	Punto prelievo	Contenuto pulviscolo	Contenuto tar	GC-MS	Orario	Durata
	m ³		g/m ³	g/m ³			min
5	0,100	2	0,000034	-	NO	-	-
8	0,100	2	0,000016	0,0019	NO	-	-

9a	0,200	2	0,136	2,226	SI	-	-
9b	0,200	2	0,134	0,4265	SI	-	-
10a	0,200	2	0,255	0,8410	SI	12.00	-
10b	0,200	3	0,0875	0,4250	SI	13.40	-
11a	0,200	2	0,061	0,619	SI	12.12	-
11b	0,200	3	0,0265	0,160	SI	14.25	-
13	0,200	3	0,343	1,160	NO	-	-
14a	0,200	1	1,457	39,7985	NO	14.56- 15.20	24
14b	0,200	1	0,986	19,1760	NO	15.53- 16.18	25
15	0,200	1	0,3805	2,3855	NO	13.01- 13.27	26
16	0,200	2	0,2070	1,4630	NO	13.58- 14.29	31
19a	0,100	1	1,314	33,26	NO	16.07	-
19b	0,102	1	0,066	2,617	NO	16.51	-
20a	0,100	1, sonda invertita	0,519	28,141	NO	14.22- 14.34	12
20b	0,100	1	0,484	32,126	NO	15.04- 15.17	13
20c	0,157	2	0,436	4,173	NO	15.57- 16.23	27
21	0,100	1	0,378	25,681	NO	11.47- 12.31	44

3.5.1. Prova 5:

I campioni ottenuti dal prelievo durante la Prova 5 sono stati preparati per analisi GC-MS filtrandoli con carta da filtro per usi generici (luce 80 μ m) e concentrandoli di circa 10 volte rispetto alla soluzione di partenza. I segnali ottenuti dalla GC-MS sono molto deboli, al limite del rumore strumentale, probabilmente a causa di una bassa concentrazione degli analiti. I risultati della prova non sono ritenuti significativi se non al fine di perfezionare la procedura di prelievo e preparazione per la GCMS, pertanto non vengono riportati.

3.5.2. Prova 8

A differenza della prova precedente, il contenuto delle bottiglie del TSP è stato unito in un solo campione, filtrato con carta da filtro per usi generici (luce 80 μ m) e concentrato per evaporazione del solvente tramite rotavapor.

La quantità di pulviscolo campionato è molto bassa ed è ipotizzabile che il campionamento sia stato effettuato con la sonda in equicorrente oppure che si

sia verificato un errore o un intasamento della sonda durante il prelievo. Per questo motivo, da questa prova in poi la procedura di prova è stata implementata con la pulizia di tutte le sonde prima di ogni avviamento dell'impianto. La quantità di tar contenuta è molto bassa e, poiché gli altri parametri di prova hanno dato esito di non rappresentatività, non si è proceduto con le analisi GC-MS di questo campione. La prova è ritenuta poco significativa a causa delle temperature basse registrate: per l'abbattimento dei tar è essenziale avere un'alta temperatura nella zona di combustione dell'impianto, che non è stata raggiunta a causa dei blocchi continui durante la prova.

3.5.3. Prova 9, 10, 11

Visti i problemi relativi alle scarse quantità di tar campionato, da questa prova la procedura TSP è stata modificata incrementando del doppio il volume di gas campionato e processando il contenuto delle bottiglie del TSP come un unico campione in modo da avere la quantità massima di campione possibile.

Questi accorgimenti hanno permesso di ottenere un campione sufficiente a completare la caratterizzazione dei tar.

La prova numero 9 ha visto la conduzione di due TSP dallo stesso punto di prelievo. Questa modalità permette di dimostrare che le condizioni operative applicate al processo di gassificazione influiscono notevolmente sulla produzione del tar. In questo caso i trascinalamenti di particolato sono comparabili, sintomo di portate di gas con caratteristiche comparabili in termini di quantità e velocità di flusso, poiché regolate manualmente dalla modulazione della ventola, mentre il quantitativo di tar risulta circa 5 volte inferiore per il secondo campionamento, indice di variazioni nell'equilibrio nel complesso sistema di reazioni che avviene all'intero del reattore. In particolare, come già descritto nella parte introduttiva, un maggior quantitativo di tar può essere associato a temperature basse nella zona di combustione, che non permettono né un'ottimale reattività con il char né, tantomeno, il loro cracking; tempi di permanenza del gas nel reattore troppo brevi (quindi alti valori di CLF) e bassa velocità di riscaldamento durante la fase di pirolisi, che sposta la distribuzione dei prodotti verso l'ottenimento gas condensabili.

Durante le prove 10 e 11 sono stati eseguiti due campionamenti da due punti di prelievo differenti. Questa modalità operativa alternativa permette di stimare il grado di sporco delle condutture tra i due punti di campionamento. Com'è intuitivo supporre, infatti, per entrambe le prove i TSP condotti al punto 3 mostrano quantitativi di tar e particolato inferiori rispetto a quelli condotti al punto 2. Ciò indica che parte del materiale trascinato dal gas si ferma nella serpentina dello scambiatore gas/acqua.

Anche la preparazione dei campioni per le analisi GC-MS è stata modificata sulla base dei risultati deludenti delle caratterizzazioni precedenti: dopo aver completamente evaporato il solvente, 250 μ l di tar vengono aggiunti a 5 ml di diclorometano, agitati e lasciati depositare per 10 minuti. Successivamente, 1ml di soluzione surnatante viene prelevata e aggiunta a 5ml di diclorometano. La soluzione è nuovamente agitata e fatta depositare per 10 minuti e viene prelevato il campione per la GC-MS con una diluizione di 126 volte rispetto al tar puro. I campioni relativi alle prove 9b, 10a, 10b, 11a, e 11b vengono invece preparati analogamente a quello della Prova 5 per verificare che la concentrazione 10 volte maggiore rispetto alla soluzione di partenza sia effettivamente insufficiente. Nessuna di questi campioni ha generato correnti ioniche abbastanza forti durante la determinazione dello spettro di massa. Per questo motivo, tutti i campioni sono stati nuovamente portati a secco, pesati e preparati con una concentrazione di 0,015 g di tar per ml di isopropanolo e le analisi sono state ripetute. Visto che l'analisi in queste condizioni ha dato buoni risultati, tutti i successivi campioni sono stati analizzati con questa procedura, poi inserita nelle procedure standard interne. I cromatogrammi dei vari campioni sono riportati nelle Figure 90-113. L'analisi degli spettri di massa ha permesso il riconoscimento di diversi tar e ha portato alla stesura di un database nel quale è riportata, per ogni molecola, tempo di ritenzione, probabilità di identificazione dello spettro di massa ed area sottesa nello spettro GC. Tale database attualmente non è ancora stato sfruttato per analisi quantitative ma rappresenterà la base di sviluppi futuri mirati alla caratterizzazione più approfondita dei tar. Va però precisato che condurre lo studio con questa tecnica non è esaustivo perché l'assetto analitico utilizzato non è in grado di rilevare composti con peso molecolare sopra ai 300g/mol, che sono superati dalle specie di tar più pesanti. Inoltre, la procedura di evaporazione del solvente nella

preparazione del campione comporta la perdita delle componenti più leggere come toluene e xileni, tuttavia si ritiene che queste specie siano in quantità trascurabile nel complesso dei tar campionati e che questa approssimazione è un buon compromesso, consentendo una procedura più rapida di quantificazione e riconoscimento dei tar.

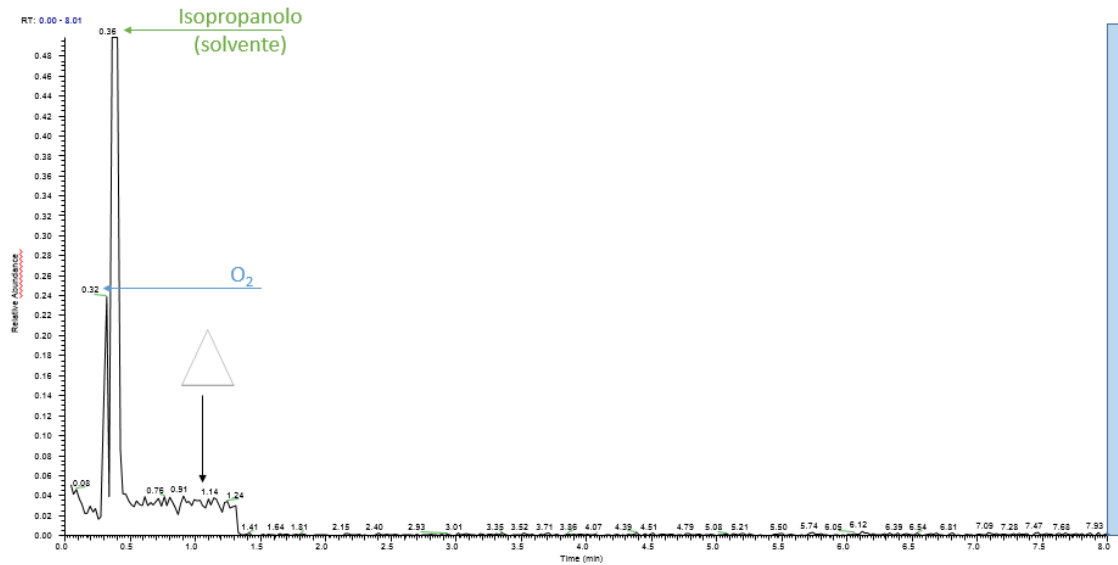


Figura 90. Cromatogramma GC dei tar della Prova 9a fra 0-8 minuti di tempo di ritenzione.

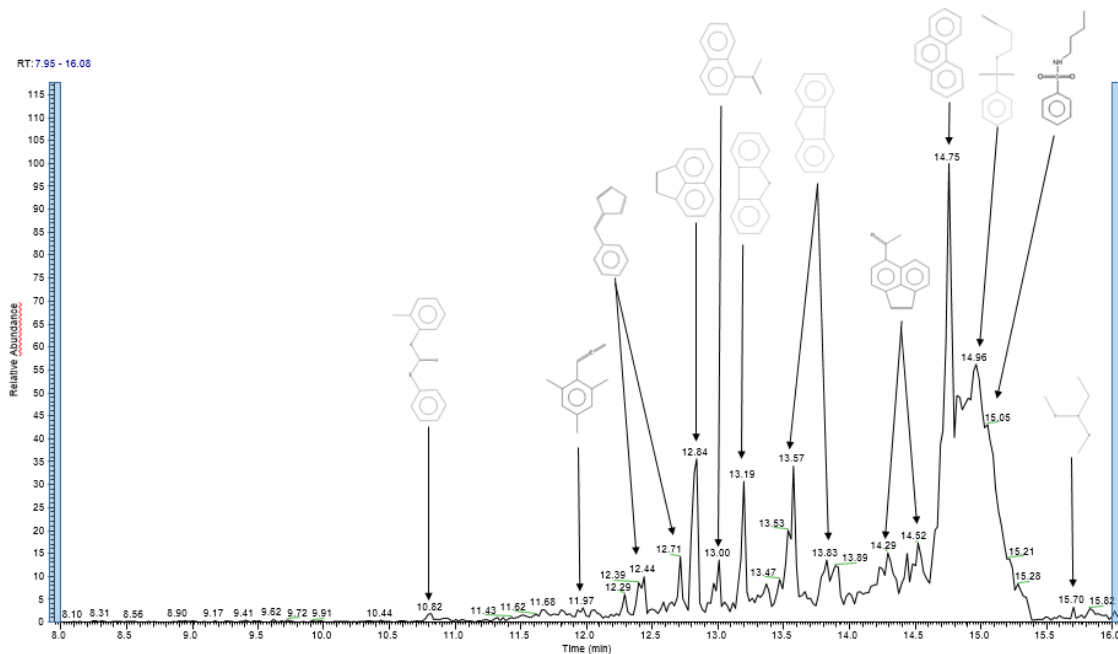


Figura 91: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9a fra 8-16 minuti di tempo di ritenzione.

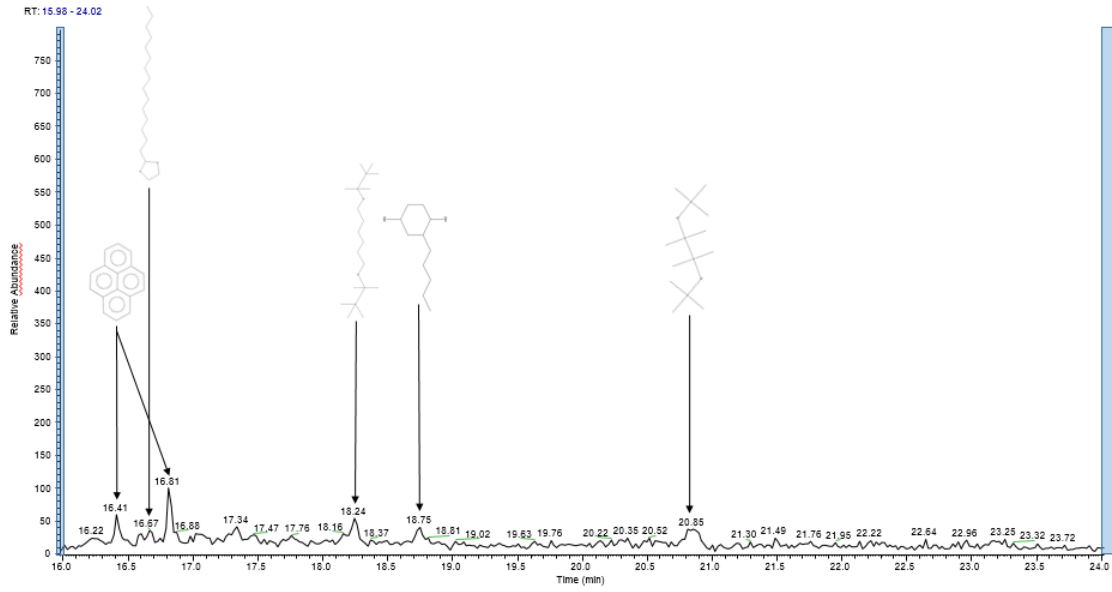


Figura 92: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9a fra 16-24 minuti di tempo di ritenzione.

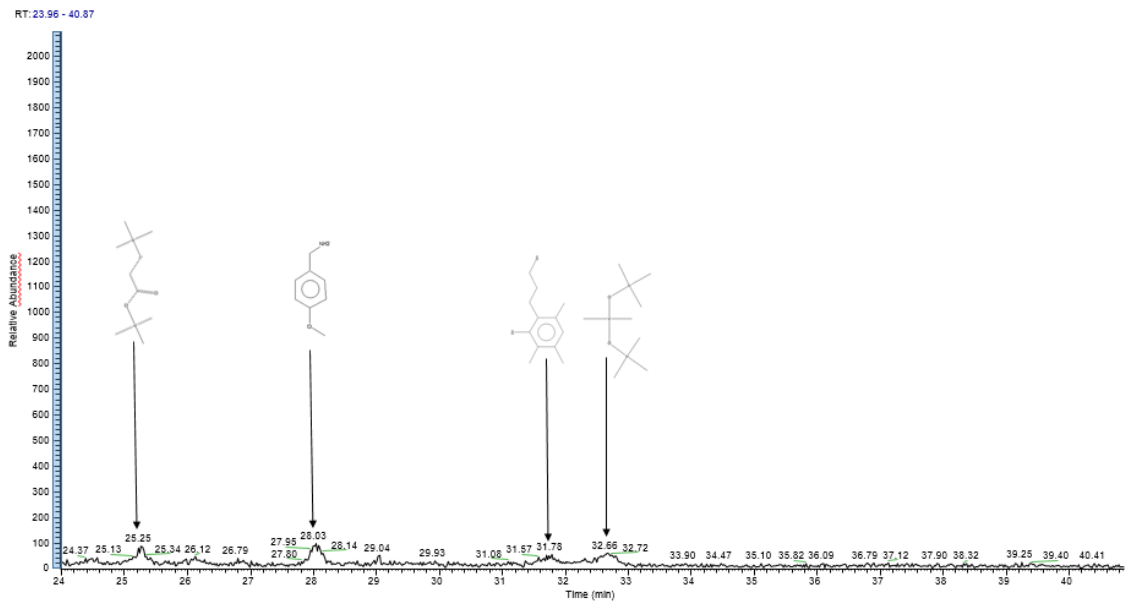


Figura 93: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9a fra 24-41 minuti di tempo di ritenzione.

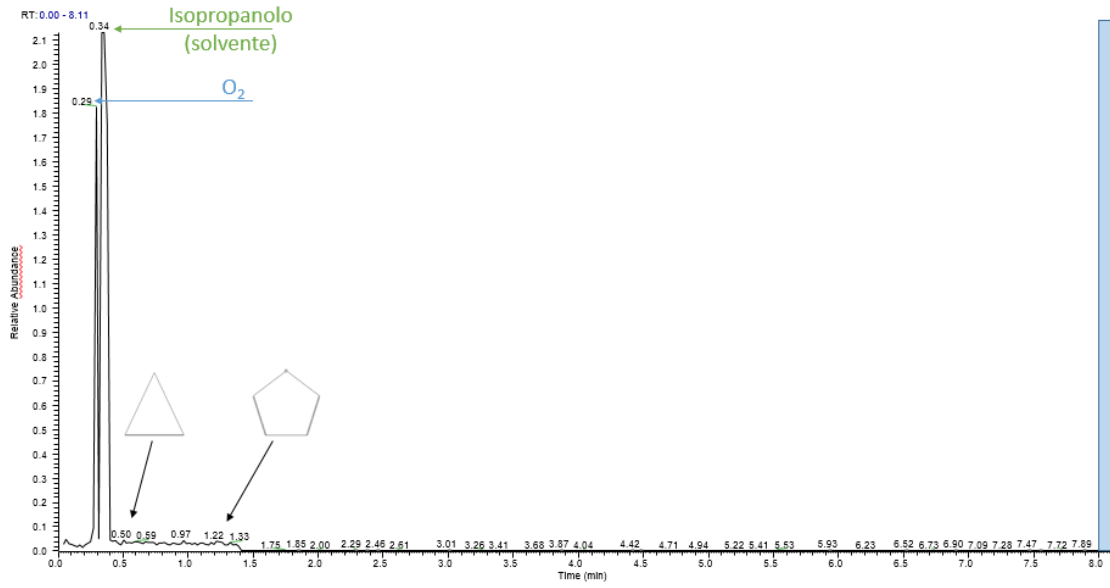


Figura 94: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9b fra 0-8 minuti di tempo di ritenzione.

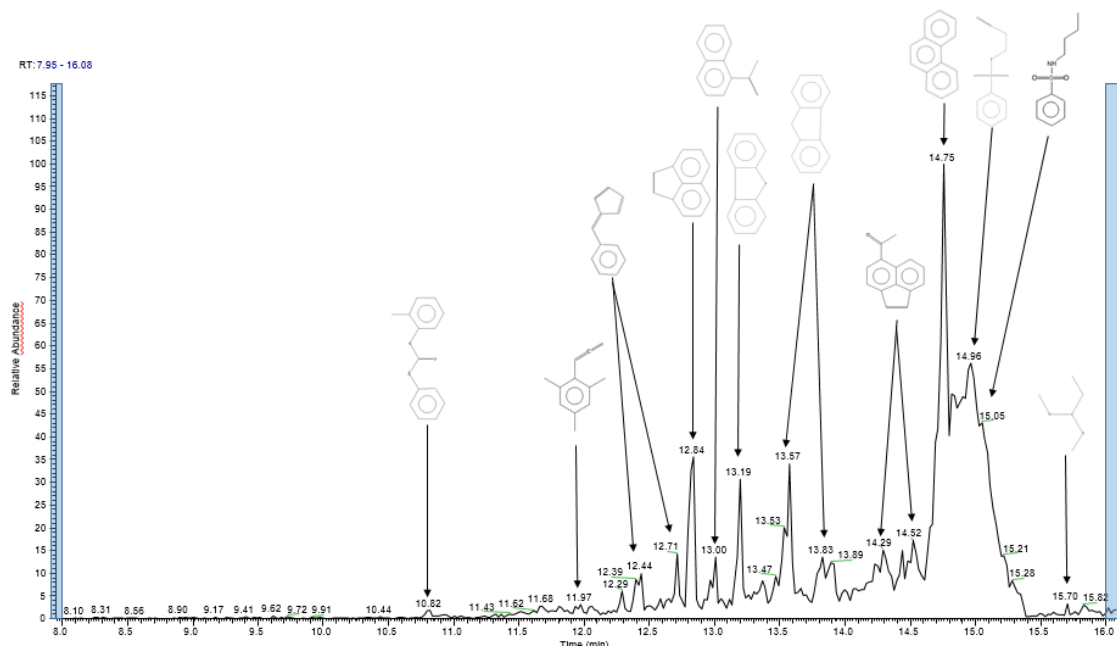


Figura 95: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9b fra 8-16 minuti di tempo di ritenzione.

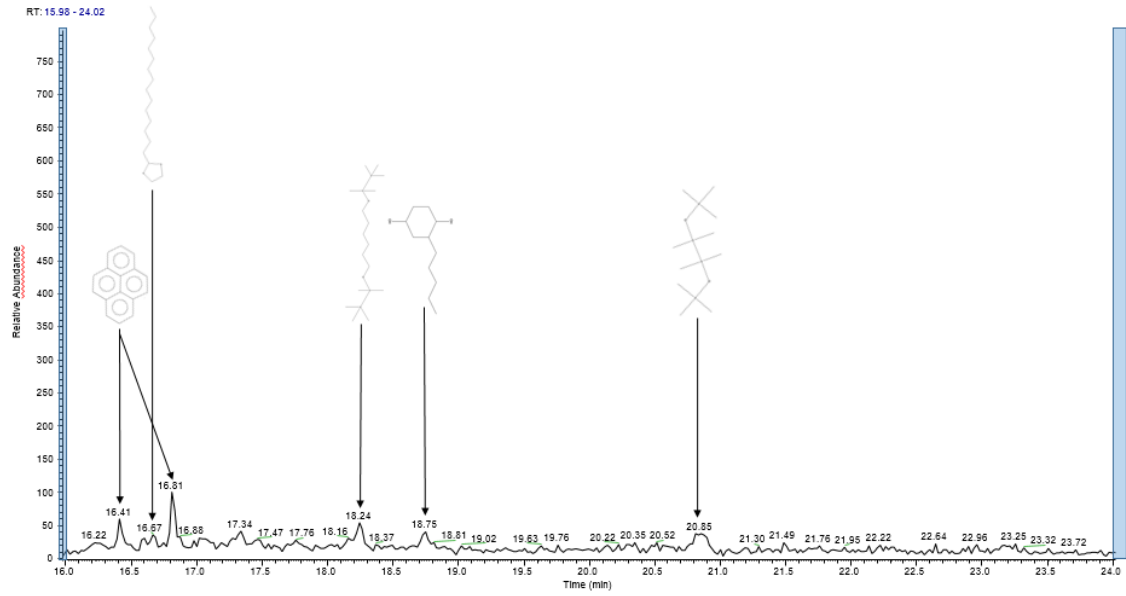


Figura 96: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9b fra 16-24 minuti di tempo di ritenzione.

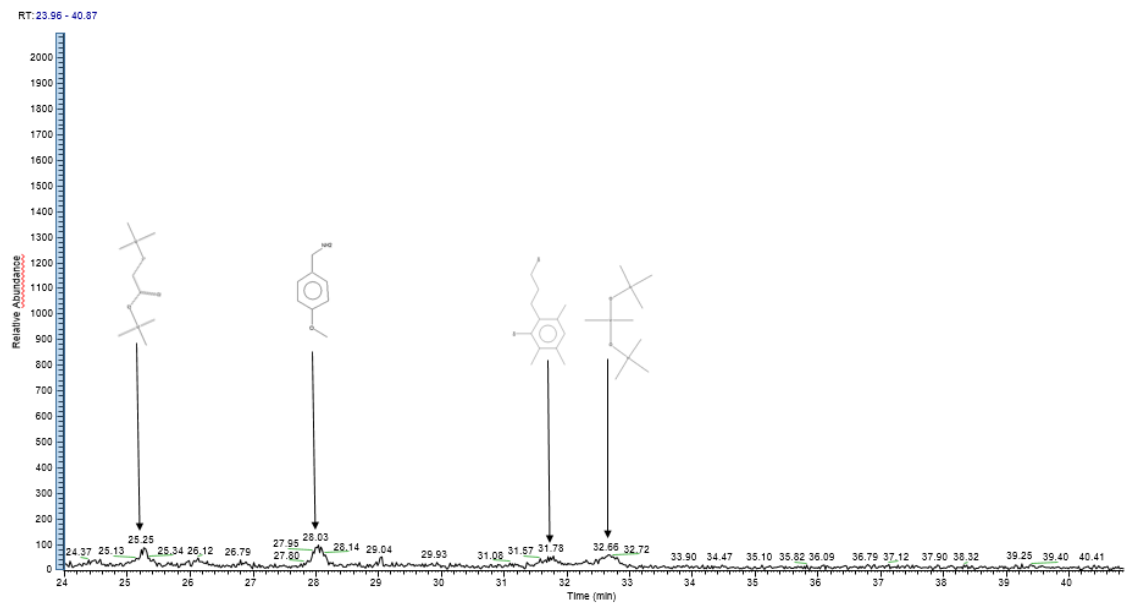


Figura 97: Cromatogramma GC dei tar della Prova 9b fra 24-41 minuti di tempo di ritenzione.

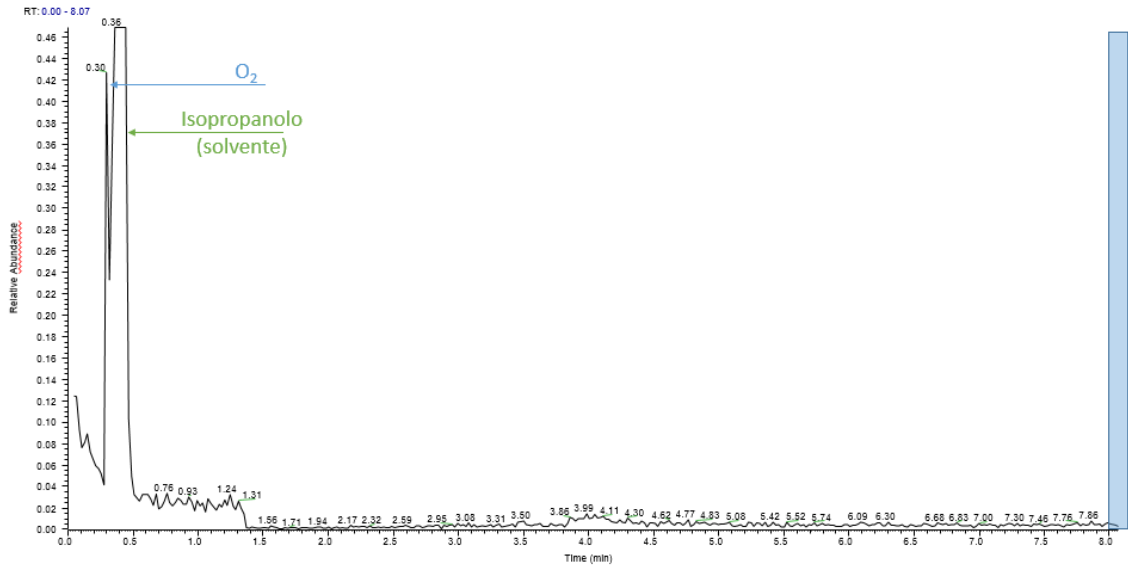


Figura 98: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10a fra 0-8 minuti di tempo di ritenzione.

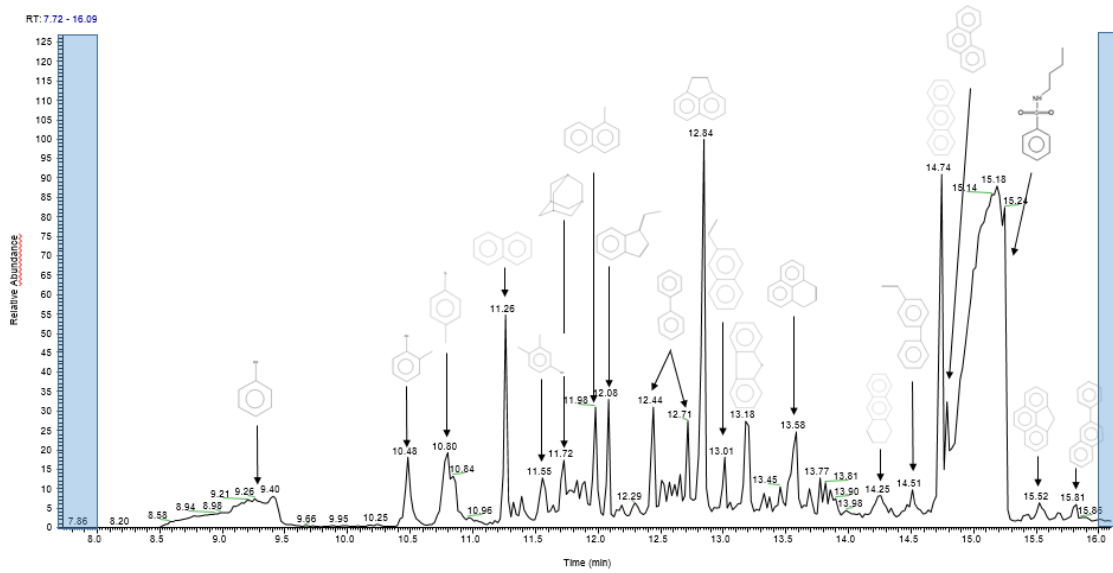


Figura 99: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10a fra 8-16 minuti di tempo di ritenzione.

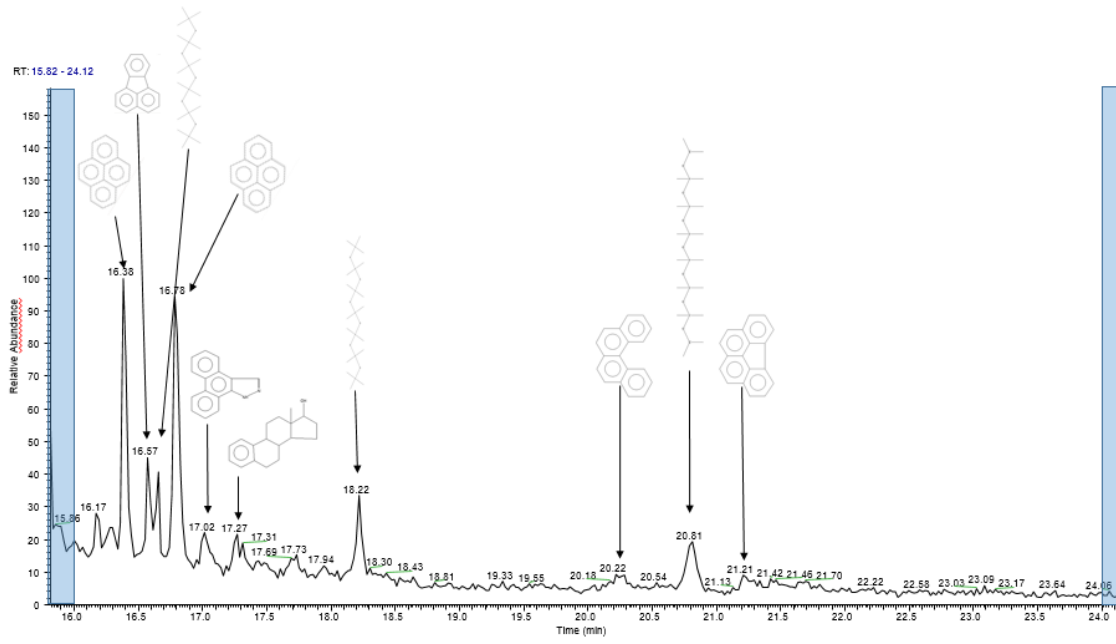


Figura 100: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10a fra 16-24 minuti di tempo di ritenzione.

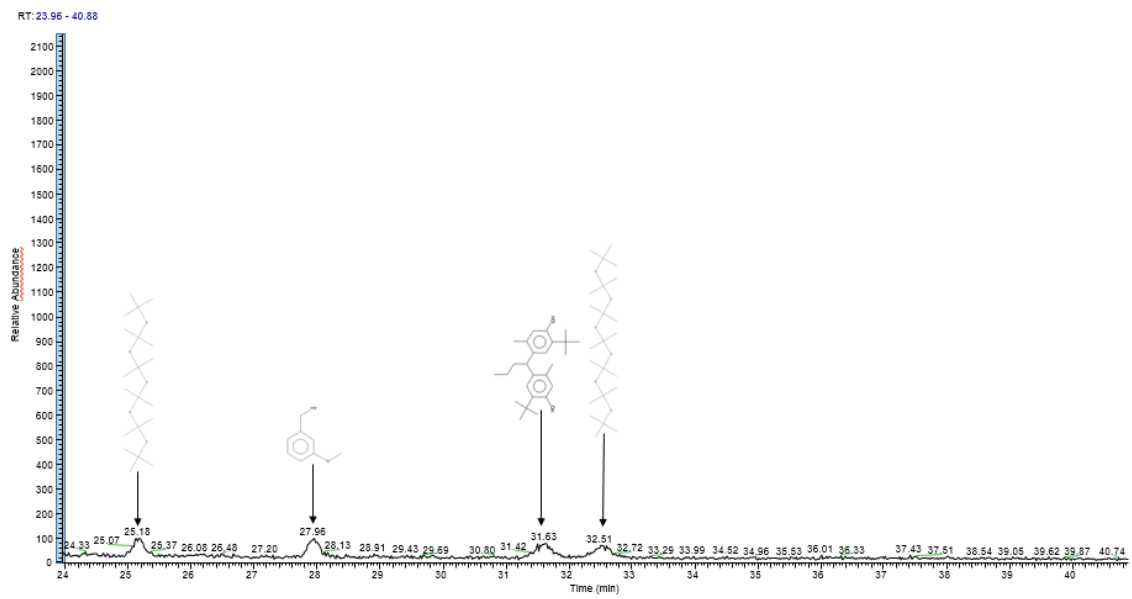


Figura 101: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10a fra 24-41 minuti di tempo di ritenzione.

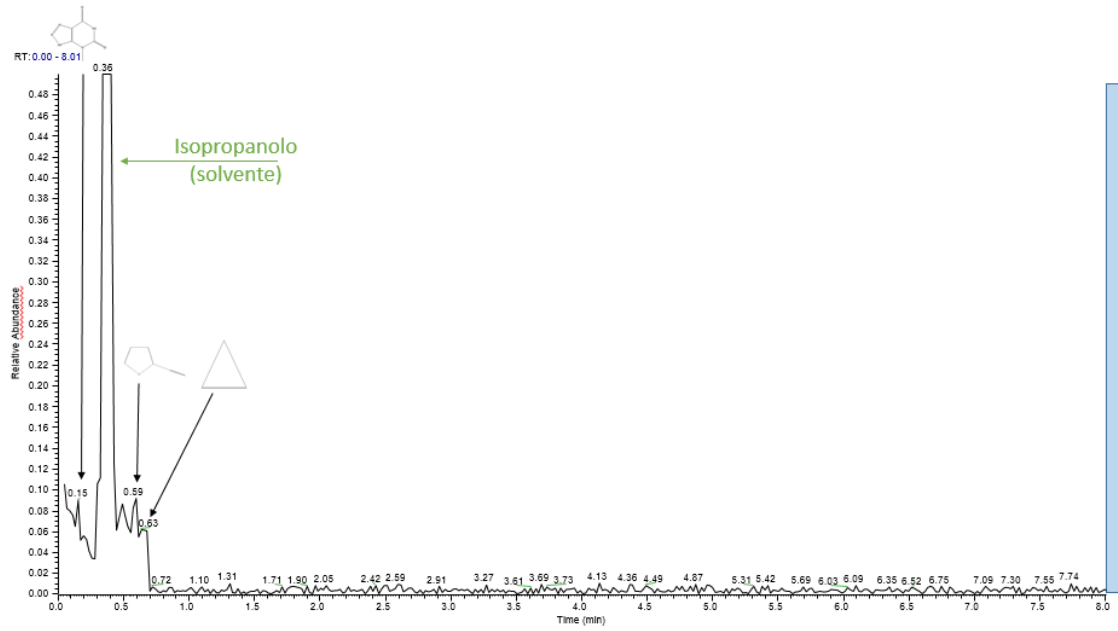


Figura 102: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10b fra 0-8 minuti di tempo di ritenzione.

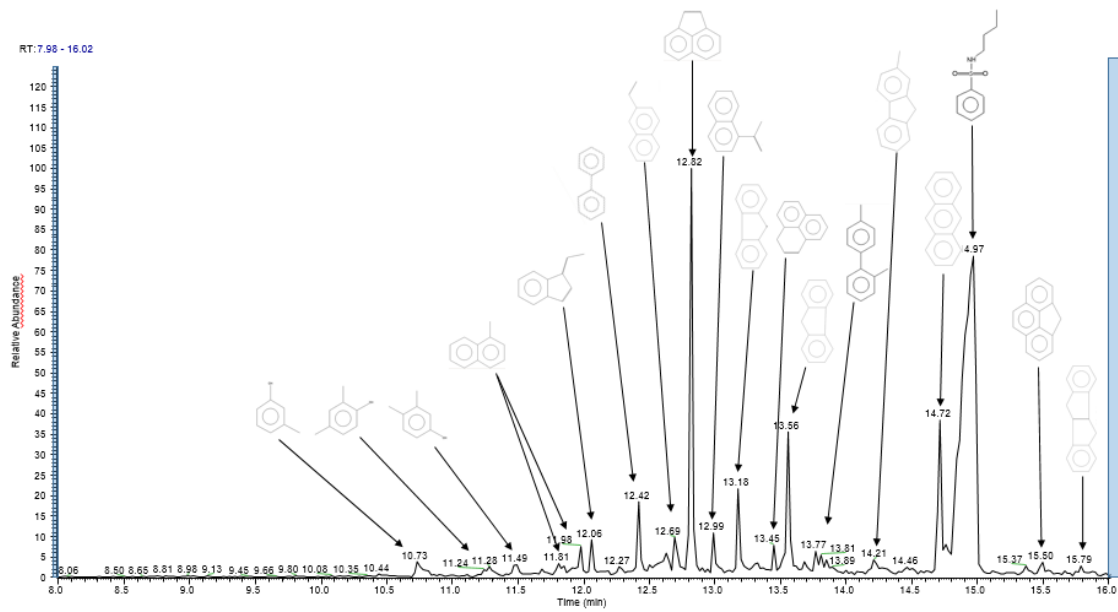


Figura 103: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10b fra 8-16 minuti di tempo di ritenzione.

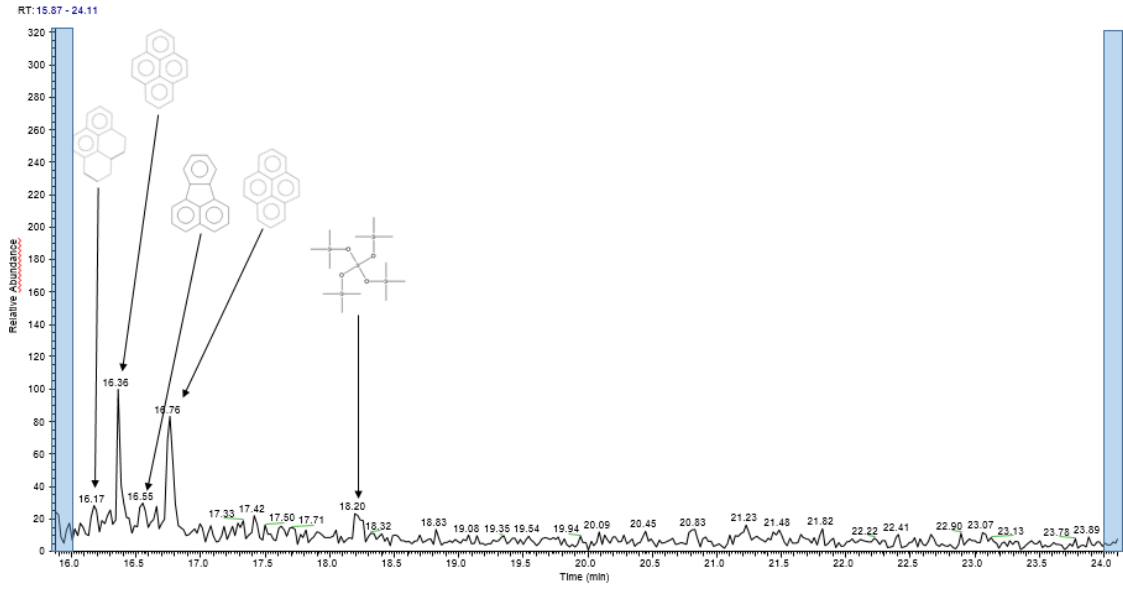


Figura 104: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10b fra 16-24 minuti di tempo di ritenzione.

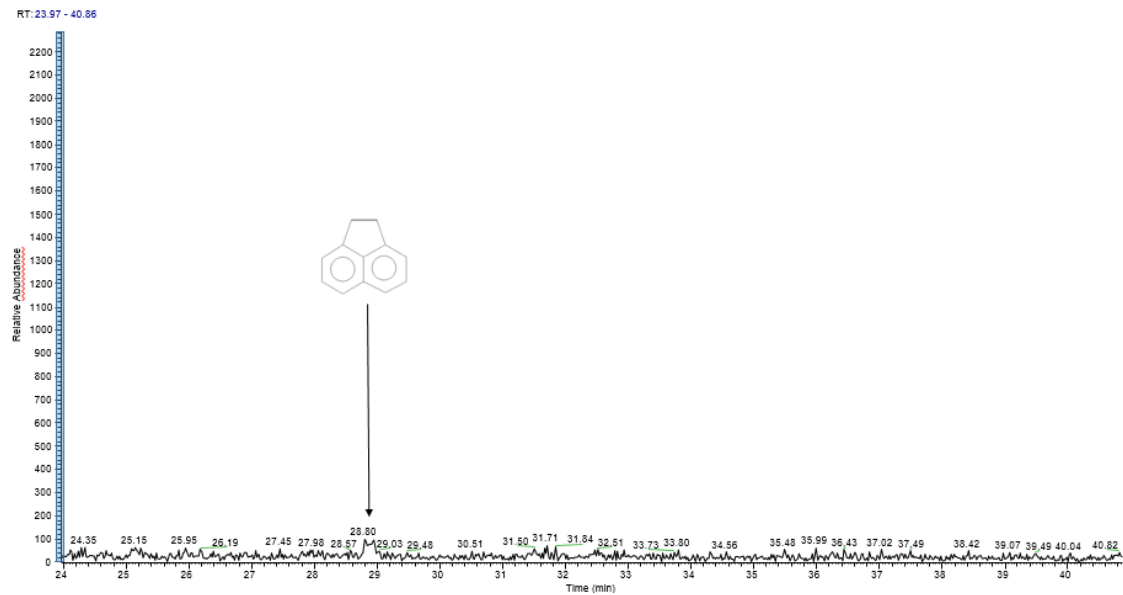


Figura 105: Cromatogramma GC dei tar della Prova 10b fra 24-41 minuti di tempo di ritenzione.

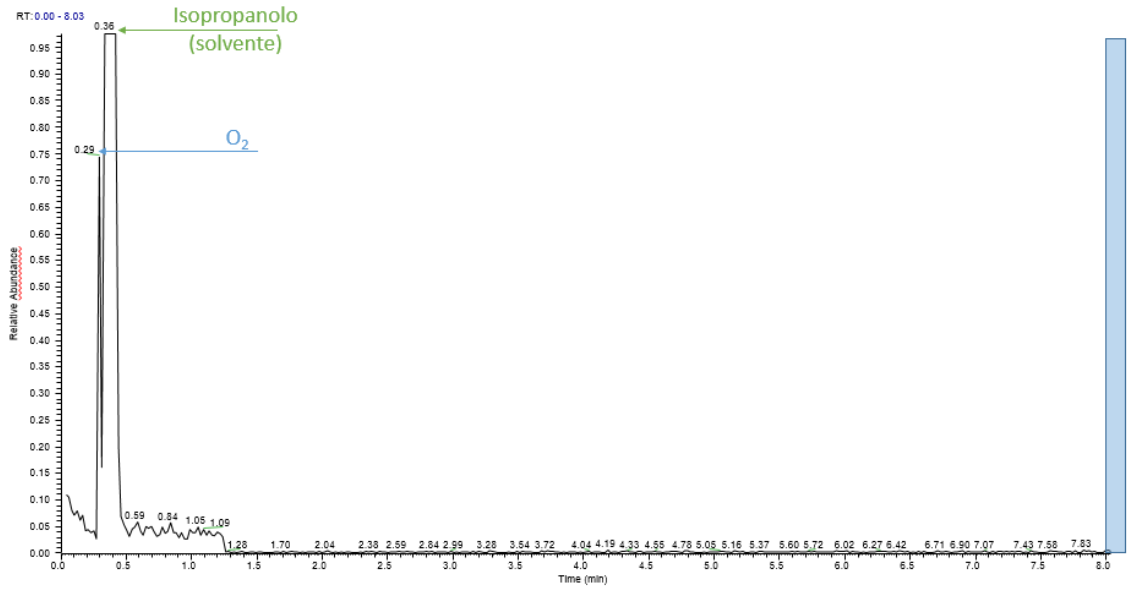


Figura 106: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11a fra 0-8 minuti di tempo di ritenzione.

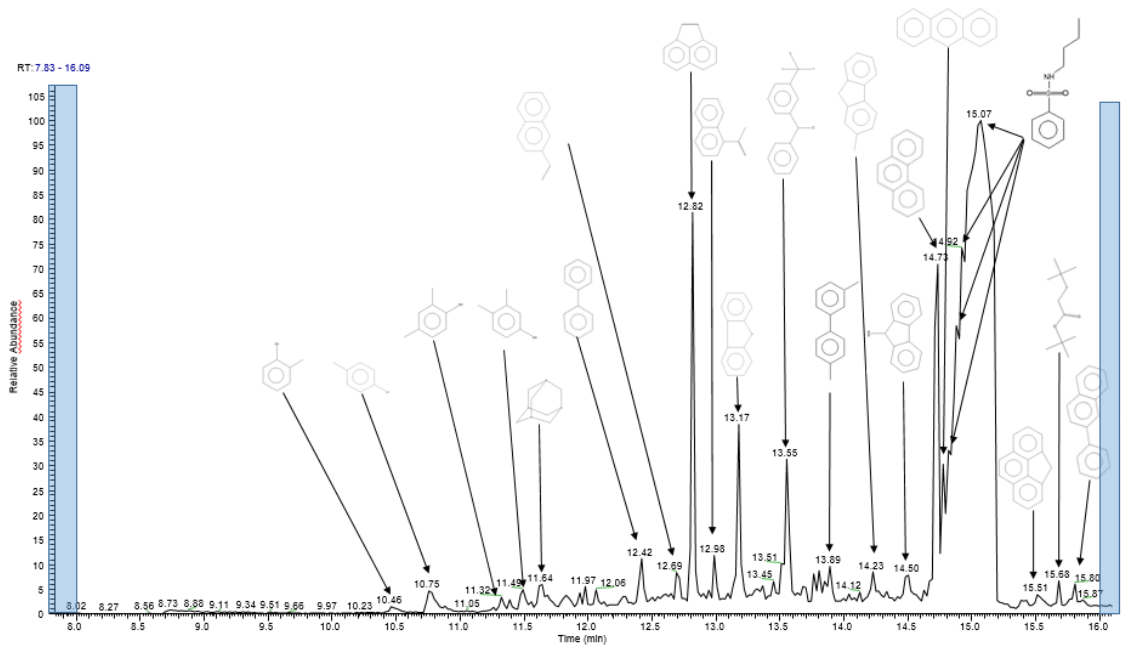


Figura 107: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11a fra 8-16 minuti di tempo di ritenzione.

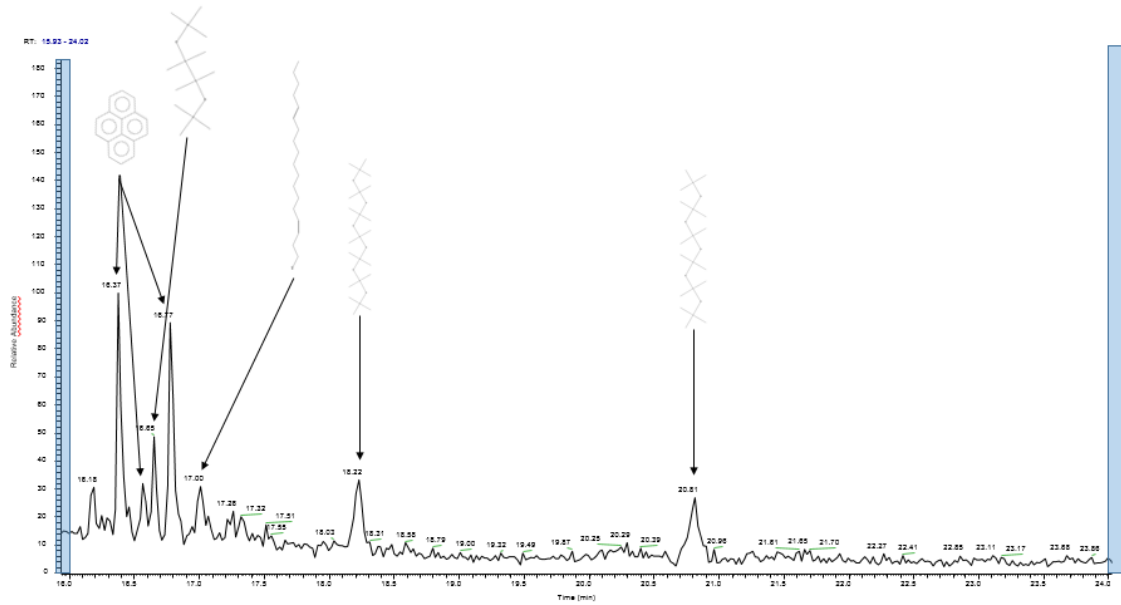


Figura 108: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11a fra 16-24 minuti di tempo di ritenzione.



Figura 109: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11a fra 24-41 minuti di tempo di ritenzione.

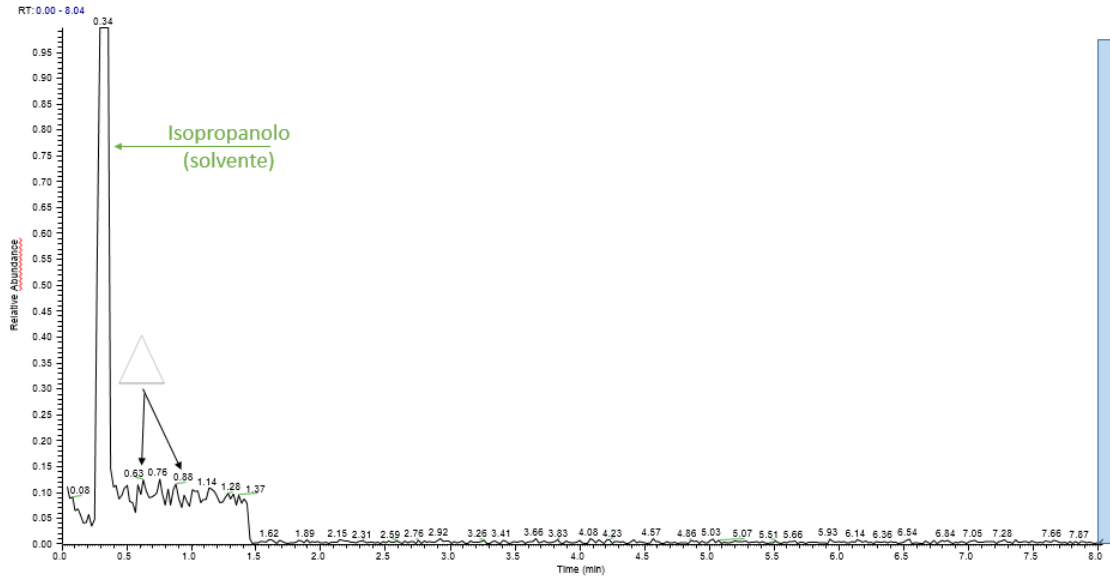


Figura 110: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11b fra 0-8 minuti di tempo di ritenzione.

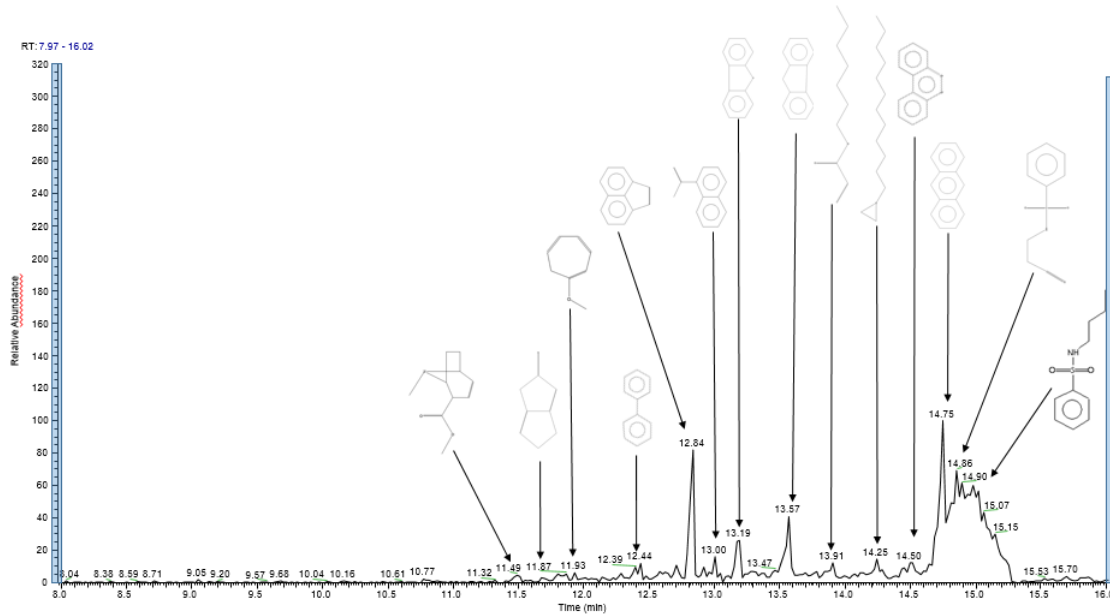


Figura 111: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11b fra 8-16 minuti di tempo di ritenzione.

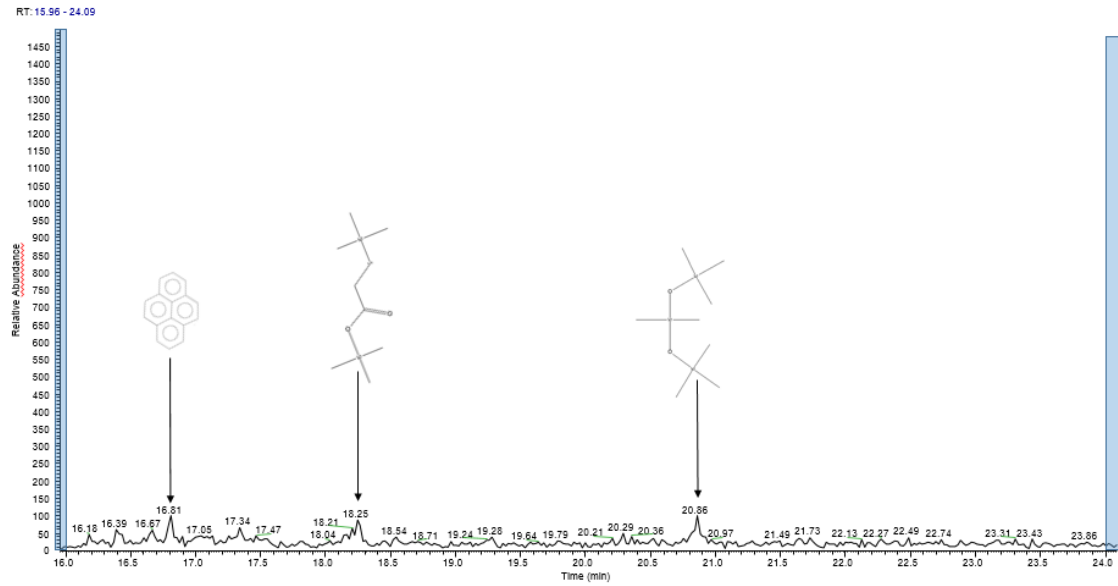


Figura 112: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11b fra 16-24 minuti di tempo di ritenzione.

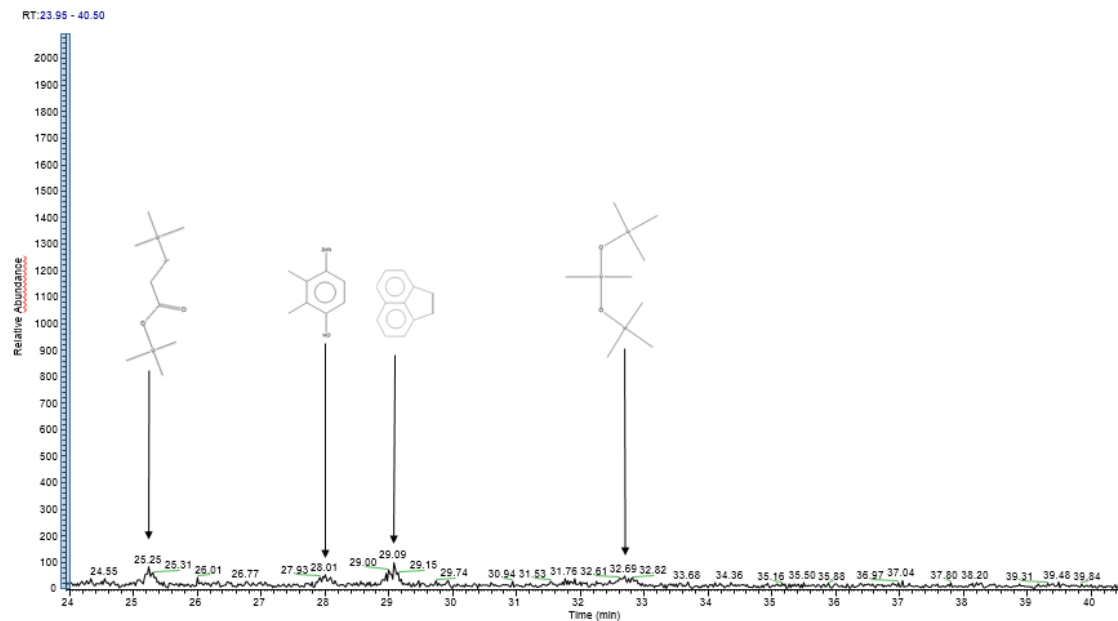


Figura 113: Cromatogramma GC dei tar della Prova 11b fra 24-41 minuti di tempo di ritenzione.

Nei tar analizzati sono stati identificati composti mono- e poli-aromatici come tolueni sostituiti, naftalene, antracene, fenantrene, ecc., tutti composti tipici dei tar, che trovano riscontro in letteratura [57]

Dopo lo svolgimento delle GC-MS i campioni sono stati stoccati e si è notato che una fine polvere nera tende a depositarsi sul fondo. Le filtrazioni successive

sono quindi state condotte utilizzando una carta da filtro con luce inferiore, pari a $2\ \mu\text{m}$.

3.5.4. Prove 13, 14, 15, 16 e 19

I risultati dei campioni delle prove 13-19 sono stati raggruppati perché prelevati nel corso di prove successive all'installazione del sistema di abbattimento del tar ma prima dell'utilizzo della Biomassa 2. La determinazione del contenuto di tar con il TSP è utile a verificare che il sistema di abbattimento funzioni correttamente. Questa prova, però, non è sufficiente a capire quale sia il meccanismo di riduzione dei tar perché alle basse temperature di lavoro raggiunte è ipotizzabile che i composti bassobollenti abbiano condensato sulla superficie delle particelle carboniose, fenomeno parzialmente confermato dall'incremento delle perdite di carico del letto di carbone con il procedere delle prove. Uno degli sviluppi futuri che possono essere attuati per migliorare la campagna sperimentale è verificare che ciò non avvenga confrontando i risultati di analisi di char vergine e char utilizzato per l'abbattimento, sia con metodi estrattivi che con tecniche microscopiche o di analisi superficiale.

Tutti i risultati descritti di seguito sono stati ottenuti filtrando i campioni con un filtro con luce da $2\ \mu\text{m}$.

Per quanto riguarda la Prova 13, il campione contiene una quantità di tar pari a $1,160\text{g}/\text{m}^3$, una quantità 3 volte maggiore rispetto al campione 10b e 7 volte maggiore rispetto al campione 11b a parità di punto di prelievo (punto 3)

Per quanto riguarda la Prova 14, è possibile osservare che la quantità di pulviscolo e di tar campionati durante tutti e due i prelievi (avvenuti entrambi sul punto di campionamento 1) sono molto maggiori rispetto a qualsiasi altro eseguito raggiungendo valori di $1,457\text{ g}/\text{m}^3$ e $0,986\text{ g}/\text{m}^3$ per il pulviscolo e $39,80\text{ g}/\text{m}^3$ e $19,80\text{ g}/\text{m}^3$ rispettivamente per i tar. Questo è imputabile al fatto che il punto 1 si trova subito dopo l'uscita del reattore e viene effettuato a caldo, quindi i tar non hanno modo di condensare all'interno delle tubazioni. Questo valore rappresenta quindi quello reale prodotto all'interno del reattore durante le reazioni che ivi avvengono. La quantità di pulviscolo e tar che vengono campionate al punto 1, possono causare intasamenti della sonda di prelievo all'interno del piping. Per questo motivo, come detto, prima dell'avviamento

dell'impianto si procede alla pulizia delle sonde iniettando al loro interno un flusso di gas inerte prima di effettuare il TSP. Questo accorgimento è stato adottato per tutti i prelievi successivi.

Nonostante entrambi i prelievi della Prova 14 siano stati effettuati sul punto 1, i valori di tar e di particolato raccolti differiscono fra loro: il primo prelievo della giornata contiene circa il 107% di tar e il 48% in più di pulviscolo rispetto al secondo. Si può supporre che il secondo prelievo sia stato effettuato durante una fase in cui il reattore produceva meno gas. Le due percentuali differiscono di molto quindi non sembra esserci una proporzionalità diretta fra la quantità di tar e quantità di pulviscolo formati durante la reazione. Alternativamente è possibile ipotizzare che durante il secondo prelievo la sonda si sia parzialmente otturata, in questo caso, l'occlusione impedirebbe preferenzialmente il passaggio del particolato, riducendone (come in effetti succede) l'incremento rispetto al primo prelievo.

Per quanto riguarda la Prova 15, il prelievo è stato eseguito sul punto 1, ha un contenuto di pulviscolo e tar pari a circa $0,38\text{g}/\text{m}^3$ e $2,38\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente che risulta molto basso in relazione ai risultati ottenuti dai campionamenti della Prova 14, probabilmente a causa del fatto che in nel momento del prelievo i processi predominanti all'interno del reattore erano quelli di combustione.

Per quanto riguarda la Prova 16, i risultati sono simili a quelli della Prova 13. Il fatto che il contenuto di tar, pari a circa $1,46\text{g}/\text{m}^3$ sia leggermente superiore è in linea con le aspettative a causa della condensazione dei tar all' interno delle tubature fra il punto di prelievo 2 e il 3. Il contenuto di pulviscolo, invece, è anomalo: il campione tar16 ne contiene una quantità minore, circa $0,21\text{g}/\text{m}^3$ nonostante sia stato campionato in un punto più vicino al reattore.

Per quanto riguarda la Prova 19, il contenuto di tar del campione tar19a è simile a quello del campione tar14a, entrambi hanno un contenuto di molto alto, rispettivamente 39 e $33\text{g}/\text{m}^3$. Nell'apparato di campionamento, il contatore che misura il volume del gas è a valle delle bottiglie di raccolta quindi il gas quantificato è freddo. Poiché si assume che la temperatura del gas misurato sia 0°C , considerando trascurabile l'effetto della depressione e che i gas abbiano comportamento ideale, questi valori corrispondono rispettivamente a $39\text{g}/\text{Nm}^3$ e $33\text{g}/\text{Nm}^3$. Questi risultati sono più alti rispetto sia ai valori riportati in letteratura riguardo alla produzione di tar di un impianto downdraft ($0,015\text{-}3\text{g}/\text{Nm}^3$ [64]) che

al limite di tar che può essere alimentato in un motore a combustione interna $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ [77].

Analogamente alla Prova 14, anche i valori delle due analisi effettuate sul punto 1 presentano differenze molto alte a parità del punto di campionamento: il contenuto di tar del primo prelievo è 25 volte maggiore a quello del secondo, mentre il contenuto di pulviscolo del primo prelievo è circa 20 volte maggiore rispetto al secondo. Differenze di questa entità possono essere imputate o a forti oscillazioni dei parametri operativi del reattore o all'occlusione della sonda di prelievo.

3.5.5. Prova 20 e 21

I risultati delle due prove sono stati raggruppati perché la biomassa alimentata al reattore è stata cambiata, quindi non sono confrontabili con quelli precedenti.

Per quanto riguarda la Prova 20, il campione 20a è stato prelevato con la sonda invertita (in equicorrente) dal punto di campionamento 1, cioè con il foro di prelievo nella direzione del flusso di gas all'interno dell'impianto. I risultati ottenuti, però, non differiscono drasticamente da quelli della Prova 20b, che è stata condotta sullo stesso punto di campionamento ma con la sonda in controcorrente, tanto è vero che il contenuto di pulviscolo del primo prelievo è maggiore rispetto a quello del secondo. Questa osservazione sperimentale potrebbe costituire uno spunto valido per cambiare la procedura di campionamento allo scopo di ridurre fenomeni di intasamento della sonda, problema che ha inficiato notevolmente le prove nel corso della sperimentazione. Questo aspetto va verificato in futuro per migliorare la procedura operativa di caratterizzazione.

Il campione 20c, campionato al punto di prelievo 2, in quanto il contenuto di pulviscolo, pari a $0,436\text{ g}/\text{m}^3$ è simile a quello dei primi due prelievi, mentre il tar risulta molto inferiore, con una concentrazione pari a circa il 15% del prelievo primo prelievo e il 12% rispetto al secondo. Tuttavia, il campionamento è stato interrotto a $0,157\text{m}^3$ su $0,200\text{m}^3$ prefissati a causa del lungo tempo di prelievo che può essere indice di un intasamento della sonda.

Il campione 21 è stato prelevato dal punto 1 e sia il contenuto di pulviscolo che di tar sono leggermente inferiore rispetto a quelli del campionamento 20b: rispettivamente il 27% in meno e 9% in meno. In termini assoluti, queste differenze non sembrano piccole ma considerando la variabilità dei risultati ottenuti in questo tipo di prove, sono da considerarsi accettabili. Anche in questo caso il campionamento è stato particolarmente lungo rispetto agli altri effettuati sul punto (44 minuti contro i 13 minuti impiegati solitamente), questo potrebbe significare che si verificato un intasamento e i dati non sarebbero in questo caso rappresentativi. I TSP ottenuti da queste prove non sono ritenuti significativi al fine della quantificazione perché l'utilizzo di una biomassa con alto contenuto di umidità ha compromesso tutte le temperature dell'impianto.

3.5.6. Conclusioni generali sui tar e pulviscolo

In conclusione è possibile affermare che nessuno dei dati raccolti, per varie cause, è significativo per la quantificazione dei tar perché nessuna prova ha garantito la compresenza di un funzionamento stabile dell'impianto e la riuscita di un prelievo di tar. In definitiva, il protocollo prevede un procedimento complesso e poco affidabile, specialmente in una fase della sperimentazione in cui non è ancora possibile condurre l'impianto in regimi stabili. La preparazione dell'apparato comporta l'assenza di un operatore dal monitoraggio e dalla conduzione dell'impianto, i lunghi tempi di campionamento implicano la copertura di processi diversi che avvengono all'interno del reattore.

Una volta che l'impianto verrà condotto in condizioni stabili occorrerà valutare nuovamente l'affidabilità del protocollo; in caso di responso negativo dovranno essere prese in esame tecniche di campionamento alternative che, seppur meno consolidate, potrebbero rivelarsi più adatte alla situazione contingente.

Per quanto riguarda il contenuto di tar nell'alimentazione del motore a combustione, è necessario precisare che le classi di tar descritte nell'introduzione hanno comportamenti chimico-fisico molto differenti: tar più pesanti infatti, hanno temperature di ebollizione, viscosità e densità più alte rispetto ai tar con un peso molecolare basso. Per questo motivo, è riduttivo

imporre limiti quantitativi in ingresso al motore se non viene specificata la classe di appartenenza di questi composti. La caratterizzazione che potrebbe essere svolta predisponendo le rette di tarature di tutte le principali classi di composti è molto laboriosa e non è detto che sia conveniente e più affidabile rispetto alla pianificazione di una revisione periodica più frequente del motore. Eccedere i limiti di tar nel flusso di alimentazione del motore riportati dalla letteratura non è direttamente relazionabile a guasti o di riduzione della vita d'utilizzo del motore. Infatti, attualmente, sono già disponibili sul mercato italiano diversi impianti di gassificazione che eccedono questi valori, come quelli investigati nel contesto del progetto GAST (GAssification in Sud Tirol) al fine di incentivare l'installazione di impianti di gassificazione nella regione Trentino Alto Adige. Gli impianti analizzati hanno potenza compresa fra i 45 e 300 kWe e hanno motori alimentati con una corrente di gas con un contenuto di tar compreso fra i 150 e 750 mg/Nm³. In particolar modo, tra impianti analizzati, quello di potenza minore è quello con più tolleranza rispetto alla presenza questi composti dal momento che produce all'uscita 650-750 mg/Nm³ di tar [80]. Per questo motivo, uno degli sviluppi futuri di questa campagna sperimentale dovrà essere quello di installare il motore e determinare l'entità dei depositi di tar al suo interno ad intervalli regolari di tempo.

3.6. Altre caratterizzazioni

Di seguito sono riportati risultati e conclusioni delle prove che sono state effettuate per alcuni campioni e non per tutte le prove.

3.6.1. Caratterizzazione del pulviscolo della prova 10 e 11

Lo scopo della caratterizzazione del pulviscolo è quello di individuare la strategia migliore per il suo abbattimento. Il pulviscolo è ottenuto dalla filtrazione del contenuto delle bottiglie contenenti il solvente utilizzate per il TSP. A causa della sua quantità ridotta, il campione è costituito dall'unione dei pulviscolo relativi alle prove 10 e 11. Il campione è stato analizzato con analisi TG, e XRF. I risultati della analisi termogravimetriche sono riportati in Figura 114 e Tabella 45.

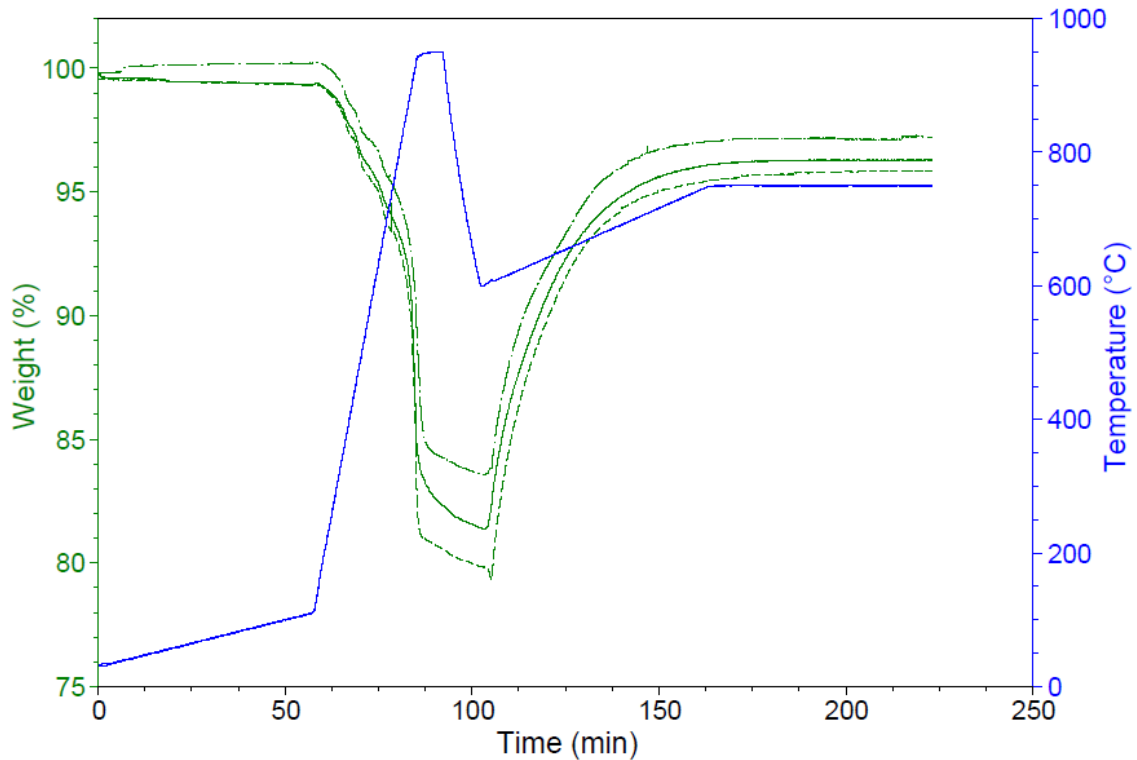


Figura 114. Termogrammi TGA dei tre campioni di pulviscolo.

Tabella 45. Risultati delle analisi termogravimetriche per il pulviscolo.

Campione		% perdita fra 25°C e 110°C	% perdita di peso massima	% peso riacquisito
Pulviscolo prove 10 e 11	Replica 1	0,38	17,93	14,85
	Replica 2	0,24	19,92	16,43
	Replica 3	-0,42	16,62	13,64
Media=		0,31	18,16	14,97

Com'è possibile osservare dalla Figura 114, i campioni presentano un'iniziale perdita di peso relativa a residui di solvente, quantificabile in 0,31 wt% medio (media calcolata escludendo la replica 3). A seguito, con l'incremento di temperatura fino a 950°C si osserva un'ulteriore perdita di peso pari a circa il 18% che può essere relativa all'allontanamento di sostanze volatili. A seguito del passaggio in atmosfera ossidativa, si nota che campioni prendono nuovamente peso, circa il 15%, fino a tornare circa al valore di peso iniziale. Questo fenomeno è imputabile ad un'ossidazione e visto che questa avviene dopo un ciclo termico che arriva a 950°C, si ipotizza che i campioni contengano elementi

metallici. Per verificare l'ipotesi, si sono sottoposti i residui recuperati dalla TGA ad un'analisi XRF. Il campione è stato preparato all'analisi pesano 0,4170 g di cera e 0,0031g di pulviscolo già sottoposto a TGA. I risultati di queste analisi sono riportati in Tabella 46.

Tabella 46. Risultati dell'analisi sul pulviscolo della prove 10 e 11

Elemento	% rilevata	Elemento	% rilevata
Cuo	70,72	MgO	0,67
CaO	19,14	Cr ₂ O ₃	0,50
SiO ₂	2,55	Al ₂ O ₃	0,48
K ₂ O	1,92	ZnO	0,33
Fe ₂ O ₃	1,72	SrO	0,13
SO ₃	0,94	Cl	0,09
P ₂ O ₅	0,82		

La presenza di ossido di calcio può essere imputabile al contenuto di sali minerali della biomassa ed è presente ed è un costituente del materiale refrattario con cui è costruito il reattore, parimenti al SiO₂. Il potassio è uno dei Sali minerali contenuti nella biomassa mentre la presenza di Fe₂O₃ può essere dovuta all'ossidazione delle tubature dell'impianto.

Il composto presente in maggior quantità, che costituisce il 70% del campione, è l'ossido di rame, che è assente nelle tubature dell'impianto e nel reattore. La sua presenza però, potrebbe essere ricondotta alla sonda e al tubo di collegamento fra impianto e apparato di campionamento del tar

L'origine di una composizione così alta può essere dovuta all'ammoniaca che, seppur non analizzabile dal GC installato per la caratterizzazione del syngas, è potenzialmente presente nel flusso di gas [81] e che, ad alta temperatura può aggredire i tubi del TSP.

E' infatti documentato [81] che spesso, negli impianti di gassificazione, a causa dell'effetto catalitico del Fe₃O₄ che presente nelle tubature dell'impianto in acciaio al carbonio, si produce una quantità rilevante di ammoniaca, a seguito

della stessa reazione che è condotta nel processo di sintesi industriale Haber-Bosch [81].



La reazione è esotermica ed è svantaggiata dalla temperatura a causa del principio di Le Chatelier ma la formazione di ammoniaca aumenta molto a seguito dell'aggiunta di vapore d'acqua [82], presente in concentrazioni importanti all'interno del nostro impianto a causa dei fenomeni di combustione.

Queste prove indicano che potrebbe essere necessaria la quantificazione dell'ammoniaca nel flusso di syngas per evitare di avere perdite in termini di potere calorifico e problemi di corrosione. Questa quantificazione può essere effettuata tarando il GC online con un bombola contenente questo analita. Le prove indicano inoltre che parte del pulviscolo campionato nel TSP è in parte formato proprio nella tubazione di campionamento e non è quindi riconducibile alle dinamiche di processo. Nel caso si decidesse di proseguire con il TSP per la valutazione dei tar occorrerà sostituire il tubo di campionamento.

4. Conclusioni

Durante la campagna di sperimentazione, parte degli obiettivi preposti sono stati realizzati.

- Le informazioni ottenute da analisi dirette e dall'approfondita ricerca bibliografica, sono state utilizzate per la progettazione di impianto downdraft e per il suo perfezionamento durante le prove.
- E' stato sviluppato un protocollo di analisi finalizzato alla caratterizzazione sia della biomassa con la quale viene alimentato l'impianto, sia dei prodotti di gassificazione come il char, il tar e il syngas. I risultati di queste analisi, unite alle osservazioni sperimentali e ai registri di dati, sono stati utili al miglioramento delle prestazioni dell'impianto.
- Fino ad oggi, durante la campagna sperimentale sull'impianto pilota, sono state effettuate 21 prove. Molte delle difficoltà tecniche sono state risolte e alcuni aspetti impiantistici dovranno essere perfezionati in futuro, come la determinazione del tempo di residenza e l'efficienza di contatto tra l'agente gassificante e i prodotti di pirolisi della biomassa, che sono risultati essere parametri critici nelle prove condotte.
- A partire dalla Prova 13, è stato installato un sistema di abbattimento del tar che sfrutta un letto di carbone per la pulizia del gas alimentato al motore. L'efficienza di abbattimento di questo tar non è stata ancora verificata perché altri aspetti impiantistici hanno avuto importanza maggiore al fine della conduzione continuativa e in sicurezza delle prove, oltre che per le difficoltà legate alla compresenza di un regime di produzione stabile e l'esecuzione di un prelievo valido.

Durante la sperimentazione sono stati individuati gli interventi impiantistici da realizzare in futuro, in ordine di precedenza cronologica:

- la riparazione del sistema di abbattimento del tar, l'acquisizione di biomassa con un contenuto di umidità idoneo alle prove e la modifica del cono di strizione. Senza questi interventi non è possibile proseguire l'attività sperimentale e perfezionare il comportamento del gas all'interno dell'impianto.

- la verifica dei processi dominanti nel sistema di abbattimento di tar e la riduzione dei fenomeni di deposito degli stessi per condensazione. Per fare questo, dovrà essere sviluppato un protocollo di analisi che confronti la superficie del carbone prima e, con cadenze regolari, durante l'utilizzo come abbattitore. Tali analisi potrebbero essere la TGA, misure della porosità, tecniche microscopiche ed estrattive.
- l'implementazione del protocollo di analisi per i prodotti di gassificazione come prove di bio-tossicità e misura del grado di porosità del char, caratterizzazione completa del tar; determinazione della quantità di acqua campionata durante il TSP, o determinazione del contenuto di ammoniaca nel syngas.
- La verifica della possibilità di funzionamento dell'impianto con qualità di biomasse con caratteristiche via via meno adatte al processo (per esempio con contenuti di umidità e ceneri più alti) e utilizzare il char autoprodotta come filtro per i tar.
- l'installazione del motore a combustione interna, attualmente sostituito dal bruciatore, e la verifica del suo corretto funzionamento anche considerando il contenuto di tar nel flusso di alimentazione, oltre alla quantificazione dell'energia che può essere prodotta.
- la riduzione delle dimensioni dell'impianto, attualmente sovradimensionato per esigenze sperimentali, al fine di renderlo più compatto e trasportabile.
- la realizzazione di un modello di calcolo al fine di ottimizzare i parametri operativi e rendere più veloce la progettazione di impianti di taglia diversa.

5. Materiali e metodi

Come descritto il tutto il testo, parte del lavoro di sperimentazione è stato dedicato alla definizione di procedure operative adatte alla caratterizzazione delle materie prime in alimentazione e dei prodotti del processo. In questo capitolo sono quindi riportati, insieme alle caratteristiche delle biomasse, i metodi come definiti al momento della stesura del presente elaborato. Eventuali variazioni rispetto alle procedure qui descritte sono esplicitate all'occorrenza nel testo.

5.1. Materiali

5.1.1. Biomasse

La Biomassa 1 utilizzata è un costituita da abete cippato con grado A2 secondo la norma standard UNI EN 14961 [66] e pezzatura di 30mm, prodotta dall'Azienda Kofler enegia, con sede a Vipiteno (BZ).

La Biomassa 2 utilizzata è un costituita da abete cippato con grado A2 secondo la norma standard UNI EN 14961 [66] e pezzatura di 30mm, prodotta da un Fornitore con sede a Correggio (BO).

Le biomasse sono state caratterizzate per densità di bulk, grado di umidità e contenuto ceneri per via gravimetrica; determinazione del contenuto di volatili per via termogravimetrica.

5.2. Metodi

5.2.1. Determinazione della densità di bulk della biomassa e del char

Si pesa un contenitore a volume noto con bilancia tecnica ($d=0,01g$) e lo si riempie di biomassa evitando ogni genere di compattazione e si pesa nuovamente il contenitore pieno. La densità di bulk è calcolata come il rapporto tra la differenza delle due masse e il volume del contenitore. Il valore medio è calcolato sulla base di almeno 6 repliche. Lo strumento utilizzato per questa caratterizzazione è stato: bilancia tecnica Gibertini TM 1600 ($d=0,01g$).

5.2.2. Determinazione del grado di umidità della biomassa

L'analisi è effettuata secondo la procedura standard riportata in normativa UNI EN ISO 14774-1. Si condizionano i crogioli a 105°C per 10 min, si raffreddano in essiccatore e si pesano con bilancia tecnica ($d=0,01g$). Si pongono all'interno di ogni crogiolo circa 10g di campione e si procede all'essiccamento in stufa. L'essiccamento deve procedere fino quando si ottiene un peso costante (differenza fra due pesate successive $<0,2\%$). Dopo ogni permanenza in stufa il campione deve essere raffreddato in essiccatore e pesato. Il valore del contenuto di umidità su base secca ed umida della biomassa è la media di almeno sei repliche. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: muffola Binder ED115/E2, bilancia tecnica Gibertini TM 1600 ($d=0,01g$)

5.2.3. Determinazione della quantità di ceneri della biomassa

L'analisi è effettuata secondo la procedura standard riportata in normativa UNI EN ISO 14775. Si condizionano i crogioli a 550°C per 10min, si raffreddano in essiccatore e si pesano con bilancia semi-analitica ($d=0,001g$). Si pongono all'interno di ogni crogiolo circa 10g di biomassa essiccata secondo la procedura di valutazione dell'umidità e si sottopongono alla programmata termica riportata in Figura 113 e così descritta: rampa di riscaldamento a 5°C/min da temperatura ambiente a 250°C (circa 46min), isoterma a 250°C per 60min, rampa di riscaldamento a 5°C/min da 250 a 550°C (circa 50min), isoterma a 550°C per 120min. Dopo la programmata termica, della durata totale di circa 5h, segue un raffreddamento in essiccatore. Il valore della quantità di ceneri su base secca è calcolato come la media di almeno 6 campioni. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: muffola Nabertherm program controller 27 e bilancia semi-analitica Gibertini Europe 500 ($d=0,001g$).

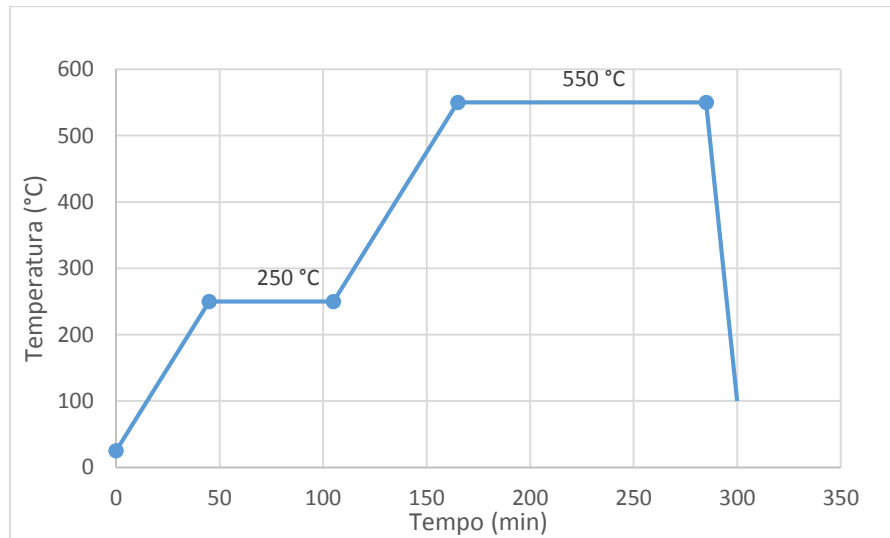


Figura 115. Programmata termica per la valutazione del contenuto di ceneri secondo normativa UNI-EN-ISO 14775.

5.2.4. Analisi termogravimetrica (TGA) della biomassa

L'analisi è effettuata secondo la procedura riportata nella norma ASTM5142. Si pongono all'interno di un pan di allumina circa 10mg di campione e lo si sottopone alla programmata termica rappresentata in Figura 114 e così descritta: in atmosfera inerte (azoto) rampa di riscaldamento a 5°C/min da temperatura ambiente a 105°C (circa 16min), isoterma a 105°C per 80min, rampa di riscaldamento a 15°C/min da 105°C a 700°C (circa 40min), isoterma a 700°C per 30min. Passaggio in atmosfera ossidante (aria), isoterma per 15 minuti. L'analisi permette di valutare anche il contenuto di ceneri come residuo a fine analisi e la quantità di umidità. Lo strumento utilizzato per questa analisi è stato: TA Instruments SDT Q600.

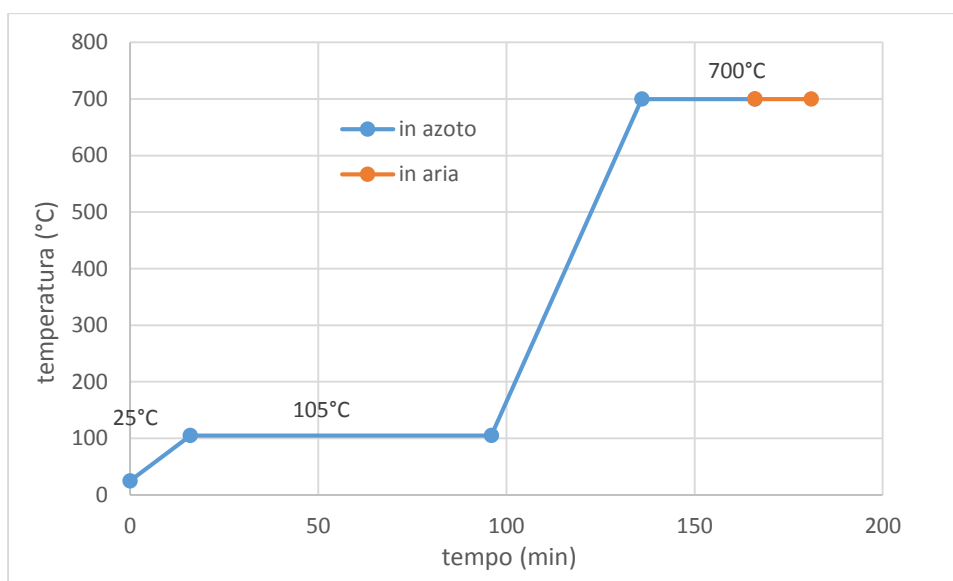


Figura 116. Programmata termica per TGA impostata secondo norma ASTM D5142.

5.2.5. Densità reale del char

Si seleziona un pezzo di char completamente carbonizzato e lo si modella a forma di parallelepipedo. Si definisce il valore di ogni dimensione come media di due misurazioni per mezzo di un calibro centesimale ($d=0,01$) e si calcola quindi il volume. Si pesa il campione con una bilancia analitica ($d=0,0001g$) e se ne calcola la densità reale come rapporto tra massa e volume ed il grado di vuoti come

$$\text{Frazione di vuoti} = f_{\text{vuoti}} = 1 - (\rho_{\text{bulk}} / \rho_{\text{reale}})$$

Il valore medio di densità reale è calcolato sulla base di almeno 4 particelle di char. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: bilancia analitica AND HR120 ($d=0,0001g$), calibro centesimale digitale Borletti CDJB15 ($d=0,01mm$).

5.2.6. Contenuto di umidità del char

L'analisi è effettuata utilizzando una programmata termica basata su quella riportata nella procedura standard ASTM D3173. Si condizionano i crogioli a $850^{\circ}C$ per 10min, si raffreddano in essiccatore e si pesano ($d=0,0001g$). Si omogeneizza il char e lo si pone all'interno di ciascun crogiolo in quantità di circa 5g. Si pongono i crogioli in muffola per 2h a $110^{\circ}C$. Si estraggono e si portano a temperatura ambiente in essiccatore. Si pesano e si determina il

valore del contenuto di umidità su base secca ed umida del char come la media di almeno due repliche. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: muffola Nabertherm program controller 27, bilancia analitica Radwag AS110/C/2 ($d=0,0001g$)

5.2.7. Contenuto di ceneri del char

L'analisi è effettuata utilizzando una programmata termica basata su quella riportata nella procedura standard ASTM D3174. Si determina il contenuto di ceneri su base secca e i campioni trattati in questa analisi sono gli stessi sottoposti alla determinazione del contenuto di umidità descritto in precedenza. Si pongono all'interno della muffola i campioni e li si sottoporli alla programmata termica riportata in Figura 115 e così: da temperatura ambiente a 475°C in 1h, rampa di riscaldamento dal 475°C a 875°C in 1h, isoterma a 850°C per 3h. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: muffola Nabertherm program controller 27, bilancia analitica Radwag AS110/C/2 ($d=0,0001g$).

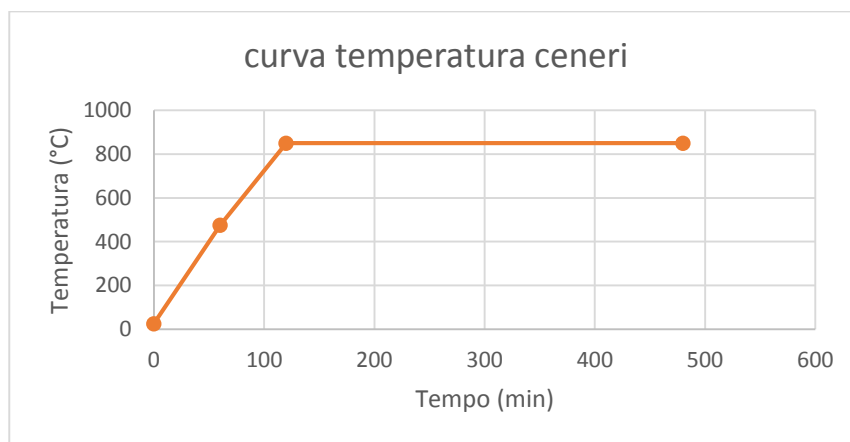


Figura 117. Programmata termica della muffola impostata secondo norma ASTM D3174.

5.2.8. Analisi termogravimetrica (TGA) del char

L'analisi è effettuata seguendo la programmata di temperatura indicata nella normativa ASTM D7582. Si pongono all'interno di un pan di allumina circa 8mg di campione e si sottopone alla programmata termica rappresentata in Figura 116 e così descritta: in atmosfera (azoto), equilibrazione a 25°C, rampa di riscaldamento a 1,4°C/min fino a 110°C, rampa di riscaldamento a 30°C/min fino a 950°C, isoterma a 950°C per 7min, equilibrazione a 600°C (raffreddamento a velocità arbitraria), modificare l'atmosfera da inerte a ossidante (aria), rampa di

riscaldamento a 2,5°C/min fino a 750°C, isoterma a 750°C per 60min. La procedura può essere modificata aumentando opportunamente la temperatura della prima equilibrizzazione se la temperatura ambiente è superiore ai 25°C. Lo strumento utilizzato per questa analisi è stato. TGA TA Instruments Q600.

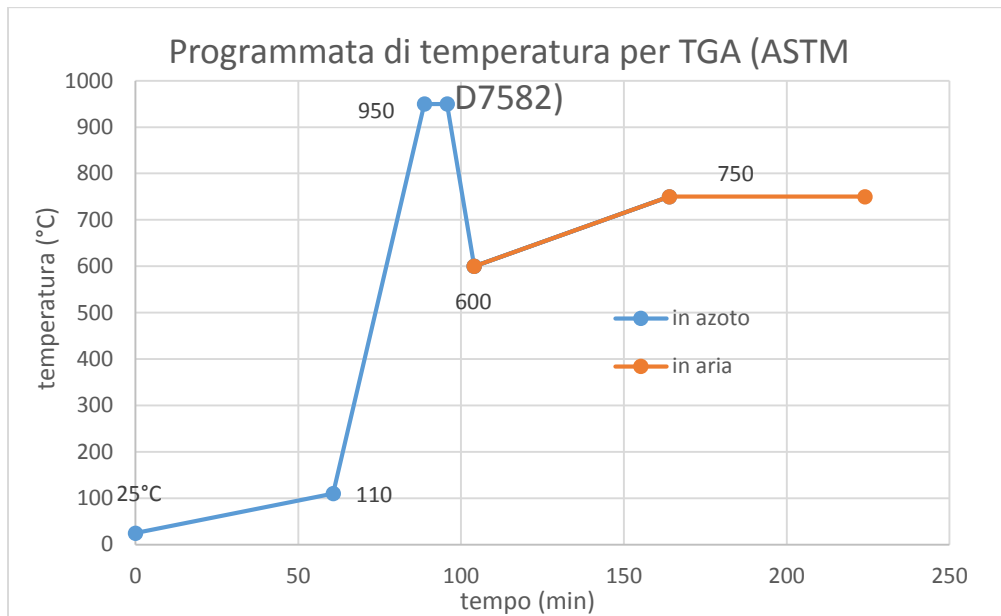


Figura 118. Programmata termica per TGA impostata secondo norma ASTM D7582.

5.2.9. Fluorescenza ai raggi X (XRF) del char e del pulviscolo

Si macina il campione in un mortaio fino ad ottenere una polvere fine ed omogenea. Si pesano ($d=0,0001g$) approssimativamente 250mg di campione e 250mg di cera paraffinica. Si omogeneizzano le due componenti per mezzo di un mortaio, e si trasferisce il prodotto in uno stampo a pressione, ottenendo una pastiglia di circa 13mm di diametro e 2mm di spessore. Si sottoporre la pastiglia alle analisi semi-quantitativa standardless con una potenza impostata di 2,4kW. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: spettrometro in fluorescenza Panalytical axios advance, bilancia analitica AND HR120 ($d=0,0001g$).

Le quantità di ogni componente della pastiglia, su cui sono basate le quantificazioni degli elementi identificati nei campioni 8, 9 e 10, sono riportati in Tabella 55.

Tabella 55: pesate per la preparazione dei campioni.

Campione	Prova	Massa carbone (g)	Massa cera (g)
Prova 8	8	0,2503	0,2500
Prova 9	9	0,2500	0,2501
Prova 10	10	0,2499	0,2499

Campione	Prova	Massa pulviscolo (g)	Massa cera (g)
Pulviscolo prova 10 e 11	10 e 11	0,031	0,417

5.2.10. Procedura di campionamento dei tar

La seguente procedura di campionamento viene eseguita una o più volte durante la conduzione della prova d'impianto. Per riuscire ad associare il contenuto di tar nella corrente prodotta alle condizioni operative, è importante annotare l'ora e la durata del campionamento.

Si pesa ciascuna delle bottiglie dell'apparato di campionamento e la si riempie di isopropanolo secondo i seguenti volumi: circa 125ml per la più grande e 50 ml ciascuna per le quattro successive, l'ultima deve rimanere vuota. Si chiudono le bottiglie con gli appositi tappi assicurandosi che il tubo d'ingresso di ogni bottiglia sia sotto al livello di isopropanolo. Si dispongono le sei bottiglie in una vaschetta con più compartimenti, tenendo separate le ultime due. Si riempie la parte di vaschetta contenente le prime quattro bottiglie con acqua a temperatura ambiente (o circa 20°C) e la porzione di vaschetta contenente le ultime due bottiglie con una miscela circa al 30% di isopropanolo in acqua ed aggiungere ghiaccio secco in modo da ottenere un bagno liquido con temperatura di -20°C. Il campionamento viene eseguito attraverso rubinetti posizionati sul piping dell'impianto ed è necessario orientare correttamente la sonda interna al tubo (controcorrente) e pulirla con un getto di aria compressa. Si pulisce la sonda riscaldata con aria compressa e la si collega al rubinetto sul piping dell'impianto e alla prima bottiglia dell'apparato di campionamento. Si collega la pompa e il contatore di volume all'ultima. Si connettere il cavo di comando della termocoppia all'apposito connettore e si avviare la procedura di campionamento dal pannello di controllo del reattore. A questo punto, la sonda inizia a scaldarsi ed appena raggiunge la temperatura di 80°C la pompa si aziona

automaticamente. L'arresto avviene invece manualmente al termine del campionamento del volume desiderato. E' necessario tenere chiuso il rubinetto sul piping dell'impianto finché la pompa non parte per evitare che la depressione interna risucchi il solvente della prima bottiglia. Unire il contenuto delle bottiglie dell'intero apparato di campionamento in un unico campione. In Figura 117 e 118 sono riportate rispettivamente una foto e uno schema dell'apparato di campionamento come predisposto per le analisi sperimentali.

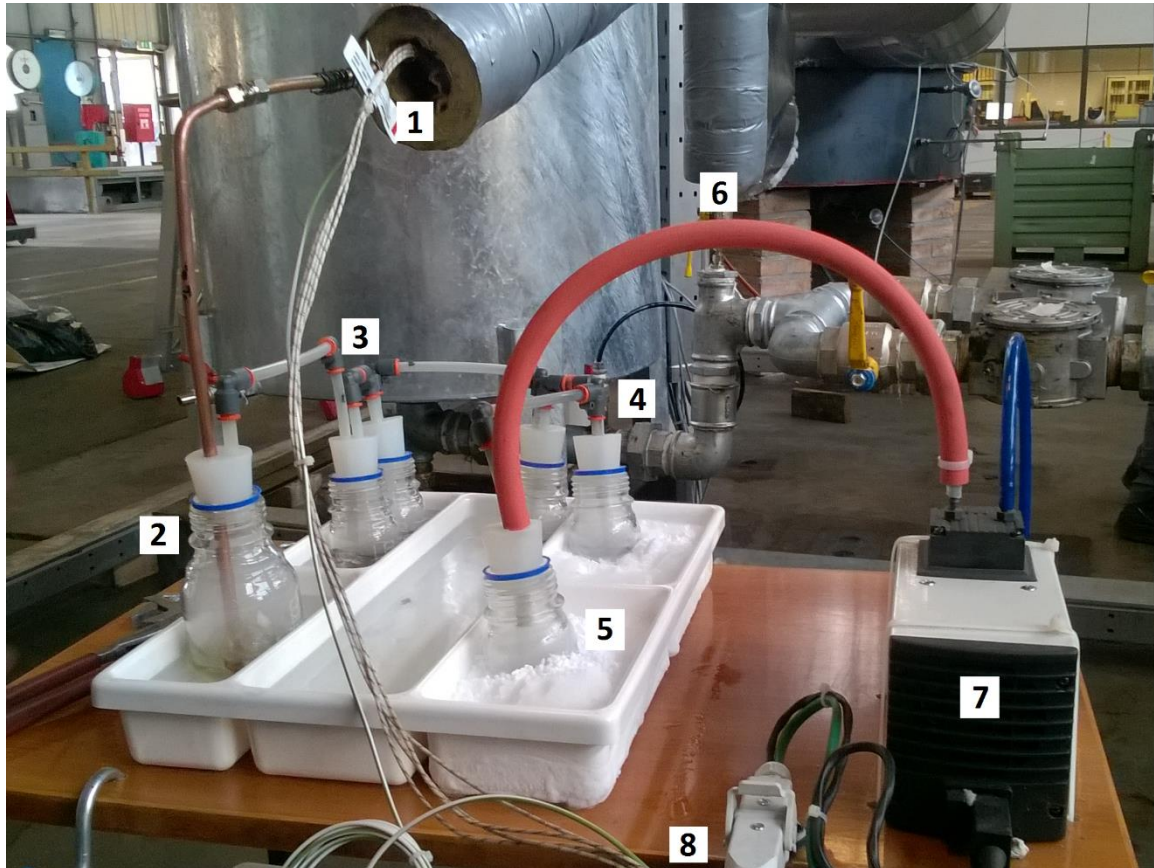


Figura 119. Apparato di campionamento del tar assemblato. 1: sonda riscaldata, 2: bottiglia 1, 3: bottiglia 2 e 3, 4: bottiglia 4 e 5, 5: bottiglia 6, 6: tubo di collegamento fra apparato di campionamento e pompa, 7: pompa da vuoto, 8: cavo di comando della termocoppia.

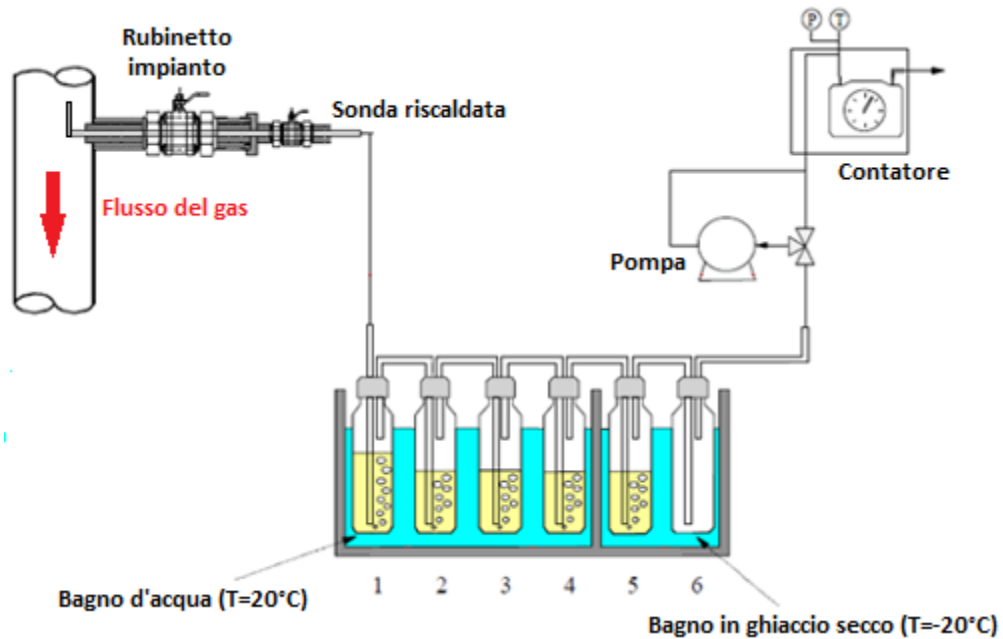


Figura 118. Schema dell'apparato di campionamento del tar.

5.2.11. Contenuto di pulviscolo nei campioni ottenuti da TSP

La procedura operativa prevede di: preparare un filtro di carta assorbente da $2\mu\text{m}$ per buchner da 100mm, condizionarlo sotto cappa per 10min e pesarlo ($d=0,0001\text{g}$). Filtrare le soluzioni di tar con pompa da vuoto, pulire il filtro con isopropanolo fresco e porlo su un vetro da orologio. Porre il filtro in muffola a 65°C per qualche minuto per evaporare il solvente, condizionarlo sotto cappa per 10 minuti e pesarlo nuovamente, calcolare la quantità di pulviscolo. Se la quantità di pulviscolo è molta alta o ci sono perdite di filtrato nel solvente organico la procedura deve essere ripetuta utilizzando un secondo filtro che deve essere trattato analogamente al primo. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono: bilancia analitica AND HR120 ($d=0,0001\text{g}$), muffola Binder ED115/E2, Filtri Schleicher & Schuell 589/3 blauband aschfrei, diametro 100mm.

5.2.12. Contenuto di tar nei campioni ottenuti da TSP

La procedura prevede di: condizionare un pallone da 250 ml asciutto sotto cappa per 10 min e pesarlo ($d=0,0001\text{g}$). Porre all'interno la soluzione filtrata con la procedura di determinazione gravimetrica del pulviscolo ed evaporare il solvente utilizzando un rotavapor con bagno a 35°C e 0,1atm di vuoto. Asciugare il

pallone, condizionarlo sotto cappa per 10 minuti e pesarlo, calcolare la quantità di tar all'interno. Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: bilancia analitica AND HR120 ($d=0,0001g$), muffola Binder ED115/E2, rotavapor IKA RV10.

5.2.13. Gas cromatografia e spettroscopia di massa (GC-MS) sui campioni di tar

La seguente procedura è eseguita sul tar come recuperato dalla procedura di quantificazione precedentemente descritta. L'analisi prevede di porre all'interno del pallone da 250ml una quantità di isopropanolo tale da ottenere una concentrazione pari a 0,015g di tar/ml di solvente. Agitare, avendo cura di solubilizzare tutti i residui adesi sulla pareti interne del pallone. Prelevare un'aliquota del campione da analizzare attraverso GC-MS con a colonna Supelco SPB fused silica capillary column e programmata termica per il forno GC che prevede: isoterma a 40°C per 9 min, rampa di 30°C/min fino a 140°C, rampa di 17°C/min fino a 200°C, isoterma a 200°C di 45 minuti per un tempo totale 60,86 minuti. L'iniettore viene mantenuto a 220°C, flusso splittaggio 20ml/min, rapporto di splittaggio 20:1, gas carrier Elio in flusso di 1.0 ml/min, transfer line a 270°C e sorgente MS a 250°C Gli strumenti utilizzati per questa caratterizzazione sono stati: gas cromatografo Thermo FOCUS GC accoppiato con spettrometro di massa DSQ come detector.

5.2.14. Gas-cromatografia on-line del syngas

Durante il funzionamento dell'impianto la composizione del gas prodotto è stata analizzata in modo discontinuo per mezzo di un micro-gascromatografo Agilent 490 Micro-GC. Lo strumento è programmato per eseguire un'analisi secondo la seguente procedura: campionamento del gas per 30s per mezzo di un loop, analisi del gas che avviene in parallelo utilizzando due colonne: una Molsieve 5Å (MS), 20 metri, con setacci molecolari realizzati con zeoliti come fase stazionaria ed argon (Ar) come gas carrier. Questa colonna è predisposta per separare i gas permanenti, nell'ordine: idrogeno, ossigeno, azoto, monossido di carbonio e metano.

La seconda colonna è invece una PoraPLOT U (PPU), 10 metri, con fase stazionaria divinilbenzen- etilen- glicole/dimetilacrilato ed elio (He) come gas carrier. Questa tipologia di colonna è ideata per separare anidride carbonica, acido solfidrico e idrocarburi fino ai C3 Il rivelatore utilizzato dallo strumento è a termoconducibilità (Thermal Conductivity Detector, TCD).

5.2.15. Altre analisi: pulviscolo

Le caratterizzazioni descritte di seguito non è state eseguite per tutte le prove ma solo su alcune di esse quando necessarie a soddisfare necessità specifiche.

Questo materiale polverulento scorre viene campionato assieme al tar per mezzo del TSP e successivamente separato per filtrazione. Per identificarne con certezza l'origine, i pulviscolo prodotti nelle prove 10 e 11 sono stati caratterizzato tramite analisi termogravimetrica seguendo la programmata di temperatura indicata nella normativa ASTM D7582 già precedentemente descritta per il char.

Il campione sottoposto alle analisi è stato ottenuto unendo i pulviscolo prodotti nelle prove 10 e 11, durante le quali sono stati effettuati 4 prelievi del tar. La necessità di unire campioni di prelievi diversi deriva dalla quantità ridotta di campione disponibile.

Il residuo ottenuto è stato caratterizzato tramite fluorescenza a raggi x seguendo la seguente procedura: si macina il campione in un mortaio fino ad ottenere una polvere fine ed omogenea. Si pesa il campione disponibile, in questo caso 31 mg, e lo si unisce ad una quantità adeguata di cera paraffina di campione e (417mg). Si omogeneizzano le due componenti e si predispongono con essi una pastiglia di circa 13mm di diametro e 2mm di spessore la quale viene sottoposta ad analisi semi-quantitativa standardless con una potenza impostata di 2,4kW utilizzando uno spettrometro in fluorescenza Panalytical Axios Advance. Bilancia analitica utilizzata AND HR120 (d=0,0001g).

Bibliografia:

- [1] C. Lins, E. Musolino, K. Petricenko, W. Richerson, J.L. Sawin, K. Seyboth, J. Skeen, B. Sovacool, F. Sverrisson, L.E. Williamson- Renewables 2015 global status report” - REN21- 2015- ISBN 978-3-9815934-7-1
- [2] Energia per il XXI secolo: sfide e opportunità per la chimica”, Nicola Armaroli, la Chimica e l’Industria, Anno XCVI n.3, maggio/giugno 2014, pag 12-15
- [3] IEA. World energy outlook. Paris: International Energy Agency 2010; 2010.
- [4] WCA.Coal and electricity. [cited28thApril2014].Disponibil su: <http://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>, 2014.
- [5] WCA.Coalprice.WorldCoalAssociation. Disponibile su: <http://www.worldcoal.org/coal/market-amp-transportation/coal-price/>, 2014.
- [6] BP.Statistical review of world energy 2013.[cited10thSeptember2013]. Disponibile su: <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/statistical-review-of-world-energy-2013.html>, 2013.
- [7] WCA.Coal and electricity. [cited28thApril2014].Disponibil su: <http://www.worldcoal.org/coal/uses-of-coal/coal-electricity/>, 2014.
- [8] EIA. International Energy Outlook 2013,Industrial sector energy consumption. U.S.Energy Information Administration; 2014. Disponibile su: <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/industrial.cfm>.
- [9] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/Carbone/”
- [10] <http://www.eniscuola.net/> Sezione”Energia/Petrolio”
- [11] <http://www.eniscuola.net/> Sezione”Energia/Petrolio/Origine del petrolio”
- [12] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/ Gas Naturale”
- [13] BP statistical energy review, giugno 2015
- [14] EIA. International Energy Outlook 2010. Washington, DC: Energy information administration, US Department of Energy; 2010.
- [15] Trends in global CO2 Emissions 2015- Background study- PBL Netherland Environmental Assessment Agency

- [16] IPCC, Fourth Assessment Report: Climate Change 2013, United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013
- [17] Armaroli N, Balzani V. The legacy of fossil fuels. Chem – Asian J2011;6: 768–84.
- [18] <https://www.eia.gov/forecasts/steo/report/prices.cfm>
- [19] IEA. World energy outlook 2011. Paris, France: International Energy Agency; 2011.
- [20] Hughes L, Rudolph J. Future world oil production: growth, plateau, or peak? Curr Opin Environ Sustain2011;3: 225–34.
- [21] Jacobson M Z. Review of solutions to global warming, airpollution, and energy security. Energy Environ Sci 2009;2:148–73.
- [22] <http://www.eniscuola.net/argomento/conoscere-lenergia/le-fonti-di-energia/fonti-rinnovabili-e-non/>
- [23] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/Idroelettrico
- [24] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/Eolico/Eolico nel Mondo
- [25] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/Eolico/Eolico e territorio/ I limiti e vantaggi dell’eolico
- [26] http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/technical/PVPS_report_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2014.pdf
- [27] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/ Solare/ Ambiente e territorio/ La densità dell’energia solare
- [28] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/ Solare/ Ambiente e territorio/ L’impatto sul paesaggio
- [29] <http://www.eniscuola.net/> Sezione “Energia/ Geotermica/ I campi geotermici/ Energia pulita
- [30] <https://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/geothermal/>

- [31] http://www.conserve-energyfuture.com/Disadvantages_GeothermalEnergy.php
- [32] <http://www.eniscuola.net/argomento/biomassa/conoscere-la-biomassa/un-po-di-storia-la-biomassa/>
- [33] Marland S, Merchant A, Rowson N. Dielectric properties of coal. *Fuel* 2001;80:1839–49.
- [34] International Energy Agency Key World Energy Statistics 2014
- [35] Renewables 2015 global status report
- [36] MMR Guidance document, Biomass issue in the EU ETS, ver 3- European commission directorate for general climate action- 17 october 2012
- [37] Prabir Basu- “Biomass Gasification ad pyrolysis”- cap 2, pag. 29-36- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [38] <http://www.ccrc.uga.edu/~mao/intro/outline.htm>
- [39] Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, p 82
- [40] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/07/Cellulose_Sessel.svg/2000px-Cellulose_Sessel.svg.png e <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bb/Beta-D-Glucose.svg>
- [41] Milne, T., 2002. Pyrolysis: the thermal behaviour of biomass below 600 °C (Chapter 5). In: Reed, T.B. (Ed.), Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion, 3rd ed. Biomass Energy Foundation Press, pp. 119–131.
- [42] http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/ArticleImage/2014/CY/c3cy00933e/c3cy00933e-f1_hi-res.gif
- [43] Diebold, J.P., Bridgwater, A.V., 1997. Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Blackie Academic & Professional, pp. 5–27
- [44] G.A.Shields “The carbon cycle”, pag 336-340-Elsevier publications- 2005

- [45] <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/>
- [46] Bioenarea- BISIPLAN (Biomass Systems PLANners handbook), capitolo 04-00, pag 1-7. Bioenarea, 2012- Disponibile su <http://www.bisyplan.bioenarea.eu/>
- [47] Prabir Basu- "Biomass Gasification ad pyrolysis"- cap 3, pag. 92-94- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [48] D.C. Elliott, P. Biller, A.B. Ross, A.J. Schmidt, S.B. Jones- Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process- Bioresource Technology 178, 2015, pg 147-156
- [49] N Couto, A. Rouboa, V.Silva, E. Monteiro, K. Bouziane- Influence of the biomass gasification process in the final composition of syngas- Energy procedia 36 (2013) - 596-606
- [50] Prabir Basu- "Biomass Gasification ad pyrolysis"- cap 1, pag. 1-4- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [51] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Ramiro, M.J., 2001. Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study. Fuel 80 (14), 2025–2036
- [52] Prabir Basu- "Biomass Gasification ad pyrolysis"- cap 5, pag. 117-128- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [53] T.B. Reed, A. Das "Handbook of biomass gasifier engine system"- capitolo 4, pagina 21- Solar Energy Research Institute- U.S. Department of Energy- 1988
- [54] [http://www.anzbiochar.org/2011%20Regional%20Meeting%20Presentations/JRJones%20-%20Mechanisms%20of%20Pyrolysis%20-%20Melb%2029%20Sept%202011.pdf](http://www.anzbiochar.org/2011%20Regional%20Meeting%20Presentations/JRJ%20ones%20-%20Mechanisms%20of%20Pyrolysis%20-%20Melb%2029%20Sept%202011.pdf)
- [55] F.Pinto, R.N. André, I Gulyurtlu "Innovation on biomass waste utilization through gasification and co-gasification. Stage of development and needs for further research and development"- Tratto da: J.P. Bateau, A. Levi "biomass gasification", cap2, pag7-12.- 2009- ISBN: 978-1-60741-461-2

- [56] Prabir Basu- “Biomass Gasification ad pyrolysis”- cap 4, pag. 97-103- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [57] Z. Abu El Rub “Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasifier systems”, cap1 pag 4,5- PhD Thesis, March 2008 ISBN: 978-90-365-2637-1
- [58] L. Devi, K. Ptasinski – A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes – Biomass and Bioenergy 24, 125-140- 2003
- [59] Knoef, H.A.M. (Ed.), 2005. Handbook Biomass Gasification. BTG Publisher, Enschede, The Netherlands, pp. 32, 239–241
- [60] Milne, T.A., Evans, R.J., Abatzoglou, N.- “Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion”- NREL , 1998- NREL/TP-570-25357
- [61] R. Evans, J. Milne – “Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass”, tratto da “Development of thermochemical biomass conversion”- pag 803-816- Springer publications- 1997
- [62] Prabir Basu- “Biomass Gasification ad pyrolysis”- cap 5, pag. 118-119- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [63] T.B. Reed, A. Das “Handbook of biomass gasifier engine system”- capitolo 4, pagina 24-26- Solar Energy Research Institute- U.S. Department of Energy- 1988
- [64] Prabir Basu- “Biomass Gasification ad pyrolysis”- cap 6, pag. 167-189- Elsevier publications- 2010- ISBN: 978-0-12-374988-8
- [65] <http://www.allpowerlabs.org/gasification/resources/>
- [66] Basu, P., 2006. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Taylor & Francis, pp. 355– 357.
- [67] A Z. Abu El Rub “Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasifier systems”, cap2 pag 10-24- PhD Thesis, March 2008 ISBN: 978-90-365-2637-1.
- [68] L. Devi, K.J Ptasinski, F.J.J.G Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel- *Catalytic Decomposition of Biomass Tars: Use of Dolomite and Untreated Olivine*. Renewable Energy, 2005. 30: p. 565-587

- [69] Delgado, J., P.M. Aznar, and J. Corella, *Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot gas from a Fluidized Bed Gasifier with Steam: Life and Usefulness*. Ind. Eng. Chem. Res., 1996. 35: p. 3637-3643
- [70] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 2002, New York: Wiley-Interscience
- [71] S.Turn, C. Kinoshita, D. Ishimura, J. Zhou, T. Hiraki, S.Masutani- “*Control of Alkali Species in Gasification Systems: Final Report.*”- NREL- 2000- NREL/SR-570-26160
- [72] Bridgwater, A.V., *Catalysts in Thermal Biomass Conversion*. Applied Catalysis A: General, 1994. 116: p. 5-47.
- [73] Abu El-Rub, Z., B. E.A., and G. Brem. *Tar Removal in an Entrained Flow Cracker (EFC) with Application to Biomass Gasification*. in *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Proceeding of an Expert Meeting*. 2002. Strasbourg, France: CPL Press, Liberty House, The Enterprise Centre.
- [74] Sutton, D., B. Kelleher, and J.R.H. Ross, *Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification*. Fuel Processing Technology, 2001. 73: p. 155-173.
- [75] Aznar, M.P., et al., *Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 1993. 32(1): p. 1-10.
- [76] Seshardi, K.S. and A. Shamsi, *Effect of Temperature, Pressure, and Carrier gas on the Cracking of Coal Tar over a Char-Dolomite Mixture and Calcined Dolomite in a Fixed Bed Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. 37: p. 3830-3837
- [77] Z. Abu El Rub “Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasifier systems”, cap1 pag 2- PhD Thesis, March 2008 ISBN: 978-90-365-2637-1
- [78] T.B. Reed, A. Das “Handbook of biomass gasifier engine system”- capitolo 5, pagine 36-38- Solar Energy Research Institute- U.S. Department of Energy- 1988
- [80] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ316Q>

- [81] <http://www.acerinox.com/en/productos/tipos-de-acero/EN-1.4845---AISI-310S-00001/>
- [82] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304L>
- [83] S. Santi “Analisi delle qualità di pellet prodotti da legname delle utilizzazioni forestali” - Università degli studi di Padova, pag 21
- [84] Jianfeng Shen, Shuguang Zhu, Xinzhi Liu, Houlei Zhang, Junjie Tan- The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis- Energy Conversion and Management 51- 2009- pag 983-987
- [85] Jin Pil Bok, Yeon Seok Choi, Sang Kyu Choi, Yeon Woo Jeong- Fast pyrolysis of Douglas fir by using tilted-slide reactor and characteristics of biocrude-oil fractions- Renewable Energy 65- 2014- pag 7-13
- [86] Shi-Shen Liawa, Victor Haber Pereza, Shuai Zhoua, Oselys Rodriguez-Justoa, Manuel Garcia-Perez- Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis- Journal of analytical and applied pyrolysis 109- 2014- pag 140-151
- [87] Shuai Zhou, Zhouhong Wang, Shi-Shen Liaw, Chun-Zhu Li, Manuel Garcia-Perez- Effect of sulfuric acid on the pyrolysis of Douglas fir and hybrid poplarwood: Py-GC/MS and TG studies- Journal of analytical and applied pyrolysis 104- 2013- pag 117-130
- [88] Siim Link, Stelios Arvelakis, Aadu Paist, Andrew Martin, Truls Liliedahl, Krister Sjöström- Atmospheric fluidized bed gasification of untreated and leached olive residue, and co-gasification of olive residue, reed, pine pellets and Douglas fir wood chips- Applied Energy 94- 2012- pag 89-97
- [89] Jun Wang, Guangce Wang, Mingxu Zhang, Mingqiang Chen, Demao Li, Fanfei Min, Minggong Chen, Suping Zhang, Zhengwei Ren, Yongjie Yan- A comparative study of thermolysis characteristics and kinetics of seaweeds and fir wood- Process biochemistry, 4- 2006- pag 1883-1886

- [90] Denise Reichel, Mathias Klinger, Steffen Krzack, Bernd Meyer- Effect of ash components on devolatilization behavior of coal in comparison with biomass – Product yields, composition, and heating values- Fuel 114- 2013- pag 46-70
- [91] A. Demirbas- Relationships between lignin contents and heating values of biomass- Energy Conversion & Management 42- 2011- pag 183-188
- [92] D.R. Nhuchhen, P. Abdul Salam- Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach- Fuel 99- 2012- pag 56-63
- [93] Shi-Shen Liawa, Zhouhong Wanga, Pius Ndegwaa, Craig Freara, Su Hab, Chun-Zhu Lic, Manuel Garcia-Pereza- Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood- Journal of analytical and applied pyrolysis 93- 2013- pag 52-62
- [94] Aaron M. Socha, Samuel P. Plummer, Vitalie Stavila, Blake A. Simmons, Seema Singh- Comparison of sugar content for ionic liquid pretreated Douglas-fir woodchips and forestry residues- Biotechnology for biofuels 6- 2013- pag 61
- [95] Shi-Shen Liawa, Shuai Zhoua, Hongwei Wub, Manuel Garcia-Pereza- Effect of pretreatment temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas fir wood- Fuel 103- 2013- pag 672-688
- [96] Daniel J. Schell, Mark F. Ruth, Melvin P. Tucker- Modeling the enzymatic hydrolysis of dilute-acid pretreated Douglas Fir- Applied Biochemistry and Biotechnology 77- 1999- pag67-81
- [97] Linoj Kumar, Valdeir Arantes, Richard Chandra, Jack Saddler- The lignin present in steam pretreated softwood binds enzymes and limits cellulose accessibility- Bioresource Technology 103- 2012- pag 201-208
- [98] http://www.engineeringtoolbox.com/wood-density-d_40.html
- [99] <http://www.wood-database.com/lumber-identification/softwoods/douglas-fir/>
- [100] http://www.simetric.co.uk/si_wood.htm
- [101] <http://www.firebid.umd.edu/material-database.php>
- [102] Anton TenWolde, J. Dobbin McNatt, Lorraine Krahn- Thermal Properties of wood and wood panels for use in buildings- 1999- pag 18

- [103] Micheal John Spearpoint- Predicting the ignition temperature and burning rate of the wood in the cone calorimeter using an integral model- USDA, forest product laboratory- 1999
- [104] Simpson, W. and TenWolde, A.- Physical Properties and Moisture Relations of Wood. In: Forest Products Laboratory. 1999. Wood Handbook – Wood as an engineering material. Gen, Tech. Rep. FPLGTR- 113. Madison, WI, U.S.- Department of commerce, USA- 1999- pag 463
- [105] Harada, T., Hata, T., Ishihara, S.- Thermal constants of wood during the heating process measured with the laser flash method- Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory- Journal of Wood Science 44- 1999
- [106] Gupta, M., Yang, J., Roy. C.- Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles- Fuel 82- 2003- pag 919-927
- [107] Martin Strandberg, Ingemar Olofsson, Linda Pommer, Susanne Wiklund-Lindström, Katarina Åberg, Anders Nordin- Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood- Fuel Processing Technology 134- 2015- pag 387-398
- [108] Sylvia H. Larsson, Magnus Rudolfsson, Martin Nordwaeger, Ingemar Olofsson, Robert Samuelsson- Effects of moisture content, torrefaction temperature, and die temperature in pilot scale pelletizing of torrefied Norway spruce- Applied energy 102- 2013- pag 827-832
- [109] Wolfgang Stelte, Craig Clemons, Jens K. Holm, Anand R. Sanadi, Jesper Ahrenfeldt, Lei Shang and Ulrik B. Henriksen- Pelletizing properties of torrefied spruce- Biomass and Bioenergy 35- 2011- pag 4690-469
- [110]http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2034_NoteBook/MSE2034_kriz_NoteBook/diffusion/analytic/anal2.html
- [111] F. Patuzzi, D. Prando- “analisi degli impianti di gassificazione di piccola taglia in Alto Adige”, presentato al Open Day sulla Gasificazione 2015- Tecnopolo di Modena, 10/9/2015

[112] Y. Zhuo, N Paterson, B Avid, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti- Investigation of ammonia formation during Gasification in air blown spouted bed: reactor design and initial test- Energy and Fuels 16- 2002- pag 127-135.

[113] Y. Zhuo, N Paterson, B Avid, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti- Investigation of ammonia formation during Gasification in air blown spouted bed: the effect of the operating conditions and ammonia formation in the identification of ways of minimizing its formation- Energy and Fuels 16- 2002- pag 742-751.