

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



Produzione di energia elettrica da pirolisi e gassificazione di biomassa

Relatore: Prof. Matteo ROMANO

Correlatore: Ing. Davide BONALUMI

Tesi di Laurea di:

Martina SIDOTI Matr: 771136

Anno Accademico 2012-2013

RINGRAZIAMENTI

Un sincero ringraziamento al prof. Matteo Romano e al Dott. Ric. Davide Bonalumi per la loro disponibilità, per il tempo che mi hanno dedicato e per essere stati una guida nell'elaborazione di questa tesi.

SOMMARIO

La gassificazione di biomassa è una tecnologia all'avanguardia e molto promettente che offre la possibilità di ottenere rendimenti maggiori rispetto alla combustione della biomassa insieme a un basso impatto ambientale. In questo lavoro è stato sviluppato un modello completo di un impianto di gassificazione a doppio stadio da $200kW$ per la produzione di syngas a partire da residui forestali. Il modello realizzato è costituito da un modello previsionale dei prodotti di pirolisi e un modello globale dell'impianto, costruito tramite il software Aspen Plus. Il modello è stato validato confrontando la composizione del syngas ottenuta con dati pubblicati in letteratura. Sono state poi valutate le prestazioni dell'impianto, in termini di rendimento e cold gas efficiency, al variare dei parametri operativi principali, ovvero, prodotti di pirolisi, temperatura di pirolisi, temperatura di gassificazione, umidità della biomassa e temperatura dei fumi al camino. Tra questi è stato riscontrato che l'umidità e la temperatura di gassificazione hanno l'influenza maggiore sulla composizione del syngas e sulle prestazioni dell'impianto.

PAROLE CHIAVE: biomassa, pirolisi, gassificazione, Aspen Plus.

ABSTRACT

Biomass gasification is in the forefront of technology and it's very promising. It offers higher efficiencies than combustion, with a low environmental impact. In this work an Aspen Plus model was developed to simulate a $200kW$ double-stage gasifier for syngas production from forestal residues. This model is composed by a prediction model for biomass pyrolysis products and an Aspen Plus model of the entire plant. The model has been validated and the obtained syngas composition is in very good agreement with published data. The efficiency of the plant and the cold gas efficiency were evaluated and important operating parameters such as pyrolysis products, pyrolysis temperature, gasification temperature, biomass moisture and syngas exhausted temperature were variated. It has been observed that biomass moisture and gasification temperature had the most significant impact on syngas composition and efficiency.

KEY WORDS: biomass, pyrolysis, gasification, Aspen Plus.

Indice

1	Il panorama energetico globale	21
1.1	Situazione attuale: un modello non più sostenibile	21
1.2	Lo scenario europeo: l'obiettivo del 20-20-20	23
1.3	La situazione italiana	25
1.4	Gli obiettivi della nuova Strategia Energetica Nazionale	27
1.5	Il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012	28
1.5.1	Incentivazione diretta	29
1.5.2	Registro piccoli impianti	30
1.5.3	Aste al ribasso	30
1.5.4	Tariffe base e premi aggiuntivi	31
2	La biomassa e i suoi utilizzi	33
2.1	Formazione delle Biomasse	34
2.2	Biomasse ligneo-cellulosiche	35
2.3	Costituenti delle cellule della biomassa	37
2.3.1	Cellulosa	37
2.3.2	Emicellulosa	38
2.3.3	Lignina	39
2.4	Proprietà della biomassa in relazione alla gassificazione	40
2.4.1	Analisi elementare	40
2.4.2	Analisi approssimata	41
2.4.3	Materia volatile	42
2.4.4	Ceneri	42
2.4.5	Umidità	43
2.4.6	Carbonio fisso	44
2.4.7	Analisi termogravimetrica	44
2.4.8	Diagramma ternario	45
2.5	Utilizzi della biomassa	46
2.5.1	Combustione diretta	47
2.5.2	Pirolisi	48
2.5.2.1	Tipi di pirolisi	50
2.5.2.2	Prodotti della pirolisi	51
2.5.3	Gassificazione	54
2.5.3.1	Reazioni di gassificazione	55
3	Analisi bibliografica	61
3.1	Composizione della biomassa	61

Indice

3.2	Pirolisi	64
3.2.1	Caratterizzazione del bio-olio e del bio-char ottenuti dalla pirolisi veloce di residui di <i>Sorghum</i>	64
3.2.2	Caratterizzazione del bio-olio, del syngas e del bio-char ottenuti dalla pirolisi del <i>Panicum virgatum</i>	67
3.2.3	Composizione dei prodotti derivati dalla pirolisi lenta della corteccia del <i>Pinus brutia</i>	72
3.2.4	Proprietà del bio-char ottenuto dalla pirolisi a 500°C di biomasse di scarto	73
3.2.5	Effetto della temperatura sui prodotti di pirolisi derivati da residui agricoli	76
3.2.6	Valutazione delle proprietà dei prodotti ottenuti dalla pirolisi di biomasse di scarto	79
3.2.7	Pirolisi del <i>Pinus pinaster</i> in un gassificatore a doppio stadio	82
3.2.8	Composizione chimica e caratteristiche di combustione dei liquidi derivati da pirolisi di biomasse	89
3.2.9	Considerazioni	92
3.3	Gassificazione	94
3.3.1	Modello in Aspen Plus	95
3.4	Tar	99
3.4.1	Composizione, formazione e maturazione dei tar	100
3.4.2	Riduzione <i>in-situ</i> del tar	103
3.4.3	Limiti accettabili per il tar	104
4	Modello Aspen dell'impianto	107
4.1	L'Impianto di gassificazione	107
4.2	Modello regressivo	110
4.2.1	Prodotti di pirolisi	110
4.2.2	Composizione del char	113
4.2.3	Composizione del bio-oil	116
4.2.4	Composizione del syngas	120
4.2.5	Validazione	123
4.3	Modello in Aspen Plus	124
4.3.1	Metodologia	125
4.3.2	Componenti e proprietà	127
4.3.3	Pirolisi	129
4.3.4	Gassificazione	130
4.3.5	Pulizia dei fumi e sezione di recupero	133
4.3.6	Calcolo del potere calorifico della biomassa	134
4.3.7	Validazione del modello	135
5	Risultati ottenuti	137
5.1	Temperatura di pirolisi	139
5.2	Temperatura di gassificazione	140

5.3	Umidità	143
5.4	Temperatura dei gas al camino	145
5.5	Prodotti di pirolisi	147
5.6	Valutazioni sulla cold gas efficiency	148
5.7	Confronto con impianto Viking	150
6	Conclusioni e sviluppi futuri	153

Elenco delle figure

1.1	Consumo globale fonti primarie alla fine del 2012 (fonte BP)	21
1.2	Andamento prezzo del greggio dal 1861 al 2012 (fonte BP)	22
1.3	Evoluzione della potenza installata di impianti fotovoltaici negli ultimi cinque anni (fonte GSE)	24
1.4	Evoluzione della potenza installata di impianti a bioenergie in Italia dal 2000	27
1.5	Valori di incentivi per biomassa	31
2.1	Formazione della biomassa tramite il processo di fotosintesi	34
2.2	Principali costituenti delle biomasse legnose	36
2.3	Struttura interna del legno	36
2.4	Strati di una cellula di legno	37
2.5	Struttura molecolare della cellulosa	38
2.6	Struttura molecolare dell'emicellulosa	38
2.7	Alcune unità strutturali della lignina	39
2.8	Struttura interna del legno	40
2.9	Basi per esprimere la composizione di un combustibile	42
2.10	Ceneri residue a seguito di un processo di combustione	42
2.11	Il giacinto d'acqua raggiunge valori di umidità anche del 90%	43
2.12	Processo di gassificazione attraverso il diagramma ternario C-H-O	45
2.13	Metodi di sfruttamento della biomassa	46
2.14	Conversione chimica della biomassa	47
2.15	Tipi di pirolisi	49
2.16	Degradazione termica di una particella di biomassa nel processo di pirolisi	50
2.17	Prodotti di pirolisi	51
2.18	Fouling causato dall'accumulo di TAR	53
2.19	Influenza mezzo gassificante su LHV syngas	54
2.20	Schema standard di un gassificatore	55
2.21	Schema reazioni gassificazione (calori di reazione riferiti ad una temperatura di 25°C)	57
2.22	Andamento costanti di equilibrio in funzione di T^{-1}	58
3.1	Diagramma ternario relativo alla proximate analysis (wt%) per alcune categorie di combustibili	62
3.2	Diagramma ternario relativo alla ultimate analysis (wt%) per alcune categorie di combustibili	63

Elenco delle figure

3.3	Diagramma schematico dell'impianto di pirolisi a letto fluido	65
3.4	Andamento dei prodotti di pirolisi in funzione delle temperatura e proximate analysis del bio-char	68
3.5	Schema dell'impianto di pirolisi	75
3.6	Resa dei prodotti di pirolisi in funzione della temperatura	77
3.7	Composizione dei gas per le diverse biomasse in funzione della temperatura	78
3.8	Composizione percentuale dei gas prodotti da ciascuna biomassa a diverse temperature	82
3.9	Schema d'impianto	83
3.10	Resa del bio-char prodotto in funzione del tempo di residenza	85
3.11	Concentrazione dei gas prodotti per differnti portate di biomasse e temperature	85
3.12	Schema d'impianto	89
3.13	Tempi di conversione e rese dei prodotti di pirolisi a 800K	91
3.14	Schema dell'impianto FICFB	95
3.15	Modello aspen dell'impianto FICFB	97
3.16	Schema del processo di pirolisi [21]	100
3.17	Andamento delle quattro categorie di tar in funzione della temperatura [21]	101
3.18	Struttura chimica di alcuni composti primari	102
3.19	Struttura chimica di alcuni composti secondari	102
3.20	Struttura chimica di alcuni composti terziari	103
3.21	Limiti superiori per i tar per diverse applicazioni [21]	105
4.1	Impianto di gassificazione	108
4.2	Schema delle sezioni di pirolisi e gassificazione dell'impianto	109
4.3	Schema della sezione di pulizia fumi dell'impianto	110
4.4	Andamento del bio-char prodotto in funzione della temperatura	111
4.5	Andamento del syngas prodotto in funzione della temperatura	112
4.6	Andamento del bio-oil prodotto in funzione della temperatura	112
4.7	Confronto tra i prodotti risultanti dalle regressioni e gli stessi normalizzati.	113
4.8	Materia volatile in funzione della temperatura	114
4.9	Carbonio fisso in funzione della temperatura	114
4.10	Ultimate analysis del bio-char	115
4.11	Confronto tra i risultati, normalizzati e non, delle regressioni relativi alla proximate analisi del char (grafico di sinistra) e delle regressioni relative alla ultimate analisi (grafico di destra).	116
4.12	Andamento dei tar suddivisi secono il criterio di Milne et al. in funzione della temperatura	117
4.13	Andamento della resa di alcuni gruppi di tar primari in funzione della tempertura	118

4.14	Andamento della resa di alcuni gruppi di tar primari in funzione della tempertaura	119
4.15	Andamento dela concentrazione dei gas in funzione della temperatura	120
4.16	Andamento della resa dei gas in funzione della temperatura	121
4.17	Resa di C_xH_y in funzione della temperatura e resa di C_xH_y in funzione della resa di CH_4	122
4.18	Confronto tra i risultati, normalizzati e non, delle regressioni relative alla resa dei gas	123
4.19	Confronto tra la composizione del char ottenuta e la composizione del char di Neves <i>et al.</i>	124
4.20	Descrizione dei blocchi e dei reattori utilizzati nel modello	125
4.21	Schema completo del modello in Aspen Plus	128
4.22	Modello in Aspen Plus della sezione di pirolisi	129
4.23	Modello in Aspen Plus della sezione di gassificazione	131
4.24	Modello in Aspen Plus della sezione di pulizia dei fumi	133
4.25	Modello in Aspen Plus del motore	133
4.26	Modello in Aspen plus del recupero termico	134
4.27	Modello per il calcolo del potere calorifico	134
4.28	Schema dell'impianto Viking	135
5.1	Effetto della temperatura di pirolisi sulla composizione e sul potere calorifico del syngas	139
5.2	Effetto della temperatura di pirolisi sulla cold gas efficiency, sul rendimento e sulla percentuale di syngas inviata al pirolizzatore	139
5.3	Effetto della temperatura di gassificazione sulla composizione del syngas	140
5.4	Effetto della temperatura di gassificazione sul potere calorifico superiore del syngas	141
5.5	Effetto della temperatura di gassificazione sulla percentuale massica di char combusto	141
5.6	Effetto della temperatura di gassificazione sulla cold gas efficiency e sul rendimento dell'impianto	142
5.7	Effetto dell'umidità sulla composizione del syngas prodotto	143
5.8	Effetto dell'umidità sul potere calorifico del syngas prodotto	144
5.9	Effetto dell'umidità sulla cold gas efficiency e sul rendimento dell'impianto	144
5.10	Effetto dell'umidità sulla percentuale di syngas inviata al pirolizzatore	145
5.11	Effetto della temperatura dei gas esausti sulla percentuale di syngas inviata al pirolizzatore	146
5.12	Effetto della temperatura dei gas esausti sulla cold gas efficiency e sul rendimento dell'impianto	146
5.13	Distribuzione dei prodotti di pirolisi nei tre casi valutati, rispettivamente a 450°C, 550°C e 650°C.	147

Elenco delle figure

5.14	Effetto della variazione dei prodotti di pirolisi sulla composizione e sul potere calorifico del syngas	147
5.15	Effetto della variazione dei prodotti di pirolisi sul rendimento e sulla cold gas efficiency dell'impianto	148
5.16	Variazione della cold gas efficiency al variare dei diversi parametri di gassificazione	150
6.1	Schema a blocchi del processo globale modellizzato	153

Elenco delle tabelle

3.1	Composizioni del <i>sweet Sorghum</i> e del bio-char	64
3.2	Composizione del syngas	67
3.3	Composizione del <i>Panicum virgatum</i>	67
3.4	Composizione elementare del Bio-char	69
3.5	Composizione dei gas di pirolisi a diverse temperature	69
3.6	Composizione del bio-olio	70
3.7	Composizione del bio-olio	71
3.8	Composizione del <i>Pinus brutia</i>	72
3.9	Composizione dei prodotti di pirolisi per diverse temperature e diversi heating rate, ovvero 40°C/min (caso a) e 7°C/min (caso b)	73
3.10	Composizione del bio-oil e del bio-char ottenuti a 450°C con un heating rate di 40C/min	73
3.11	Composizione delle biomasse	74
3.12	Prodotti della pirolisi a 500°C (wt%)	76
3.13	Proprietà del bio-char prodotto a 500°C (wt%)	76
3.14	Composizione delle biomasse	77
3.15	Composizione del char formato a diverse temperature di pirolisi	79
3.16	Composizione delle biomasse	80
3.17	Proximate Analysis del bio-char prodotto da ciascuna biomassa a diverse temperature	80
3.18	Ultimate Analysis del bio-char prodotto da ciascuna biomassa a diverse temperature	81
3.19	Composizione chimica del bio-olio prodotto da ciascuna biomassa a diverse temperature	81
3.20	Composizione del <i>Pinus pinaster</i>	83
3.21	Prodotti di pirolisi a diverse temperature, portate ($kg_{gas}/kg_{pinewood} \cdot 10^3$) e tempi di residenza	84
3.22	Composizione dei gas di pirolisi a diverse temperature, portate di biomassa ($kg_{gas}/kg_{pinewood} \cdot 10^3$) e tempi di residenza	86
3.23	Composizione dei liquidi di pirolisi in funzione di diverse temperature con una portata di biomassa di 15kg/s e un tempo di residenza di 30 min	88
3.24	Composizione chimica dei legni	90
3.25	Rese delle specie gassose	91
3.26	Composizione dei liquidi di pirolisi	92
3.27	Composizione della biomassa entrante	99

Elenco delle tabelle

3.28	Confronto fra i risultati del modello e i dati di letteratura	99
4.1	Confronto tra la composizione del syngas ottenuto sperimentalmente e quello ottenuto nel modello.	136
5.1	Composizione della biomassa utilizzata per effettuare le simulazioni.	137
5.2	Potere calorifico superiore e inferiore della biomassa utilizzata . . .	138

Elenco delle tabelle

Introduzione

Nell'ultimo secolo il panorama energetico globale è stato caratterizzato dal massiccio impiego di combustibili fossili che ha suscitato preoccupazioni sempre più crescenti legate all'emissione in atmosfera di gas serra (CO_2 in particolare). In questo contesto sono incrementate notevolmente le attività di ricerca verso strategie che abbattano queste emissioni, incentivando lo sfruttamento di energie rinnovabili e a impatto ambientale ridotto. Sebbene ad oggi la biomassa non sia un importante combustibile di interesse industriale, essa rappresenta il 15-20% del combustibile totale usato nel mondo, anche se il suo principale utilizzo resta il riscaldamento nei paesi non economicamente sviluppati. Nonostante questo *trend* generale, negli ultimi anni l'idea di impiegare la biomassa come fonte energetica a basso impatto ambientale sta prendendo sempre più piede anche in molti paesi sviluppati che hanno già un parco di generazione energetica solido e radicato sui combustibili fossili. In particolare la direzione che si sta prendendo conduce con forza verso una sempre maggiore integrazione tra attività industriale primaria e "filiera dei sotto-prodotti", premiando sempre più lo sfruttamento degli scarti e l'utilizzo in piccoli impianti a filera corta.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato la modellizzazione di un impianto di piccola taglia di pirolisi e gassificazione di biomassa. La creazione di un modello in grado di simulare nella maniera più completa e corretta possibile questo tipo di processo è un obiettivo molto attuale e molto arduo da raggiungere che presuppone un'accurata attenzione verso i più recenti studi sperimentali. Prima di poter iniziare l'effettivo lavoro di modellizzazione è stata svolta una completa attività di ricerca bibliografica, non solo atta ad individuare dati sperimentali, ma anche informazioni relative alle metodologie di modellizzazione dei processi di pirolisi e gassificazione. Nella stesura di questo elaborato, la scala logica di presentazione degli argomenti è la stessa seguita nello svolgimento dell'attività di tesi:

- nel capitolo 1 viene delineato il contesto energetico italiano ed europeo alla luce dei nuovi obiettivi sulle energie rinnovabili, con particolare attenzione alle novità introdotte dal cosiddetto "Decreto rinnovabili" del 2012;
- nel capitolo 2 vengono descritte la struttura della biomassa vegetale, le sue caratteristiche relative alla composizione, i processi di conversione della biomassa e i prodotti derivanti da questi processi;
- nel capitolo 3 è presente un'analisi bibliografica approfondita relativa al processo di pirolisi, alla modellizzazione del processo di gassificazione e alla formazione e distruzione dei tar;

Elenco delle tabelle

- nel capitolo 4 è descritto il modello relativo a un impianto di gassificazione di biomassa, costituito da un modello previsionale dei prodotti di pirolisi e da un modello in Aspen Plus atto a simulare l'intero impianto;
- nel capitolo 5 è presente l'analisi di sensitività condotta attraverso il modello;
- nel capitolo 6 sono riportate le conclusioni finali di questo lavoro e i possibili sviluppi futuri.

1 Il panorama energetico globale

1.1 Situazione attuale: un modello non più sostenibile

Il macro-sistema “pianeta Terra” sta vivendo in questi anni un periodo particolarmente denso di sfide, attraverso le quali saranno delineati molti dei suoi scenari futuri. Una delle questioni che assillano con maggiore insistenza il mondo scientifico è quella relativa alla situazione energetica. Tale problema è alimentato principalmente da due cause, che possono essere considerate a ragione del tutto indipendenti tra loro. La prima riguarda le cosiddette economie in via di forte sviluppo, ossia quei paesi che negli ultimi decenni stanno sperimentando una crescita esponenziale del proprio fabbisogno di risorse primarie, che si prevede continuerà ancora per anni. Tali paesi, indicati spesso con l’acronimo “BRIC” dalle iniziali dei loro nomi (Brasile, Russia, India, Cina), contano infatti circa 2.5 miliardi di abitanti, che come detto si trovano in una situazione di crescita economico-sociale costante e molto intensa.

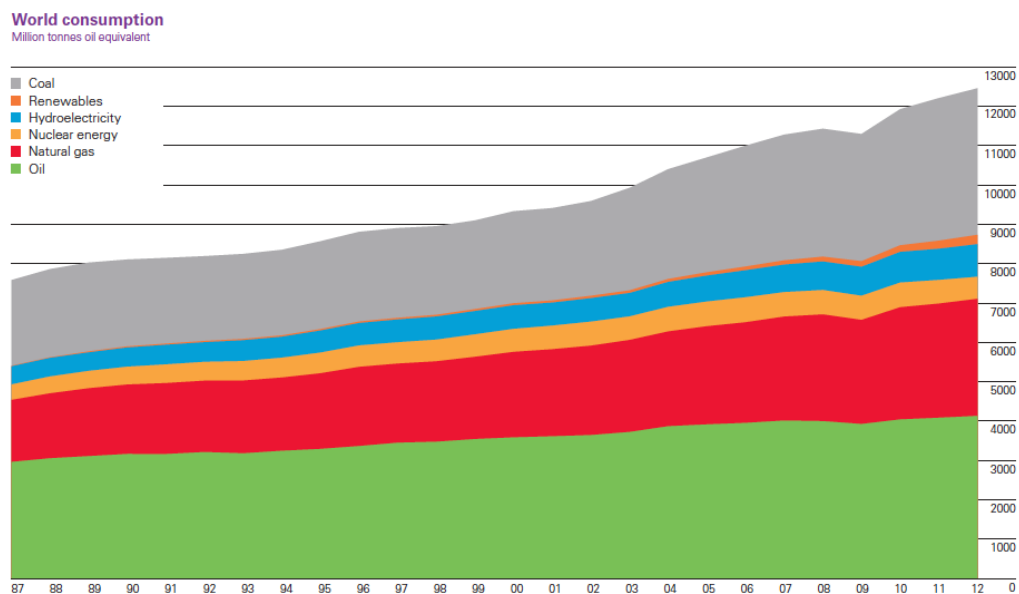


Figura 1.1: Consumo globale fonti primarie alla fine del 2012 (fonte BP)

Tale crescita è strettamente collegata alla necessità di avere a disposizione e poter sfruttare quantitativi immensi di fonti energetiche primarie, principalmente petrolio e carbone: ogni anno in Cina vengono installati impianti di potenza per

1 Il panorama energetico globale

un totale di circa 60 GW. Come termine di paragone, la potenza totale installata in Italia a fine 2012 si assestava intorno ai 47 GW (fonte GSE). In uno scenario del genere, è evidente quanto sia di vitale importanza per la sostenibilità del sistema economico-sociale moderno cercare una via di uscita dalla dipendenza da fonti fossili. La seconda causa trova invece consistenza senza bisogno di considerare fattori esterni, quali ad esempio le prospettive di crescita appena citate. Oggigiorno il fabbisogno energetico mondiale è soddisfatto principalmente dallo sfruttamento di fonti fossili come gas, petrolio e carbone (fig. 1.1). Tale situazione non può essere considerata accettabile in un'ottica di lungo periodo: entro qualche decennio, infatti, i giacimenti dai quali l'umanità sta attingendo andranno ed esaurirsi, o comunque il loro sfruttamento diventerà insostenibile da un punto di vista economico. Questa considerazione, ancor più vera se si considera il contributo dei paesi BRIC, ha comunque validità a prescindere: l'uomo sta consumando a una velocità altissima risorse che hanno impiegato milioni di anni per formarsi, e questo condurrà nel lungo periodo ad una situazione non più accettabile. Nello scenario odierno, oltretutto, si vanno a inserire anche tematiche che esulano dall'ambito prettamente scientifico, come ad esempio quelle relativa alla distribuzione delle risorse sul territorio. Come noto, i giacimenti di petrolio e gas sono localizzati per la maggior parte all'interno di aree geografiche ben precise, la più conosciuta delle quali è sicuramente quella del Golfo Persico.

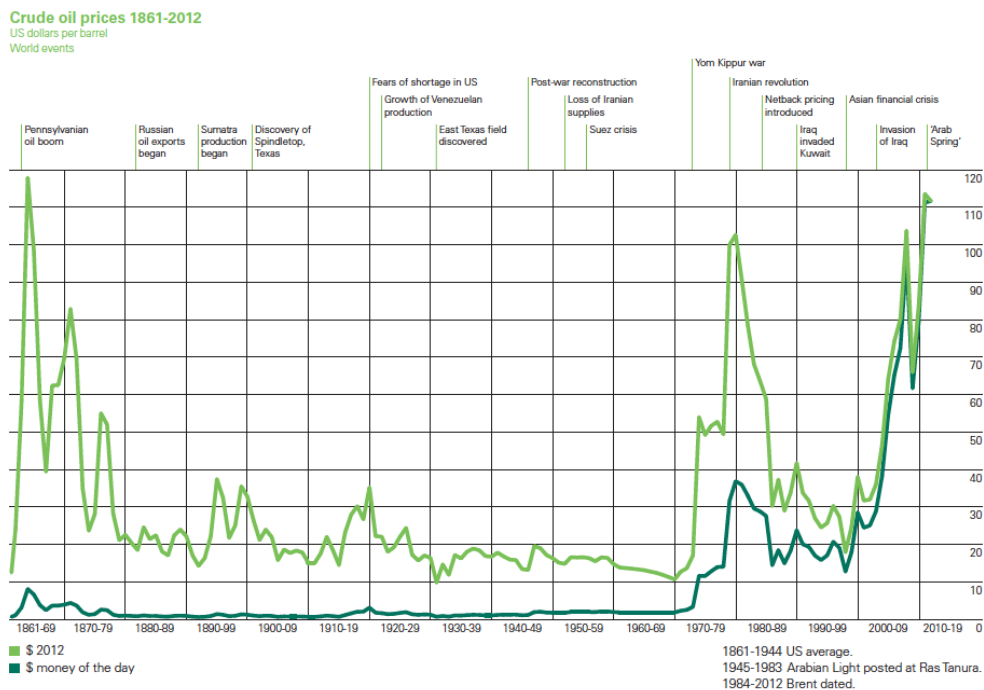


Figura 1.2: Andamento prezzo del greggio dal 1861 al 2012 (fonte BP)

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

Questo fatto può innescare meccanismi politici e strategici piuttosto pericolosi, in quanto avere il controllo su una zona di tale importanza strategica può significare indirettamente poter decidere le sorti di un mercato di dimensioni globali, con influenza praticamente in ogni settore industriale e non. Instabilità politiche e attriti con altri Stati, poi, sono fattori che in qualunque momento possono determinare andamenti imprevedibili del prezzo del greggio, come è testimoniato da fatti storici più o meno recenti (fig. 1.2). L'importanza strategica di eliminare la dipendenza da fonti fossili appare dunque un argomento sul quale è bene concentrare una certa attenzione. Per concludere, un altro aspetto della questione sposta invece l'attenzione sul piano etico. Il genere umano sta infatti sfruttando in modo decisamente intensivo tutte le fonti primarie non rinnovabili che ha a disposizione, rendendole di fatto inutilizzabili per le generazioni future. Nella storia dell'uomo, quindi, in futuro risulterà che solo i "fortunati" che hanno avuto il privilegio di vivere a cavallo di appena 100-150 anni hanno avuto la possibilità di sfruttare fonti primarie a basso costo e piuttosto facili da reperire. Tutti questi elementi contribuiscono a dirigere l'attenzione verso un obiettivo comune, ossia quello di identificare una via da seguire per lasciarsi alle spalle lo scenario non sostenibile che si prospetta continuando ad andare avanti secondo questa logica.

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

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

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

Tali valori obiettivo sono ripartiti in modo diverso tra tutti gli Stati che partecipano al progetto e rappresentano il limite inferiore da raggiungere per considerare raggiunto lo scopo finale. L'Unione Europea ha inoltre iniziato a discutere a proposito di uno scenario di lungo termine che prende forma nello studio "Energy Roadmap 2050". Tale studio si pone obiettivi ancora più ambiziosi, ossia riuscire a raggiungere una riduzione delle emissioni di gas serra dell'80-95% rispetto al 1990 entro il 2050. Quanto detto finora porta dunque all'attenzione uno degli aspetti cruciali della questione energetica mondiale, ossia la necessità di dover aumentare nei prossimi decenni lo sfruttamento delle fonti rinnovabili fino ad un livello considerevole rispetto ai consumi finali. Sotto questo punto di vista, negli ultimi anni il panorama internazionale ha subito cambiamenti radicali: solo una quindicina di

1 Il panorama energetico globale

anni fa, ad esempio, parlare di pannelli fotovoltaici voleva dire quasi immaginare il futuro. Il settore del fotovoltaico, peraltro, rappresenta uno spunto interessante per inserire l'argomento "energia" all'interno di un contesto più ampio. Il principio di funzionamento delle celle fotovoltaiche, infatti, è noto dagli inizi del '900 (Einstein, per la pubblicazione della relativa teoria fisica, ricevette il Nobel nel 1921), ma la tecnologia dei pannelli solari si è affermata solo negli ultimi 10-15 anni. Prima di questo periodo, infatti, la tecnologia delle celle solari aveva costi produttivi elevatissimi, che di fatto la rendeva appetibile solo in casi particolari, principalmente per sistemi stand-alone. Nel momento in cui la domanda di impianti fotovoltaici ha cominciato a crescere, tuttavia, i volumi di produzione cumulati sono aumentati in modo esponenziale, e da qui i prezzi di produzione hanno subito un calo notevole.

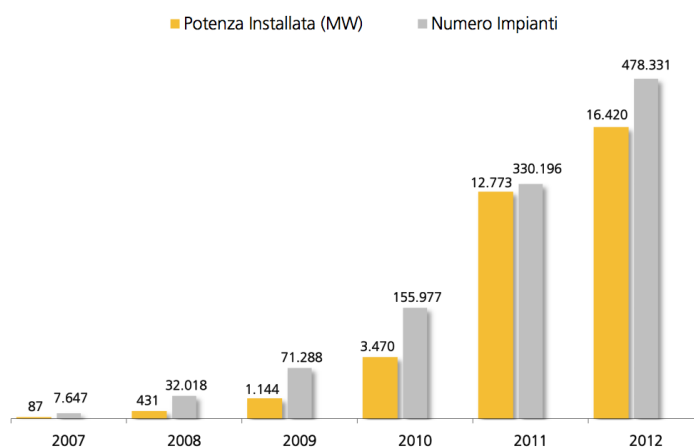


Figura 1.3: Evoluzione della potenza installata di impianti fotovoltaici negli ultimi cinque anni (fonte GSE)

In questa maniera si è in breve tempo innescato un ciclo virtuoso, ancora in corso nel momento della scrittura di questo elaborato, secondo il quale ad un aumento della domanda seguiva una continua riduzione dei costi produttivi. Collegati a questo, oltretutto, sono da considerare anche altri aspetti. L'aumento nella produzione di un determinato bene fa sì che l'industria ad esso collegata vada incontro ad un'evoluzione sia qualitativa che quantitativa, creando quindi nuovi posti di lavoro in tutti i relativi sotto-settori: se da una parte diviene infatti necessaria più manodopera, dall'altra è richiesto invece un numero maggiore di personale qualificato per la ricerca e lo sviluppo di nuove tecniche di produzione e tecnologie di sfruttamento della risorsa. Obiettivo finale, o quantomeno auspicabile, per un processo di questo tipo è la cosiddetta grid parity, ossia la condizione nella quale il costo dell'energia prodotta da una determinata fonte, in questo caso quella fotovoltaica, raggiunge il costo di produzione da fonte convenzionale. Tutto questo fa capire quanto, in realtà, l'industria legata all'energia non sia così tanto diversa dalle altre. L'esempio della tecnologia del fotovoltaico, dunque, può essere da traino per

tante altre realtà simili, ma perché si inneschino fenomeni come quello sopra citato è necessario l'intervento degli organismi governativi. L'incremento della domanda, infatti, deve essere promosso da politiche che incentivino in qualche modo l'utilizzo di un determinato tipo di tecnologia piuttosto che di un'altra, altrimenti ci si viene a trovare in una situazione di stallo che difficilmente può sbloccarsi senza aiuti esterni. Un esempio pratico: negli ultimi anni, il numero di installazioni fotovoltaiche in Italia ha avuto un andamento difficilmente prevedibile a priori (fig.1.3), che ha pochi eguali nel settore. Dal rapporto statistico GSE del 2012 si legge infatti che grazie all'intervento statale legato al meccanismo degli incentivi “.. dal 2008 al 2011 il numero degli impianti fotovoltaici (in Italia) è andato più che raddoppiando di anno in anno”. La direzione da seguire in generale è questa: da una parte, fare in modo che il mercato offra opportunità vantaggiose per stimolare lo sviluppo di nuove tecnologie nell'ambito delle fonti rinnovabili, dall'altro riuscire a mettere in moto la relativa industria per cercare di rendere tale tecnologia il più possibile indipendente dal meccanismo incentivante nel minor lasso di tempo possibile.

1.3 La situazione italiana

Per quanto riguarda la situazione italiana, una lettura del Rapporto Statistico 2012 per il Settore Elettrico redatto dal GSE fa risaltare all'attenzione fin dalle prime righe come la situazione nel nostro paese sia assolutamente incoraggiante. Alla fine del 2012, infatti, in Italia gli impianti alimentati a fonti rinnovabili rappresentavano circa il 37% della potenza complessiva installata ed il 31% della produzione lorda totale. A questo si aggiunge che il numero di installazioni di impianti FER (sigla che sta per “Fonti di Energia Rinnovabili”) è in costante crescita rispetto all'anno precedente, principalmente grazie al contributo di nuovi parchi eolici, di impianti alimentati a bioenergie e, come detto, di numerosissime installazioni di pannelli fotovoltaici. La produzione da fonte rinnovabile in Italia ha raggiunto, a fine 2012, il valore record di oltre 92000 GWh, circa il 10% in più rispetto all'anno precedente: nello stesso periodo, all'interno dei Paesi dell'Europa dei 15, soltanto Svezia e Germania hanno fatto meglio. Da un punto di vista geografico il nostro paese presenta alcune caratteristiche che lo rendono particolarmente adatto all'installazione sul territorio di svariate tipologie di impianti rinnovabili. Storicamente, la fonte alternativa maggiormente sfruttata in Italia è quella idroelettrica. La morfologia del nostro territorio comprende infatti aree montuose molto estese e ben distribuite lungo tutta la penisola, a partire dalla catena delle Alpi fino ad arrivare alla dorsale appenninica, che da nord a sud si estende per oltre 1500 km. La presenza di rilievi montuosi di tale importanza, situazione favorevole sia per la creazione di bacini artificiali (invasi con relative dighe) che per lo sfruttamento di dislivelli naturali (impianti ad acqua fluente), ha contribuito a far sviluppare questo tipo di tecnologia fin dall'inizio del Novecento, epoca in cui proprio la fonte idroelettrica contribuì in modo decisivo all'industrializzazione in Italia. Ad oggi, quasi la metà della produzione italiana da FER proviene dall'idroelettrico (45.5%, fonte GSE), a

1 Il panorama energetico globale

conferma dell'importanza strategica di tale fonte per il nostro paese. Per quanto riguarda invece la tecnologia fotovoltaica, il suo sfruttamento è reso abbastanza vantaggioso dalla posizione geografica della nostra penisola. Tra i paesi europei è infatti uno di quelli che può vantare le latitudini più basse, dunque una maggiore esposizione alla radiazione solare. Questo è vero soprattutto nel sud Italia, ma le installazioni sono comunque numerose anche al nord. Il grande problema di questo tipo di fonte risiede tuttavia nella sua natura fortemente non programmabile. Per motivi di stabilità della rete elettrica nazionale, la quota di potenza massima da fonte non programmabile che può essere immessa in rete non supera il 45-50%, pena gravi disfunzioni di tutto il sistema elettrico. Per questo motivo non è dunque pensabile basare l'approvvigionamento energetico di un paese unicamente sulla fonte solare. Tale tecnologia, giunta ad un livello di maturità piuttosto elevato, rimane comunque assolutamente valida ed affidabile, ma deve necessariamente essere inserita all'interno di un contesto che non la veda partecipare come forza dominante. Nell'ambito dello sfruttamento di risorse rinnovabili, appare quanto mai attuale il discorso relativo alle bioenergie. A patto che sia sfruttata in modo oculato, infatti, questa fonte può diventare estremamente interessante soprattutto da un punto di vista delle economie locali. La risorsa biomassa può a tutti gli effetti essere considerata come rinnovabile, in quanto il suo tempo di formazione si esaurisce nel giro di qualche anno al massimo. Un suo sfruttamento eccessivo o errato, tuttavia, può portare a gravi conseguenze sull'ecosistema dal quale essa è ricavata, come ad esempio fenomeni di deforestazione incontrollata o di indebolimento della struttura idro-geologica del terreno. La forza di questo tipo di fonte risiede nella possibilità di adattare il suo sfruttamento a più necessità, dal riscaldamento domestico alla combustione diretta in cicli a vapore, dal teleriscaldamento su media taglia alla valorizzazione tramite processi chimico-fisici (produzione di biogas, syngas, biocombustibili). Un concetto strettamente collegato allo sfruttamento della biomassa a fini energetici è quello della cosiddetta filiera corta: con questo termine si indica un processo produttivo che utilizza materie prime provenienti dalla stessa zona in cui è situato l'impianto di trasformazione, o quantomeno da aree geografiche adiacenti. Questo fa in modo che le spese di trasporto siano ridotte in modo sostanziale, così come le emissioni derivanti proprio dalla necessità di movimentare la materia prima. La conformazione geografica del nostro paese presenta caratteristiche che si conciliano molto bene con questo aspetto, dal momento che la presenza sul territorio di boschi, foreste, allevamenti e terreni incolti è estremamente eterogenea e consente uno sviluppo potenzialmente uniforme di questo tipo di attività industriale.

1.4 Gli obiettivi della nuova Strategia Energetica Nazionale

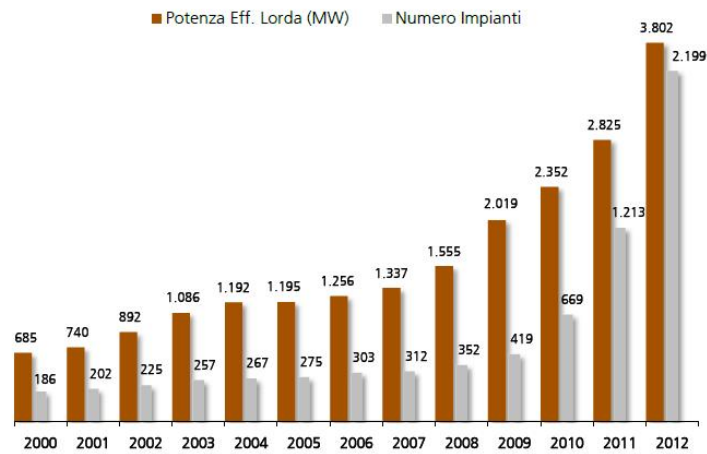


Figura 1.4: Evoluzione della potenza installata di impianti a bioenergie in Italia dal 2000

Nonostante questo, tuttavia, la distribuzione effettiva degli impianti alimentati a bioenergie vede un netto predominio del nord, con il 70% circa degli impianti totali. In generale, nel 2012 la potenza totale degli impianti alimentati a bioenergie rappresentava circa l'8% della produzione complessiva da FER in Italia (fonte GSE), ed anche in questo caso il trend è in netto aumento rispetto all'anno precedente (fig. 1.4).

1.4 Gli obiettivi della nuova Strategia Energetica Nazionale

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

- Riduzione del gap del costo dell'energia per i consumatori e le imprese e allineamento ai prezzi e costi dell'energia europei;

1 Il panorama energetico globale

- Miglioramento della sicurezza e riduzione della dipendenza dall'estero per quanto riguarda l'approvvigionamento di fonti primarie, in particolar modo del gas naturale;
- Favorire la crescita economica sostenibile attraverso lo sviluppo del settore energetico;
- Raggiungere e superare gli obiettivi ambientali definiti dal pacchetto Europeo Clima-Energia al 2020.

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

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

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

1.5 Il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012

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

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

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

1.5 Il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012

posto della Tariffa Onnicomprensiva, la cui scadenza era prevista a fine 2012, e dei Certificati Verdi, il cui utilizzo aveva cominciato a mostrare negli ultimi anni una serie di limiti strutturali piuttosto gravi, tanto da costringere il GSE ad intervenire direttamente per porre rimedio e garantirne il funzionamento. Per quanto riguarda l'introduzione di nuove procedure incentivanti, la nuova normativa introduce una nuova segmentazione degli impianti per fonti e classi di potenza specifiche: micro impianti, piccoli-medi impianti e grandi impianti. Di seguito sono riportati i diversi tipi di meccanismi corrispondenti a ciascuna classe:

- Micro impianti: incentivazione diretta;
- Piccoli-medi impianti: registri piccoli impianti;
- Grandi impianti: aste al ribasso.

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

1.5.1 Incentivazione diretta

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

$$T_o = T_B + P_B$$

Dove:

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

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

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

1.5.2 Registro piccoli impianti

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

- Minor potenza degli impianti;
- Anteriorità del titolo autorizzativo;
- Precedenza della data della richiesta di iscrizione al Registro;
- Impianti esclusi da Registri precedenti;

1.5.3 Aste al ribasso

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

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

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

1.5.4 Tariffe base e premi aggiuntivi

In figura 1.5 è riportato come esempio il riepilogo dei valori delle tariffe base per quanto riguarda la biomassa: rispetto al sistema di incentivazione precedente si registra in generale un sensibile calo delle retribuzioni, con punte anche del 50%, soprattutto per quanto riguarda gli impianti di grande taglia. Da un semplice confronto dei valori di incentivo previsti appare oltretutto evidente come l'indirizzo del Decreto sia quello di premiare maggiormente l'utilizzo di sotto-prodotti, come ad esempio gli scarti di produzione, rispetto all'uso di prodotti primari, ossia di biomassa vergine. Gli incrementi registrati vanno da un minimo del 10% ad un massimo di circa il 18%, e si differenziano al variare della fonte considerata. In questo senso, la via tracciata dal Decreto è molto ben definita e conduce con forza in direzione di una sempre maggiore integrazione tra attività industriale primaria e "filiera dei sotto-prodotti", con conseguente sfruttamento intensivo delle risorse disponibili al massimo delle possibilità da esse offerte.

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

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

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

Figura 1.5: Valori di incentivi per biomassa

2 La biomassa e i suoi utilizzi

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

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

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

È inoltre possibile includere nella definizione di biomassa gas e liquidi recuperati dalla decomposizione di materiali organici biodegradabili e non fossilizzati. Il pianeta genera continuamente biomassa attraverso l'interazione tra anidride carbonica, acqua, terra, luce solare, piante ed animali. A differenza di quanto accade

per i combustibili fossili, dove i tempi di generazione sono dello stesso ordine di grandezza delle ere geologiche, la velocità alla quale avvengono i processi di formazione della biomassa è invece paragonabile a quella alla quale tale fonte viene consumata. Per tale ragione, la biomassa può essere considerata a tutti gli effetti una fonte rinnovabile. Oltretutto, l'anidride carbonica liberata dalla sua combustione non va ad incidere sul livello totale di CO_2 del pianeta, dal momento che la CO_2 emessa durante tale processo corrisponde esattamente a quella accumulata dall'organismo nel passato recente attraverso la reazione di fotosintesi, come si osserva nella rappresentazione schematica (fig. 2.1). È lecito quindi considerare la biomassa un combustibile a zero emissioni di GHG (*GreenHouse Gas*). È possibile distinguere la biomassa in due categorie principali: biomasse primarie e biomasse di scarto. Le biomasse primarie, o vergini, derivano direttamente da animali o piante ed includono legno, piante, foglie, colture ed altri vegetali. Le biomasse di scarto discendono da altri prodotti a loro volta derivati da biomasse ed includono la frazione biodegradabile dei rifiuti solidi e liquidi (RSU), acque reflue, deiezioni umane e animali, gas prodotti dalle discariche e rifiuti agricoli.

2.1 Formazione delle Biomasse

Le biomasse vegetali si formano in seguito alla conversione dell'anidride carbonica presente nell'atmosfera terrestre in carboidrati, tale trasformazione è realizzata dalle piante grazie alla presenza di luce solare, acqua e clorofilla.

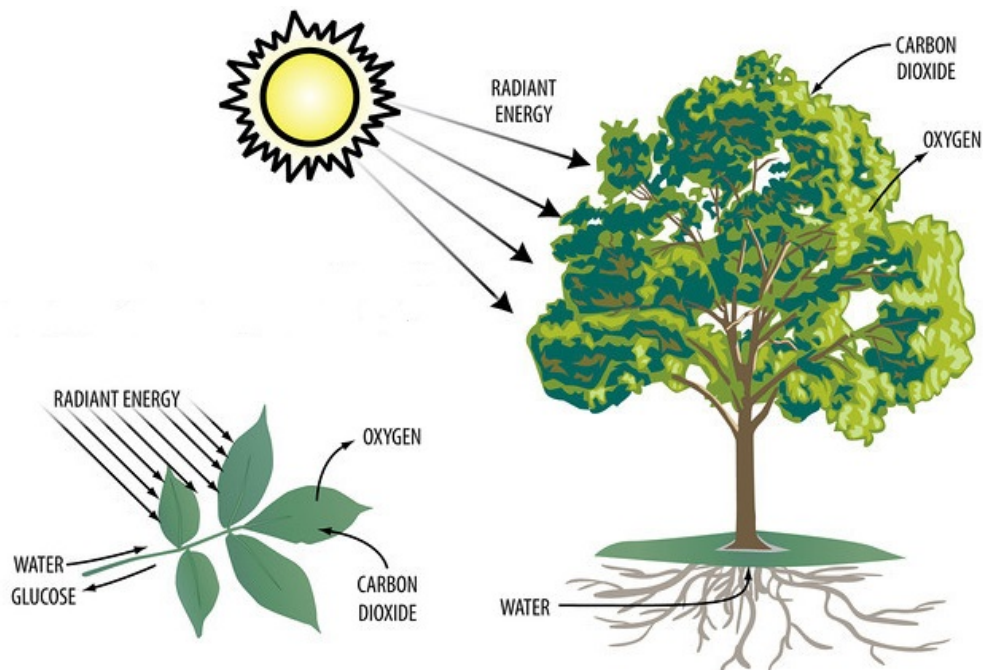
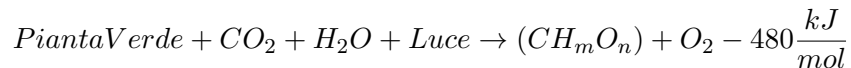


Figura 2.1: Formazione della biomassa tramite il processo di fotosintesi

2.2 Biomasse ligneo-cellulosiche

Il processo tramite il quale le piante assorbono energia solare è definito fotosintesi. Le piante verdi sono in grado di sfruttare alcune lunghezze d'onda della luce per scindere le molecole d'acqua così da ottenere gli elettroni ed i protoni necessari a trasformare la CO_2 in glucosio (CH_mO_n) e rilasciando nel contempo O_2 come scarto di reazione. Si può schematizzare la fotosintesi utilizzando la seguente reazione:



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

2.2 Biomasse ligneo-cellulosiche

Tra tutte, la categoria delle biomasse ligneo-cellulosiche è largamente la più rappresentata. Si definisce ligneo-cellulosica la parte fibrosa non amidacea di una pianta, costituita principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina. Queste sostanze non sono facilmente digeribili dall'uomo e per questo motivo le biomasse ligneo-cellulosiche non compaiono all'interno della catena alimentare umana. Per tale ragione, dunque, è possibile utilizzarle per produrre biogas o bio-olio senza intaccare in alcun modo le scorte alimentari del pianeta. Un buon esempio di biomasse ligneo-cellulosiche sono i vegetali legnosi, ovvero le piante vascolari perenni il cui tronco si sviluppa fuori dal terreno ed è ricoperto da uno spesso strato di corteccia [1]. Queste piante possono a loro volta essere suddivise in erbacee e non erbacee. Le piante erbacee sono piante con foglie e fusto aventi cicli di vita annuali e che non hanno una spessa corteccia, come ad esempio riso e grano. Le piante non erbacee non sono stagionali e vivono tutto l'anno, fanno parte di questa categoria alberi, cespugli e rampicanti. La biomassa è una mistura complessa di materiali organici come carboidrati, proteine e grassi, e di minerali, come sodio, calcio, ferro e fosforo. I componenti principali delle biomasse sono: gli estrattivi, i componenti delle fibre e delle pareti cellulari e le ceneri [1].

Estrattivi: sostanze presenti nei tessuti vegetali che possono essere isolate attraverso una serie di trattamenti con solventi e poi recuperati facendo evaporare la soluzione. Sono inclusi in questa categoria proteine, oli, amido, zuccheri

Pareti cellulari: danno sostegno alla pianta permettendole di elevarsi anche molto fuori dal terreno senza bisogno di alcun sostegno esterno. Tipicamente sono composte da carboidrati e lignina. I primi sono presenti sostanzialmente nelle fibre di cellulosa e di emicellulosa che conferiscono solidità alla struttura della pianta, mentre la lignina tiene unite le fibre. La distribuzione di questi costituenti varia da pianta a pianta.

Ceneri: composte dalla parte inorganica della biomassa.

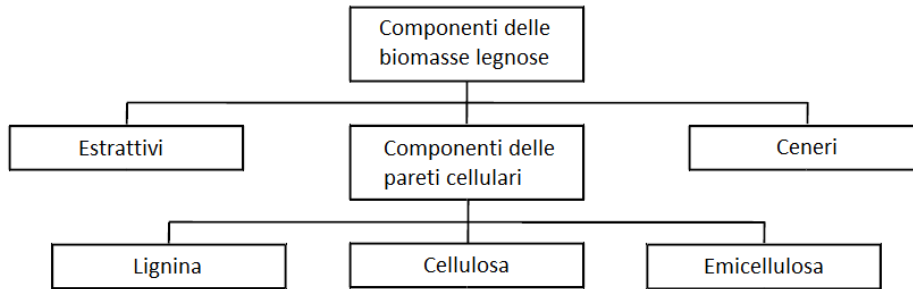


Figura 2.2: Principali costituenti delle biomasse legnose

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



Figura 2.3: Struttura interna del legno

Le cellule del legno che trasportano i fluidi sono note come fibre o tracheidi, sono cave e contengono estrattivi e aria. Esse sono i principali condotti per la circolazione della linfa su tutta la lunghezza del tronco di un albero. I canali laterali, detti midollo, trasportano l'acqua tra cellule attraverso gli strati di cellule. Le cellule adiacenti sono unite tra di loro da una parete chiamata lamella mediana, composta principalmente da lignina.

2.3 Costituenti delle cellule della biomassa

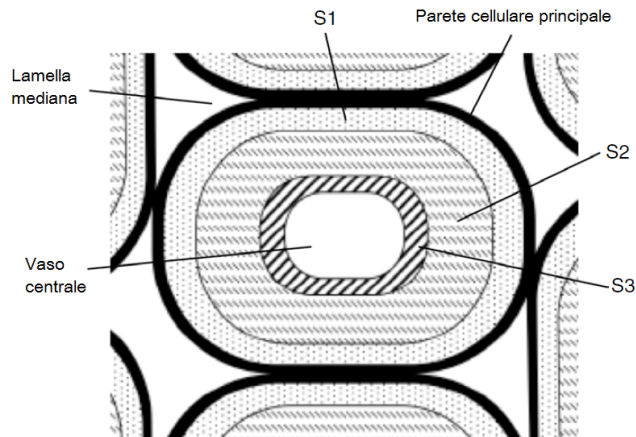


Figura 2.4: Strati di una cellula di legno

Le tracheidi sono tipicamente formate da una parete primaria, più esterna, e una secondaria, più interna, a sua volta divisa in tre strati, $S1$, $S2$, $S3$. Il più spesso di questi è l' $S2$, composto da macrofibrille, lunghe molecole di cellulosa in cui è incorporata l'emicellulosa. All'interno di una simile struttura, la cellulosa ha lo stesso ruolo che hanno i tondini di acciaio in una colonna di cemento armato, ossia quello di rinforzare dall'interno tutto il sistema. In parallelo, l'emicellulosa rappresenta invece il cemento che si dispone tutto intorno ad essi per dare concretezza alla struttura nel suo complesso. Lo strato $S2$ (fig. 2.4) è quello che presenta la maggiore concentrazione di cellulosa, mentre all'interno dello strato $S3$ il ruolo dominante appartiene all'emicellulosa.

2.3 Costituenti delle cellule della biomassa

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

2.3.1 Cellulosa

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

2 La biomassa e i suoi utilizzi

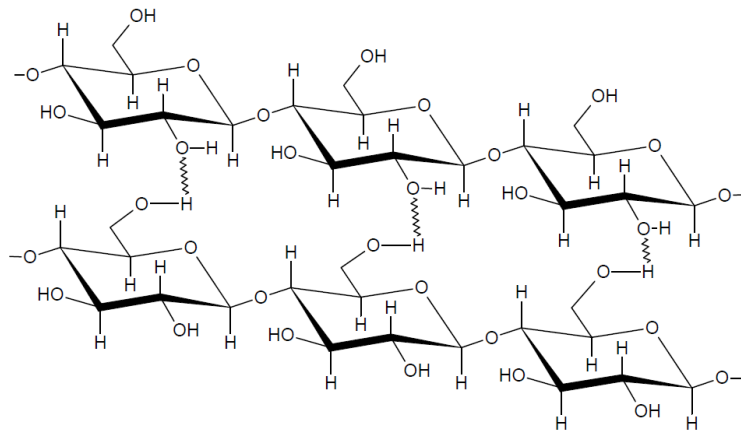


Figura 2.5: Struttura molecolare della cellulosa

Questa struttura conferisce grande solidità alla cellulosa, permettendole come accennato in precedenza di fornire alla maggior parte delle biomasse la struttura scheletrica di sostegno [3]. La cellulosa è formata per la maggior parte da D-Glucosio, caratterizzato dalla presenza di sei atomi di carbonio. La cellulosa non è digeribile dall'uomo, nonostante sia un carboidrato, ed è altamente insolubile. Costituisce all'incirca tra il 40% e il 44% del peso a secco del legno di cui è quindi il componente principale.

2.3.2 Emicellulosa

L'emicellulosa è un polisaccaride altamente solubile, e, insieme alla cellulosa, è un costituente delle pareti cellulari delle piante. Ha una struttura molecolare piuttosto debole, dalla configurazione amorfa e casuale.

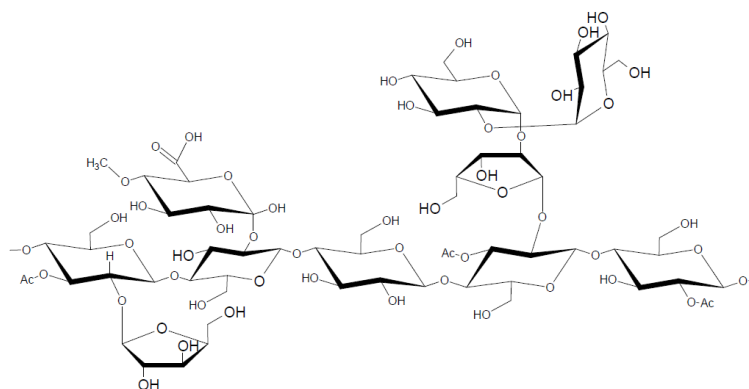


Figura 2.6: Struttura molecolare dell'emicellulosa

2.3 Costituenti delle cellule della biomassa

Nello specifico si tratta di carboidrati con struttura a catena ramificata e un basso grado di polimerizzazione (circa 100-200) e viene rappresentata con la formula $(C_5H_8O_4)_n$. La composizione e la struttura dell'emicellulosa variano molto a seconda del tipo di biomassa analizzata, la maggior parte delle emicellulose contiene residui di zuccheri semplici come il D-Xilosio o il D-Glucosio. L'emicellulosa tende a produrre meno TAR rispetto alla cellulosa [3] ed è solubile in soluzioni debolmente alcaline. Costituisce tra il 20% e il 30% del peso a secco del legno.

2.3.3 Lignina

La lignina è uno dei polimeri organici più abbondanti sulla terra, superata solo dalla cellulosa, ed è il terzo più importante costituente delle pareti cellulari delle biomasse legnose. È un polimero complesso altamente ramificato di fenilpropano, ed è parte integrante della parete secondaria delle cellule vegetali. Si tratta principalmente di un polimero tridimensionale composto da 4-propenilfenolo, 4propenil-2metossifenolo e 4propenil-2,5dimetossifenolo [4]. La lignina agisce da legante per le fibre di cellulosa che tengono insieme cellule adiacenti. È altamente insolubile e costituisce tra il 18% ed il 25% del peso a secco di un legno duro, e tra il 25% ed il 30% del peso a secco di un legno tenero. La lignina può essere suddivisa in tre diversi gruppi, denominati Lig-C, Lig-O e Lig-H (fig. 2.7).

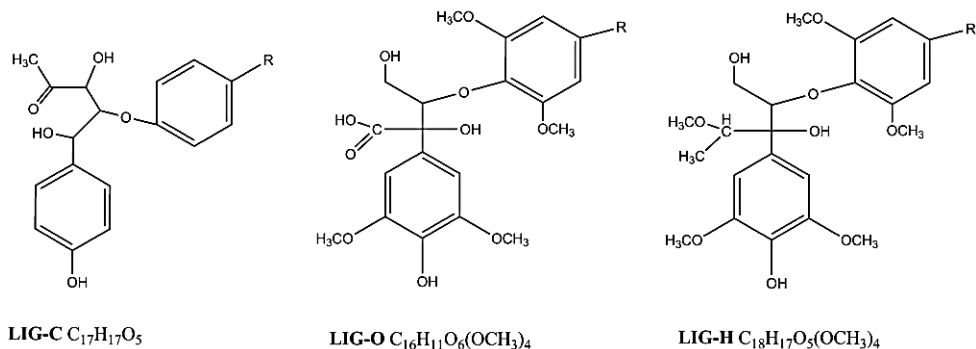


Figura 2.7: Alcune unità strutturali della lignina

In figura 2.8 è riassunto graficamente quanto descritto finora: i fasci di cellulosa, in verde chiaro, sono immersi all'interno della matrice di emicellulosa, in verde più scuro, che danno consistenza alla struttura. La lignina, rappresentata in rosso, ha invece il compito di legare e cementare tra loro le diverse fibre del reticolo per conferire alla pianta caratteristiche di compattezza e resistenza.

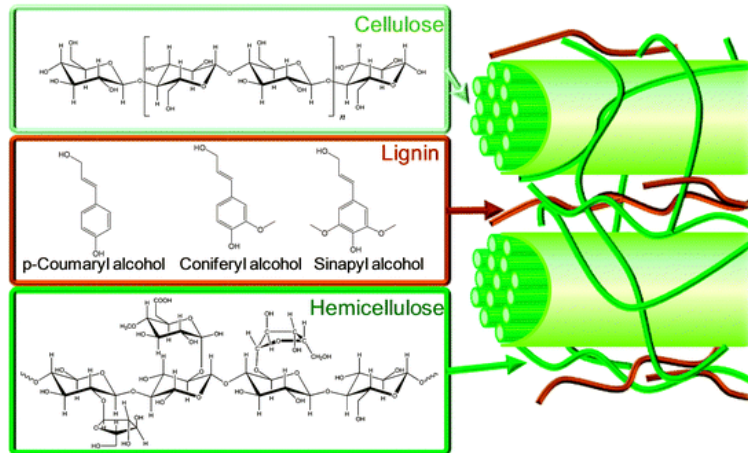


Figura 2.8: Struttura interna del legno

2.4 Proprietà della biomassa in relazione alla gassificazione

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

- Analisi elementare (ultimate analysis);
- Analisi approssimata (proximate analysis);
- Analisi termogravimetrica.

2.4.1 Analisi elementare

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

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

2.4 Proprietà della biomassa in relazione alla gassificazione

Dove *C*, *H*, *O*, *N*, *S* e *Cl* sono espresse come percentuali in peso del combustibile. La maggior parte delle biomasse non contiene zolfo e il cloro è presente solo negli RSU e negli scarti di origine animale. L'umidità è espressa separatamente come moisture, l'idrogeno e l'ossigeno dell'analisi elementare quindi non tengono conto dell'idrogeno e dell'ossigeno presenti sotto forma di umidità ma solo delle quantità presenti come componenti organici. Per valutare la concentrazione dei singoli componenti all'interno di un'analisi elementare è possibile fare riferimento ai seguenti standard ASTM:

Carbonio: ASTM E-777 per CDR

Idrogeno: ASTM E-777 per CDR

Azoto: ASTM E-778 per CDR

Ossigeno: per differenza

Ceneri: ASTM D-1102 per il legno; E-1755 per la biomassa

Umidità: ASTM E-871 per il legno

Cellulosa: TAPPI T-203 per la polpa di legno

Emicellulosa: TAPPI T-223 per la polpa di legno

Lignina: TAPPI T-222 per la polpa di legno

Lo standard per CDR (Combustibili Derivati da Rifiuti) può essere impiegato con un ragionevole grado di sicurezza anche per altri tipi di biomassa per cui non esiste uno standard specifico [1].

2.4.2 Analisi approssimata

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

Materia Volatile: E-872 per i combustibili legnosi

Ceneri: D-1102 per i combustibili legnosi

Umidità: E-871 per i combustibili legnosi

Carbonio Fisso: per differenza

L'umidità e le ceneri ricavate con un'analisi approssimata sono le stesse ricavate da un'analisi elementare, il carbonio fisso risulta invece differente dal carbonio trovato dall'analisi elementare.

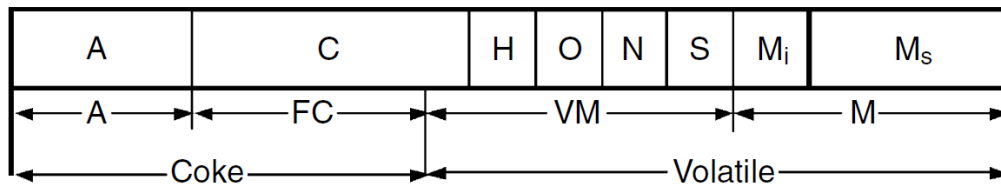


Figura 2.9: Basi per esprimere la composizione di un combustibile

2.4.3 Materia volatile

La materia volatile di un combustibile è data dai vapori, condensabili e non, che vengono liberati quando il combustibile è riscaldato. La sua quantità dipende dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura raggiunta. Lo standard E-872 prevede il riscaldamento di almeno 10 kg di biomassa in un crogiolo in ambiente controllato. La biomassa viene macinata con una grana inferiore a 1 millimetro e portata a 950 °C per sette minuti, dopodiché si estrae il crogiolo e si esegue una pesatura per determinare la perdita di peso dovuta alla devolatilizzazione [1]. Come si osserva dalla raffigurazione schematica in figura, in una biomassa legnosa la materia volatile rappresenta la quota parte maggiore su base massiva.

2.4.4 Ceneri

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



Figura 2.10: Ceneri residue a seguito di un processo di combustione

2.4 Proprietà della biomassa in relazione alla gassificazione

Lo standard D-1102 prevede che un campione di legno del peso di 2 grammi e grana inferiore a 475 micron venga fatto essiccare e poi portato alla temperatura di 580-600 °C in un forno. Una volta bruciato tutto il carbone, il campione viene fatto raffreddare e pesato. Nonostante il contenuto delle ceneri nella biomassa sia quasi sempre molto basso, talvolta possono essere presenti impurità di metalli alcalini, come il potassio, o di alogenuri metallici, come il cloro, potenzialmente dannosi anche se presenti in piccola quantità. Tali componenti possono infatti dare luogo ad agglomerazioni e a fenomeni di corrosione all'interno di caldaie e durante la fase di gassificazione [5]. Le ceneri ottenute nella conversione della biomassa non derivano necessariamente dalla biomassa stessa, ma possono avere origine ad esempio da impurità accumulate nei vari passaggi di raccolta e trasporto del materiale grezzo.

2.4.5 Umidità

La biomassa è caratterizzata da una percentuale di umidità piuttosto elevata, in particolar modo se si prende in esame la parte della pianta relativa al fogliame. Proprio all'interno delle foglie, infatti, ha luogo il processo di fotosintesi attraverso il quale la pianta produce glucosio a partire da anidride carbonica e, appunto, acqua, che dunque per questo motivo si concentra nelle parti verdi della pianta. L'umidità può essere distinta in due tipi: si parla di umidità libera o esterna, e umidità intrinseca o di equilibrio. L'umidità libera è quella che eccede il tenore di umidità di equilibrio e generalmente si trova al di fuori delle pareti cellulari, mentre l'umidità intrinseca è quella assorbita all'interno delle pareti cellulari [1].



Figura 2.11: Il giacinto d'acqua raggiunge valori di umidità anche del 90%

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

2 La biomassa e i suoi utilizzi

fresco. La presenza di umidità all'interno di una biomassa può essere estremamente variabile e può raggiungere tenori anche del 90%, come ad esempio nel caso del giacinto d'acqua (fig. 2.11). Valori troppo elevati di umidità non sono troppo graditi nell'ambito dello sfruttamento della biomassa a scopi energetici, in quanto da una parte l'umidità diminuisce la densità energetica della fonte (definita come energia disponibile/massa totale), dall'altra aumenta il carico termico necessario ad essiccare la materia grezza per portarla in condizioni di poter essere maneggiata, trasportata e processata.

2.4.6 Carbonio fisso

Con il termine "carbonio fisso" si indica la quota parte di carbonio presente all'interno della biomassa che rimane in fase solida in seguito alla devolatilizzazione conseguente al processo di pirolisi. Il carbonio presente nelle biomasse deriva dalla fissazione della CO_2 dovuta alla fotosintesi, per cui è totalmente di origine organica. Nella determinazione della materia volatile parte di questo carbonio organico è trasformata in un materiale carbonioso noto come carbonio pirolitico, ed è per tale motivo che non è possibile determinare direttamente la quantità di carbonio fisso presente all'interno della biomassa [1]. Il carbonio fisso di un combustibile si determina quindi attraverso la seguente equazione, dove FC , M , VM e ASH sono rispettivamente carbonio fisso, umidità, materia volatile e ceneri.

$$FC = 1 - U - VM - ASH$$

Il carbonio fisso rappresenta un parametro molto importante nella gassificazione, in quanto nella maggior parte dei gassificatori è proprio la conversione del carbonio fisso in gas che determina la resa dell'intero processo. Inoltre, essendo tale trasformazione la più lenta, è di importanza fondamentale nel dimensionamento di un reattore [1].

2.4.7 Analisi termogravimetrica

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

2.4 Proprietà della biomassa in relazione alla gassificazione

conversione termochimica di un combustibile ed informazioni aggiuntive circa i meccanismi di reazione, i parametri cinetici, la stabilità termica ed il calore di reazione [1].

2.4.8 Diagramma ternario

Il diagramma ternario, pur non essendo stato sviluppato per classificare le biomasse, si può rivelare uno strumento molto utile per valutare e confrontare tra di loro diversi tipi di combustibile. Esso si presenta come un triangolo i cui angoli raffigurano componenti puri, ovvero con una concentrazione al 100%, quali possono essere ad esempio tre elementi come carbonio, idrogeno e ossigeno. I punti all'interno del triangolo descrivono combinazioni di questi tre componenti, mentre i punti sul perimetro rappresentano concentrazioni nulle dell'elemento collocato nell'angolo opposto. In figura 2.12 è presente un esempio di diagramma ternario nel quale sono rappresentati biomassa (biomass), carbone (coal), char, combustibili in fase gassosa (gaseous fuel) e prodotti di combustione (combustion products), in funzione del loro contenuto di carbonio, idrogeno e ossigeno. Si può notare, in base alla sua posizione nel diagramma, che un combustibile derivato dalla biomassa è in genere molto ricco di carbonio e presenta percentuali bassissime di ossigeno, mentre un combustibile gassoso ha un minor tenore di carbonio e un tenore di idrogeno e ossigeno molto variabili. Infine, i prodotti di combustione, generalmente costituiti da acqua e anidride carbonica, si trovano nell'angolo destro, delimitati dai due lati a concentrazione di idrogeno e ossigeno nulla.

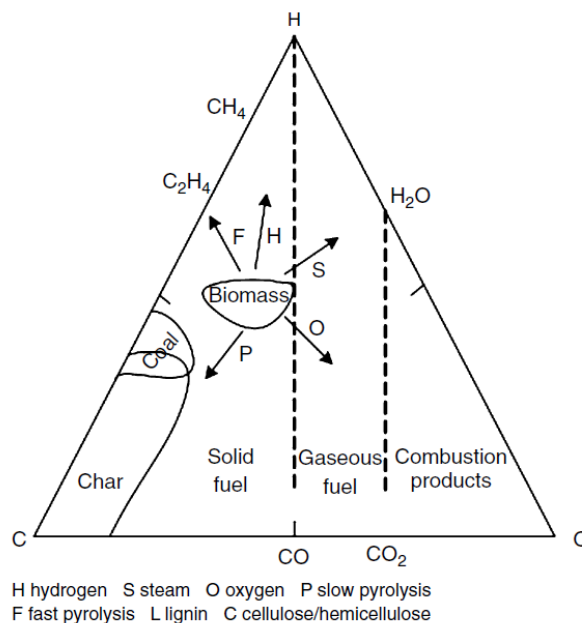


Figura 2.12: Processo di gassificazione attraverso il diagramma ternario C-H-O

2.5 Utilizzi della biomassa

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

- Conversione biochimica;
- Conversione termochimica.

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

- Digestione (aerobica o anaerobica);
- Fermentazione;
- Idrolisi acida/enzimatica.

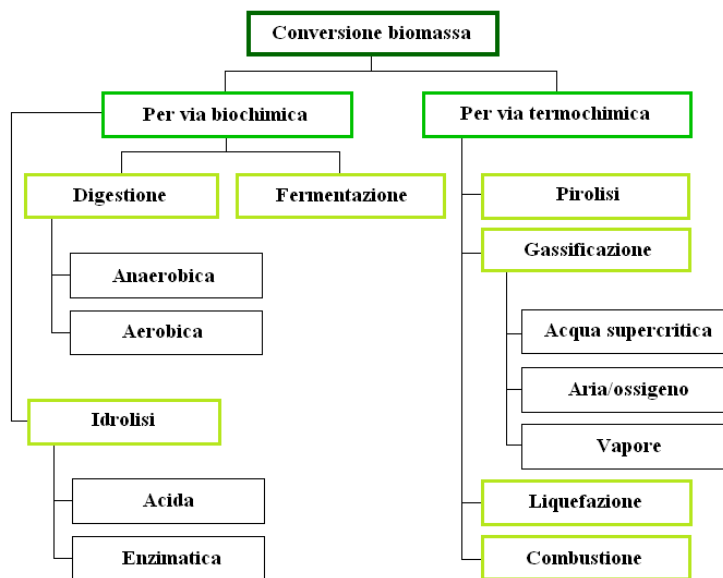


Figura 2.13: Metodi di sfruttamento della biomassa

Nella tabella in figura 2.14 sono riportati i principali prodotti dei 3 processi di conversione biochimica.

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

Figura 2.14: Conversione chimica della biomassa

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

- Combustione diretta;
- Pirolisi;
- Gassificazione;
- Liquefazione.

Nel seguito del capitolo vengono brevemente trattati questi 4 processi, mentre in fig. 2.13 è presentato uno schema riassuntivo dei possibili processi di conversione della biomassa.

2.5.1 Combustione diretta

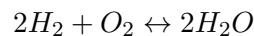
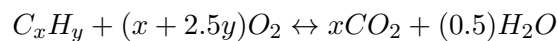
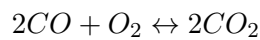
A differenza degli altri, il processo di combustione permette la trasformazione dell'energia chimica racchiusa all'interno della biomassa in energia termica. Tale conversione avviene attraverso una serie di reazioni di riduzione di un comburente, in genere l'ossigeno, e di ossidazione di un combustibile,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

- Essiccazione;
- Pirolisi;
- Gassificazione;

2 La biomassa e i suoi utilizzi

- Combustione.

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



La frazione condensabile contiene acqua e composti carboniosi che all'aumentare della temperatura tendono a decomporsi e ad ossidarsi secondo le reazioni sopra indicate. La frazione carboniosa può reagire con l'ossigeno e formare anidride carbonica e monossido di carbonio. Il cosiddetto "fumo" è invece composto da particelle di carbone di dimensioni molto piccole, catrame e ceneri volatili. La combustione diretta della biomassa viene sfruttata in modo piuttosto intensivo soprattutto nelle aree rurali, dove può contribuire in modo primario al fabbisogno termico anche di intere comunità, e nella produzione di energia elettrica. In quest'ultimo caso il processo di conversione viene effettuato all'interno di apposite caldaie, che generano il vapore necessario al funzionamento della turbina e possono talvolta essere alimentate anche con un mix di combustibili classici (carbone) e biomassa di vario tipo.

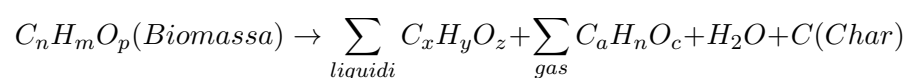
2.5.2 Pirolisi

La pirolisi è un processo termochimico attraverso il quale la biomassa si decompone in prodotti solidi, liquidi e gassosi. Per ottenere una simile trasformazione è necessario riscaldare fino ad alta temperatura la biomassa grezza in assenza di ossigeno. Sia la velocità di riscaldamento che la scelta della T finale variano a seconda dei prodotti che si mira ad ottenere (fig. 2.15), ma in generale non si scende mai al di sotto dei 400 °C.

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

Figura 2.15: Tipi di pirolisi

A seguito del raggiungimento della T finale, detta temperatura di pirolisi, tale valore viene mantenuto all'interno del reattore per un tempo ben definito, anch'esso variabile a seconda dei casi. In queste condizioni si verifica innanzitutto l'evaporazione dell'umidità contenuta all'interno del solido, e soltanto successivamente si osserva il progressivo rilascio di volatili. I cosiddetti volatili primari derivano dalla scissione termica dei legami chimici degli elementi che costituiscono la biomassa, ovvero cellulosa, emicellulosa e lignina. Durante questa fase si ha poi la formazione di vari prodotti, ossia gas permanenti (CO , CO_2 , CH_4), char e tar. Questa fase della pirolisi è detta pirolisi primaria, e può essere seguita da una fase successiva nella quale i prodotti della pirolisi primaria reagiscono ulteriormente tra loro per formare ulteriori composti. Un esempio di interazioni tra prodotti che hanno luogo in questa fase è rappresentato dalle reazioni di cracking, reforming e polimerizzazione, che a partire dai sopra citati prodotti primari danno vita ai prodotti finali del processo, detti prodotti secondari. La distinzione tra pirolisi primaria e pirolisi secondaria non è esatta, le due fasi possono anzi anche avvenire contemporaneamente all'interno di zone differenti delle particelle di combustibile [6]. Più in generale, il processo di pirolisi può essere rappresentato dalla generica reazione:



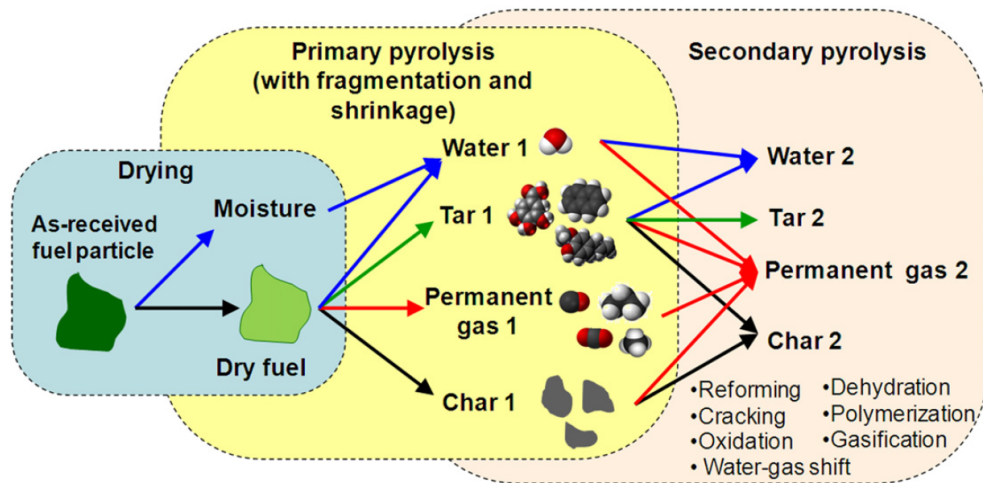


Figura 2.16: Degradazione termica di una particella di biomassa nel processo di pirolisi

2.5.2.1 Tipi di pirolisi

Secondo le velocità di riscaldamento della biomassa il processo di pirolisi si può definire lento o veloce. Si parla di pirolisi lenta quando il tempo di riscaldamento necessario per portare la biomassa alla temperatura di pirolisi è sensibilmente più lungo del tempo di reazione caratteristico del processo, viceversa per quanto riguarda la pirolisi veloce. La pirolisi lenta è caratterizzata da velocità di riscaldamento molto basse e spesso avviene con temperature di reazione anch'esse piuttosto basse (200-350°C) e con tempi di residenza molto lunghi. Questo particolare tipo di pirolisi viene utilizzato per massimizzare la produzione di char, ed è sicuramente il metodo più antico di cui si hanno testimonianze. In antichità, cataste di legna con alla base un piccolo fuoco venivano ricoperte da uno spesso strato di argilla e lasciate riscaldare anche per giorni al fine di produrre quanto più carbone possibile. La pirolisi convenzionale si realizza grazie all'applicazione di moderate velocità di riscaldamento (circa 20°C/s) e altrettanto moderate temperature di reazione (< 600°C), con tempi di residenza variabili tra i 10 secondi e i 10 minuti. Questo tipo di pirolisi, a differenza del precedente, dà luogo a quantità comparabili di gas, tar e char.

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

- $T < 650^{\circ}\text{C}$: processo mirato alla produzione di bio-olio;

- T fino a 1000°C : si massimizza la produzione di gas.

Le velocità di riscaldamento estremamente elevate richieste da simili processi vengono spesso raggiunte grazie ad un'alimentazione del solido a granulometria molto fine, ed i reattori utilizzati sono del tipo a letto fluido. I tempi di residenza per la pirolisi veloce sono molto brevi, in nessun caso superiori a qualche secondo [9].

2.5.2.2 Prodotti della pirolisi

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

- Prodotto solido (Char);
- Prodotto liquido (tar, idrocarburi più pesanti e acqua);
- Gas (CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , ecc.).

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

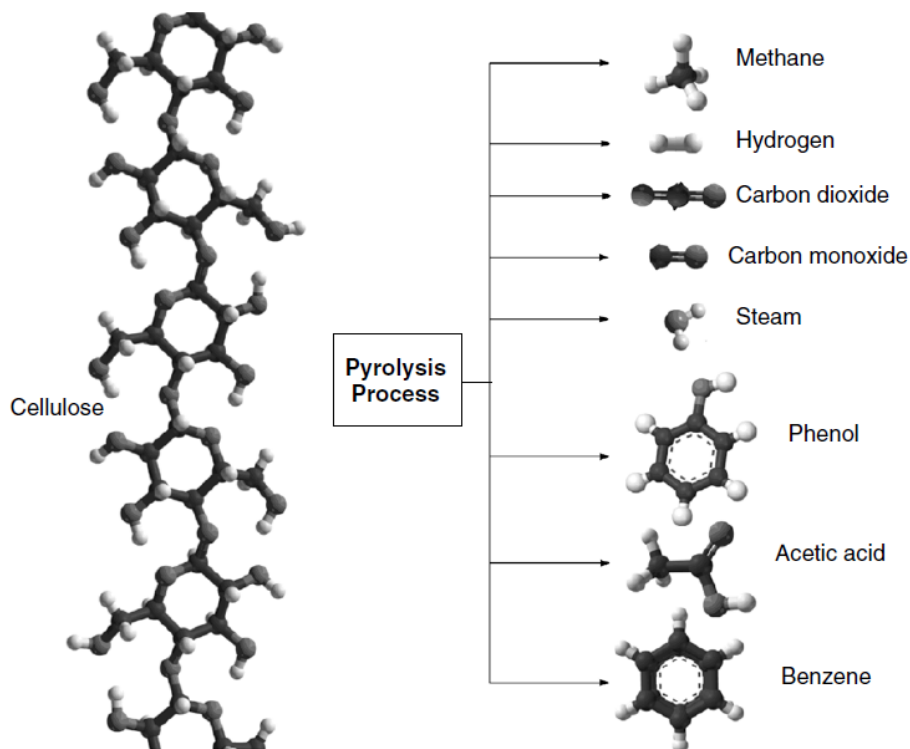


Figura 2.17: Prodotti di pirolisi

2 La biomassa e i suoi utilizzi

Durante l'esercizio di un reattore di pirolisi è dunque necessario prestare molta attenzione alla storia termica alla quale si sottopone la materia grezza in ingresso: con riferimento alla tabella in figura 2.15 e al paragrafo precedente, ad esempio, per valorizzare la biomassa attraverso la produzione di char è necessario operare in condizioni di riscaldamento lento e con tempi di residenza dell'ordine delle decine di minuti (pirolisi lenta), mentre per massimizzare la produzione di bio-olio tendenzialmente è necessario scaldare il materiale legnoso molto rapidamente e per breve tempo (pirolisi veloce).

Prodotto solido Il prodotto solido di un processo di pirolisi è comunemente detto char. Esso è composto principalmente di carbonio, ma può presentare anche tracce di ossigeno e, in misura minore, idrogeno. Dall'analisi approssimata, dunque, si evidenzia un alto contenuto di carbonio fisso e un basso contenuto di materia volatile. Le ceneri sono in misura molto bassa rispetto ai combustibili fossili. A causa del suo elevato tenore di carbonio, il potere calorifico del char è di circa $32MJ/kg$ [4], estremamente superiore rispetto a quello della biomassa legnosa di partenza e dei prodotti liquidi ottenuti dal processo di pirolisi.

Prodotto liquido Il prodotto liquido della pirolisi è noto come bio-olio e deriva dalla rapida e simultanea depolimerizzazione e frammentazione di cellulosa, emicellulosa e lignina. Tipicamente, a seguito di un riscaldamento piuttosto repentino si procede ad un rapido raffreddamento, questo per "congelare" i prodotti di pirolisi intermedi e prevenire ulteriori reazioni tra molecole di diverso tipo ed evitare processi di degradazione. In letteratura sussiste tuttora un diffuso disaccordo riguardo quale sia considerata la definizione di bio-olio più corretta: la più utilizzata tende a riferirsi al bio-olio come alla somma dell'intera frazione liquida, dell'acqua di pirolisi e dell'umidità. È dunque possibile esprimere la frazione totale di bio-olio come[6]:

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

Durante i processi di pirolisi e gassificazione vengono prodotti molti prodotti di scarto, tra cui NO_x , SO_2 , Ash e TAR. Tra questi il Tar è uno dei più indesiderati e difficili da trattare. Esso si presenta come un liquido denso e viscoso, di colore nero; la maggior presenza di componenti volatili nella biomassa rispetto al carbone, rende la gassificazione della prima più soggetta a formazione di tar. Il tar è un complesso miscuglio di idrocarburi, definito come: "l'insieme di tutti gli agenti contaminanti con peso molecolare superiore a 78, che è il peso molecolare del benzene" [7]. Questa definizione è accettata anche dalla International Energy Agency (IEA), dal Dipartimento USA per l'Energia (DOE) e la DGXVII della Commissione Europea[8]. I motivi per i quali il tar rappresenta un prodotto assai indesiderato sono principalmente due:

- La sua composizione;

- La sua temperatura di condensazione.

Dal momento che è composto per la maggior parte da catene molecolari medio-lunghe, il tar possiede un tenore di carbonio piuttosto elevato. Come visto per il char, tuttavia, un elevato tenore di C contribuisce in modo sostanziale ad aumentare il potere calorifico della sostanza. La presenza di tar all'uscita di un processo riduce quindi il PCI della parte di prodotti desiderata, intaccando in modo sensibile il rendimento complessivo del sistema. Oltre a questo, la presenza di un gran numero di molecole pesanti al suo interno fa sì che le temperature alle quali esso condensa siano piuttosto elevate, anche al di sopra dei 120-130 °C. La presenza di una miscela del genere risulta estremamente indesiderata all'interno di un impianto industriale, in quanto un suo raffreddamento al di sotto di tali temperature causa la condensazione delle specie in esso contenute e un conseguente sporcamento delle superfici interne delle apparecchiature, che può portare dalla semplice riduzione delle caratteristiche di scambio termico all'occlusione vera e propria dell'area di passaggio del componente (fig. 2.18).

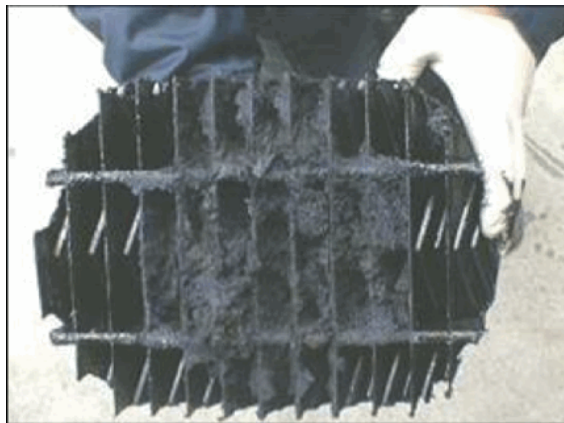


Figura 2.18: Fouling causato dall'accumulo di TAR

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

Gas Dalla decomposizione della biomassa vengono prodotti gas sia condensabili che non. I primi, essendo costituiti da molecole più pesanti, a seguito di un raffreddamento condensano e vanno quindi ad aggiungersi alla frazione liquida. Viceversa, la frazione non condensabile contiene invece molecole più leggere, come monossido di carbonio, diossido di carbonio, metano, etano, etilene e una piccola frazione di idrogeno. Ai gas prodotti direttamente dalla pirolisi primaria si aggiungono poi quelli formati dal cracking secondario della miscela gassosa iniziale, detti gas se-

condari. Il valore del PCI del gas di pirolisi può variare dagli $11\text{MJ}/\text{Nm}^3$ per i gas primari ai $20\text{MJ}/\text{Nm}^3$ (post cracking) per i gas secondari.

2.5.3 Gassificazione

Si definisce gassificazione la conversione di un combustibile solido o liquido in carburanti gassosi o materie prime chimiche, che possono a loro volta essere bruciati per rilasciare energia oppure immagazzinati per ricavarne prodotti chimici a valore aggiunto. Obiettivo principale del processo di gassificazione è la produzione del cosiddetto syngas, miscela gassosa formata per la maggior parte da H_2 e CO ed estremamente utilizzata sia tal quale che come intermedio di processo. A differenza della pirolisi, la gassificazione necessita dell'aggiunta di un agente esterno, detto medium, per poter procedere. I principali medium utilizzati in ambito industriale sono tre, ossia:

- Ossigeno;
- Vapore;
- Aria.

Il potere calorifico e la composizione del gas prodotto dipendono fortemente dall'agente gassificante impiegato nel processo (tabella sottostante). In particolare, utilizzando l'ossigeno come intermedio si ottiene un syngas che include tra i suoi componenti CO e CO_2 a seconda che la quantità di ossigeno sia più bassa o più elevata.

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

Figura 2.19: Influenza mezzo gassificante su LHV syngas

Se la quantità di ossigeno supera una certa soglia, tuttavia, il processo varia la sua natura, si passa cioè da gassificazione a combustione. In questo caso si ottengono in uscita unicamente gas di scarico e prodotti a potere calorifico residuo nullo (CO_2 , H_2O). Viceversa, se il medium utilizzato è il vapore allora si ottiene una maggiore quantità di idrogeno e di conseguenza un rapporto (H/C) più alto. Se infine si utilizza come agente gassificante l'aria, l'azoto contenuto in essa diluisce il syngas diminuendone molto il potere calorifico. Al di là delle considerazioni squisitamente di composizione dei prodotti, esistono anche altri parametri in base ai quali scegliere il metodo di gassificazione più adeguato alle necessità. Introdurre acqua liquida all'interno del reattore, ad esempio, consente di controllarne con più facilità la temperatura ma aumenta sensibilmente il carico termico richiesto dall'impianto, con conseguenze negative su tutto il processo. Utilizzare aria anziché ossigeno

riduce effettivamente il PCI della miscela uscente, ma consente di avere dell'azoto all'interno della corrente gassosa, elemento fondamentale nel caso in cui l'idrogeno contenuto nel syngas sia destinato per esempio alla produzione di ammoniaca. La possibilità di gassificare in ossigeno puro, poi, se da una parte comporta vantaggi in termini di purezza del syngas in uscita dall'altra prevede la necessità di complicare notevolmente la struttura d'impianto e di aumentarne molto i costi operativi, a causa dell'installazione di costose unità per la separazione dell'ossigeno dall'aria atmosferica (ASU, Air Separation Unit).

2.5.3.1 Reazioni di gassificazione

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

- Preriscaldamento ed asciugatura;
- Pirolisi;
- Gassificazione del char;
- Combustione.

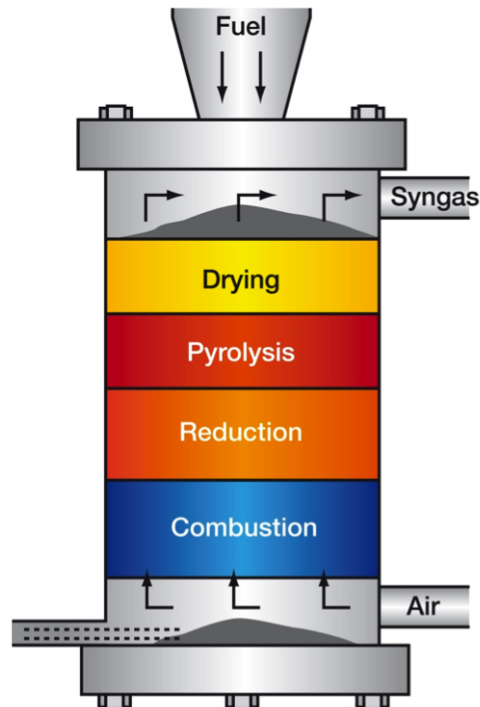


Figura 2.20: Schema standard di un gassificatore

2 La biomassa e i suoi utilizzi

Sebbene questi passi siano trattati come distinti, non vi è tuttavia una separazione netta tra loro ed anzi la realtà dei fatti indica che tra essi vi è spesso una sovrapposizione. In breve, durante la prima fase si assiste ad un riscaldamento della biomassa da parte dei gas caldi provenienti dal basso, seguita poi da una degradazione termica dell'intera sostanza (pirolisi). I prodotti di pirolisi reagiscono quindi sia tra loro che sia l'intermedio di gassificazione per formare i prodotti finali del processo. Il carico termico necessario al sostentamento delle reazioni endotermiche (riscaldamento, pirolisi, ecc. . .) viene solitamente soddisfatto dalle reazioni di combustione che vengono parzialmente consentite all'interno del reattore.

Pre-riscaldamento ed asciugatura Il range di umidità tipico per una biomassa, come visto nel relativo paragrafo, può variare dal 30-40% fino ad arrivare a valori dell'80-90%. Da un punto di vista energetico, tra tali valori intercorre un abisso: ogni kg di umidità contenuta all'interno della biomassa grezza, infatti, richiede circa $2300kJ$ per vaporizzare, ed ogni J speso in questo processo non è recuperabile in alcun modo. Per questo motivo, durante la fase di riscaldamento la necessità è quella di ridurre al minimo possibile il tenore di umidità del solido. Sebbene la possibilità di agire sul contenuto di umidità interno della struttura cellulare sia ridotto, è tuttavia possibile agire invece sul contenuto di umidità esterno, o superficiale, della biomassa attraverso un opportuno trattamento termico della sostanza grezza in ingresso. La fase finale dell'asciugatura termina al momento dell'immissione della biomassa all'interno del reattore, dove il calore proveniente dalle zone sottostanti contribuisce al rilascio definitivo di acqua da parte della sostanza solida. Per la produzione di un syngas avente un PCI di buon livello la maggior parte dei moderni sistemi di gassificazione utilizza biomassa con un contenuto di umidità residua del 10-20%.

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

Gassificazione Nella fase successiva alla pirolisi, all'interno della cosiddetta zona di riduzione, i prodotti derivati dal processo precedente vengono in contatto con il mezzo gassificante e danno vita ad una serie di reazioni, elencate per comodità in tabella 2.21.

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

Figura 2.21: Schema reazioni gassificazione (calori di reazione riferiti ad una temperatura di 25°C)

Per quanto riguarda il primo gruppo, relativo alle reazioni del carbonio, si osservi come a seconda dell'intermedio utilizzato le reazioni possano essere sia esotermiche (R3, R4) che endotermiche (R1, R2). Al di là degli aspetti tipicamente termici, ciò che avviene all'interno del reattore è sensibilmente influenzato dalla reattività relativa dei vari agenti gassificanti nei confronti del char, a cui ci si riferisce attraverso le velocità di reazione. Tra le reazioni del carbonio, la più rapida risulta essere la R4, ossia la combustione del C in ossigeno. Tale processo risulta talmente rapido da non lasciare praticamente alcuna traccia di O_2 residuo per le altre reazioni. La reazione R2, che coinvolge carbonio ed H_2O , procede invece con una velocità 3-5 ordini di grandezza inferiore rispetto alla precedente, mentre la reazione di Boudouard è più lenta di circa 6-7 ordini di grandezza rispetto alla prima (eq. 2.1). Il processo R3, che coinvolge carbonio ed H_2 , risulta il più lento del primo gruppo. Riassumendo, dalle considerazioni appena fatte si ottiene il quadro generale:

$$R_{C+O_2} \gg R_{C+H_2O} \gg R_{C+CO_2} \gg R_{C+H_2} \quad (2.1)$$

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

2 La biomassa e i suoi utilizzi

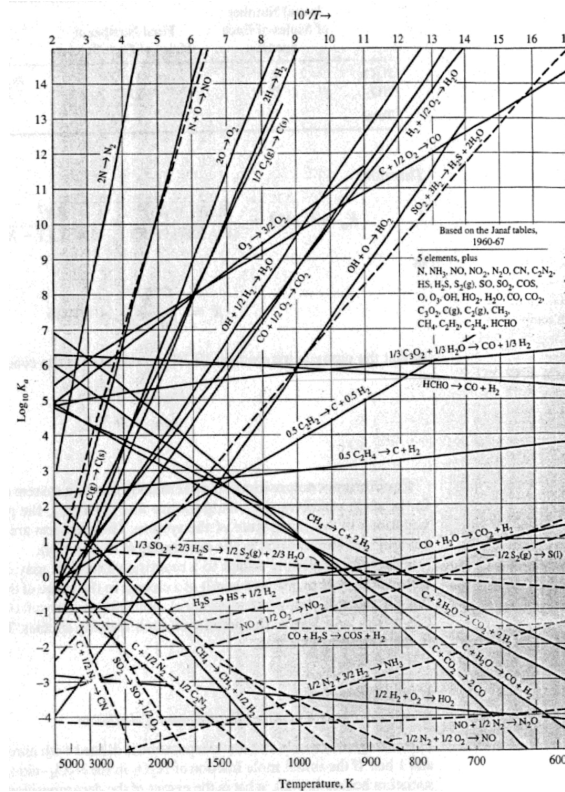
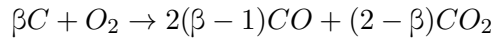


Figura 2.22: Andamento costanti di equilibrio in funzione di T^{-1}

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

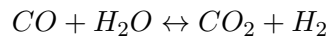


Tale parametro, detto "coefficiente di ripartizione", può essere ricavato grazie all'utilizzo di più relazioni, la più usata delle quali è:

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

dove T è la temperatura del char. Durante un processo di gassificazione, le quantità relative di combustibile, ossidante e vapore (se previsto) presenti all'interno del reattore sono responsabili della composizione in ingresso alle reazioni R4 ed R5, ed è quindi di interesse primario non trascurarne la corretta valutazione. L'eventuale

presenza di ossidante in eccesso rispetto alla quantità strettamente necessaria al sostentamento dei processi endotermici, infatti, causerebbe sia un aumento non necessario della temperatura all'interno del reattore sia una riduzione delle caratteristiche del prodotto finale, dal momento che esso risulterebbe diluito da una maggior quantità di CO_2 . Come considerazione di carattere generale è di interesse notare come, a parità di condizioni operative, le reazioni di combustione abbiano velocità estremamente più elevate rispetto a quelle di gassificazione, almeno di un ordine di grandezza. A causa delle limitazioni legate ai processi di trasporto, inoltre, le particelle più fini hanno velocità di reazione molto superiori rispetto alle particelle più grandi. La reazione R9 è di estremo interesse nello studio dei processi di gassificazione. Detta comunemente reazione di "Water Gas Shift" (spesso abbreviata come WGS), essa coinvolge le due specie chiave H_2 e CO . Attraverso l'utilizzo di vapore, essa incrementa il contenuto di idrogeno nella corrente gassosa a spese del tenore di monossido di carbonio:



Esotermica per circa 41 kJ per ogni mole reagita, la reazione di water gas shift è uno step fondamentale nella produzione di syngas, dal momento che è agendo su di essa che viene controllato il rapporto finale H_2/CO nella corrente in uscita dal processo. Trattandosi di una reazione equimolare, la composizione all'equilibrio non può essere variata agendo sulla pressione del sistema. Come si osserva in Figura 29, la sua costante di equilibrio all'interno del range di temperatura di interesse pratico può essere maggiore, minore o uguale a 0. Le considerazioni che derivano da questo fatto sono di estremo interesse pratico:

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

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

- Prima fase di shift ad alta temperatura (HTWGS, High Temperature Water Gas Shift), in uscita dal gassificatore. Temperatura di esercizio 350-400°C. Velocità di reazione elevata, scarsa necessità nell'utilizzo di catalizzatori, reattore compatto;
- Seconda fase di shift a bassa temperatura (LTWGS, Low Temperature Water Gas Shift), preceduta da scambiatore per ridurre la Temperatura del flusso.

2 *La biomassa e i suoi utilizzi*

T di esercizio 210-230 °C. Resa in termini di H_2 elevata, necessario tuttavia l'uso di catalizzatori attivi a bassa temperatura per favorire la velocità del processo.

Sebbene le basi teoriche di simili processi industriali siano le stesse sia che si parli di biomassa sia che si abbia a che fare con il carbone, la messa in atto o meno di determinate accortezze impiantistiche non può prescindere dalla realtà nella quale ci si trova a dover operare. Si prenda ad esempio quanto appena detto riguardo il trattamento del syngas a valle del processo di gassificazione. Le apparecchiature necessarie a shiftare il flusso di CO ed H_2 hanno ingombri, ma soprattutto costi, che un piccolo impianto per la valorizzazione di residui agro-forestali non può nemmeno lontanamente permettersi di avere. Discorso ben diverso, invece, se una simile installazione venisse prevista per un impianto IGCC da qualche centinaio di MW, in cui invece tali parametri sono perfettamente in accordo con la realtà del sistema ed anzi l'ipotesi di non equipaggiare simili apparati non viene nemmeno presa in considerazione.

3 Analisi bibliografica

I processi di gassificazione di biomassa coinvolgono un elevatissimo numero di composti chimici. A partire dalla biomassa, costituita, come visto, da cellulosa, emicellulosa e lignina, si formano gas, idrocarburi, acqua e un numero enorme di composti condensabili. Sono poi presenti metalli, all'interno delle ceneri, e spesso insieme alla biomassa vengono trascinati in un reattore residui di terra o altri minerali. All'interno di un gassificatore sono poi presenti contemporaneamente componenti in forma solida, liquida e gassosa e tra questi componenti avvengono reazioni chimiche, omogenee o eterogenee, scambio termico e scambio di massa. I risultati di un processo di gassificazione dipendono quindi da un numero elevatissimo di variabili e l'approccio teorico all'argomento può risultare molto complesso. Nell'affrontare il problema è stato quindi necessario riferirsi costantemente a lavori, teorici e non, pubblicati in tale ambito. Nel seguente capitolo si riporta un'analisi dettagliata della bibliografia inerente ai lavori e alle sperimentazioni condotte nell'ambito della pirolisi e della gassificazione. Tali studi sono stati fondamentali sia per costruire una metodologia di approccio valido al problema sia, successivamente, per validare i risultati ottenuti.

3.1 Composizione della biomassa

Per l'analisi della composizione delle varie biomasse è stato in particolar modo considerato lo studio di Vassilev *et al.* del 2010 [10], all'interno del quale vengono analizzate 86 varietà di biomassa che sono state distinte in quattro categorie.

1. Biomasse legnose, WWB (Wood and Woody Biomass)
2. Biomasse erbacee e agricole, HAB (Herbaceous and Agricultural Biomass)
 - a) Piante grasse, HAG (Grasses)
 - b) Paglia, HAS (Straws)
 - c) Altri residui, HAR (Other Residues)
3. Biomasse animali, AB (Animal Biomass)
4. Biomasse contaminate, CB (Contaminated Biomass)

Per le 86 varietà considerate sono riportate ultime analysis, proximate analysis, e composizione elementare delle ceneri. Lo studio inoltre si propone di confrontare le composizioni esaminate al fine di identificare i range tipici di concentrazione per

3 Analisi bibliografica

ciascun componente della biomassa. Da questa analisi si evidenzia una marcata variazione dell'ash, dell'umidità e dei materiali inorganici presenti nelle varie biomasse, tuttavia, quando la proximate e l'ultimate analysis sono riportate su base secca e ash-free, le composizioni delle biomasse esaminate risultano essere molto simili tra loro. Ad esempio, le concentrazioni di a materia volatile e carbonio fisso per il l'abete e la corteccia di pino sono rispettivamente 46.1% e 12.9% (abete), e 70.2% e 23.3% (pino), mentre gli stessi intervalli, calcolati su base secca e ash-free, diventano 74.2% e 20.7% per l'abete, e 73.7% e 24.4% per la corteccia di pino. Di seguito si riportano i range individuati per ciascun componente.

Umidità: normalmente varia in un intervallo compreso tra il 3% e il 63%, ma può arrivare anche al 90%. Il valore di umidità per ciascuna categoria sembra variare nell'ordine: $WWB < HAG < HAR < HAB > CB > HAS > AB$. L'umidità contenuta nella biomassa è normalmente più elevata di quella contenuta nel carbone.

Ash: l'ash determinato a 550-600°C varia tra lo 0.1% e il 46%, valore che per tutte le biomasse, ad esclusione di quelle animali e di quelle contaminate, è inferiore rispetto allo stesso presente nel carbone. Normalmente decresce nell'ordine: $AB > CB > HAS > HAB > HAR > HAG > WWB$.

Materia Volatile: é compresa tra il 48% e l'86%, valori più alti rispetto al carbone, e decresce nell'ordine: $HAG > WWB > HAB > HAS > HAR > CB > AB$.

Carbonio Fisso: normalmente varia in un intervallo compreso tra l'1% e il 38%, e per ciascuna categoria diminuisce nell'ordine: $HAR > HAB > WWB > HAS > HAG > AB > CB$.

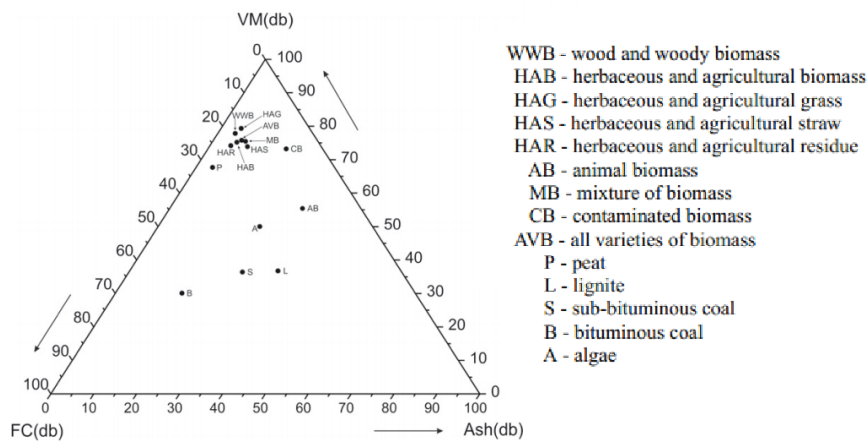


Figura 3.1: Diagramma ternario relativo alla proximate analysis (wt%) per alcune categorie di combustibili

3.1 Composizione della biomassa

Nel diagramma ternario di figura 3.2 si riportano, su base umida, le categorie di biomassa sopra analizzate in confronto con diversi tipi di carbone; risultano evidenti le differenze di composizione.

Carbonio: Il contenuto di carbonio nella biomassa varia tra il 16% e il 49% e normalmente decresce nell'ordine: $AB > CB > WWB > HAR > HAB > HAS > HAG$. Il carbonio normalmente contenuto nel carbone è invece nel range 56-87%.

Ossigeno: Normalmente l'ossigeno viene calcolato per differenza e varia nell'intervallo 16-49%, l'ordine in cui decresce nelle diverse categorie è: $HAG > HAS > HAB > HAR > WWB > CB > AB$.

Idrogeno: L'idrogeno presente nelle diverse biomasse è compreso tra il 3% e l'11% e diminuisce con il seguente andamento: $AB > CB > HAR > (WWB; HAB) > (HAG; HAS)$. L'ordine secondo il quale decresce l'idrogeno è simile a quello del carbonio, e ciò indica che sono associati nella struttura dei componenti delle biomasse.

Azoto: Varia tra lo 0.1% e il 12% nell'ordine: $AB > CB > HAR > (HAB; HAS) > HAG > WWB$.

Zolfo: Il suo valore è compreso tra lo 0.01% e il 2.3% e varia nello stesso modo dell'azoto.

Cloro: Varia tra lo 0.01% e lo 0.9%, in un modo molto simile ad azoto e zolfo: $AB > HAS > CB > HAG > HAR > WWB$.

In figura 3.2 viene riportato il diagramma ternario relativo all'analisi elementare delle cinque categorie di biomassa e di diversi tipi di carbone.

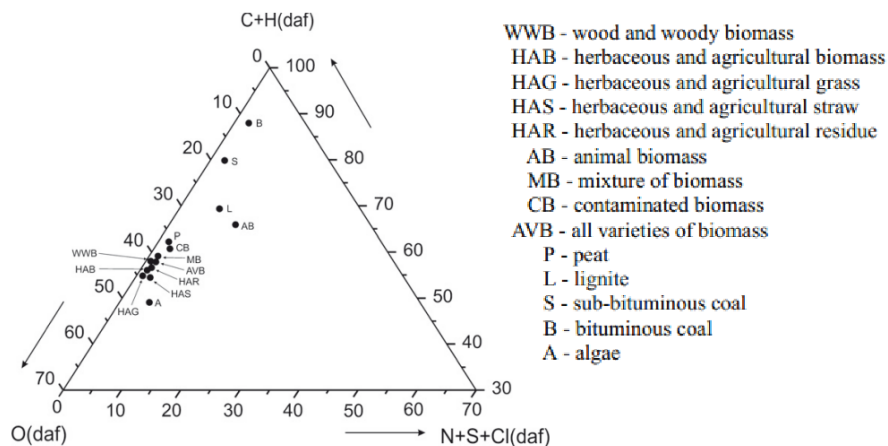


Figura 3.2: Diagramma ternario relativo alla ultime analisi (wt%) per alcune categorie di combustibili

3.2 Pirolisi

Per indagare il processo di pirolisi è stato necessario analizzare un elevato numero di studi relativi a processi sperimentali di pirolisi di biomassa. Questi studi sono molto spesso effettuati con lo scopo di ricavare i prodotti in uscita da un processo di pirolisi e la variazione di tali prodotti al variare delle condizioni di processo. Sono quindi state ricavate le proprietà e le composizioni della biomassa in entrata al pirolizzatore, le percentuali dei prodotti ricavate dal processo di pirolisi, la composizione chimica di tali prodotti, e infine le condizioni del processo (temperatura, tempo, ecc.). Tali dati sono stati fondamentali per poter costruire il modello di gassificazione di cui al capitolo 4.

Sono inoltre state analizzate le conclusioni tratte da ciascun gruppo di ricerca, circa la dipendenza dei prodotti dalle condizioni in cui viene effettuato il processo di pirolisi, per poter successivamente verificare la validità del modello ricavato. A tale scopo sono stati valutati otto studi sperimentali, di cui sette pubblicati su riviste internazionali di rilievo in ambito energetico e uno pubblicato su una tesi di dottorato. Di questi studi viene fornita qui di seguito un'analisi dettagliata.

3.2.1 Caratterizzazione del bio-olio e del bio-char ottenuti dalla pirolisi veloce di residui di *Sorghum*

Nel lavoro originale di Yin et al. pubblicato nel 2013 [15] si presenta un'analisi del processo di pirolisi di fibre di *sweet Sorghum*, una delle molte varietà di piante appartenenti al genere *Sorghum*.

Proprietà (wt%)	<i>sweet Sorghum</i>	Bio-char
Proximate analysis		
Umidità	4.17	3.66
Materia Volatile	76.33	14.75
Carbonio Fisso	15.98	62.81
Ceneri	3.53	18.78
Composizione lignocellulosica		
Cellulosa	34.20	
Emicellulosa	24.30	
Lignina	6.50	
Ultimate Analysis		
<i>C</i>	45.71	69.03
<i>H</i>	5.80	2.78
<i>N</i>	0.33	0.59
<i>S</i>	0.00	0.00
<i>O</i>	48.16	27.60

Tabella 3.1: Composizioni del *sweet Sorghum* e del bio-char

Il genere *Sorghum* fa parte della famiglia delle graminacee ed è costituito da specie coltivate per la produzione di foraggio o granella, tra queste il *sweet Sorghum* è una varietà particolarmente ricca di zuccheri. Nella tabella 3.1 vengono riportate l'ultimate analysis, la proximate analysis e la composizione chimica del *sweet Sorghum*. Inoltre è stato calcolato il potere calorifico superiore della biomassa entrante attraverso la correlazione di Sheng e Azevedo (eq. 2.1) e da questo è stato poi ricavato il potere calorifico inferiore mediante l'equazione 3.2.

$$HHV[MJ/kg] = -1.3675 + 0.3137C + 0.7009H + 0.0318O \quad (3.1)$$

$$LHV[MJ/kg] = HHV - 2.442 \cdot 8.936(H/100) \quad (3.2)$$

Il potere calorifico superiore del *sweet Sorghum* risulta di $18.57 MJ/kg$ su base umida, mentre quello inferiore risulta di $17.30 MJ/kg$.

Per eseguire lo studio è stato realizzato in laboratorio un impianto in scala il cui schema è riportato in figura 3.3. Il sistema sperimentale è costituito da un reattore a letto fluido che utilizza N_2 come fluido vettore, un ciclone per la separazione di vapori di pirolisi e char, un sistema di condensazione del bio-oil e infine gli ausiliari. Il sistema di condensazione consiste di quattro condensatori in serie che utilizzano un sistema di raffreddamento ad acqua e operano a diverse temperature; è inoltre presente un precipitatore elettrostatico. I condensatori sono posti prima del precipitatore elettrostatico in modo tale da separare la maggior parte dell'olio prima del sistema di pulizia dei fumi. Ciascun condensatore opera a temperatura diversa e le temperature medie (I, II, III, IV) sono rispettivamente di 310 K, 298 K, 296.5 K, 297 K e il tempo di residenza dei vapori in ciascuno di essi è di 3.4 secondi. Infine l'olio separato nel precipitatore elettrostatico è stato chiamato bio-olio V.

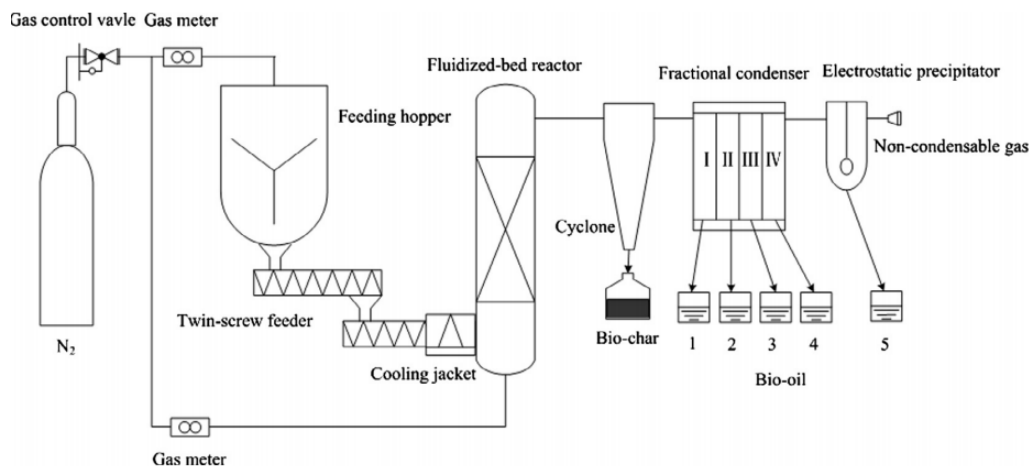


Figura 3.3: Diagramma schematico dell'impianto di pirolisi a letto fluido

Il reattore è stato alimentato con una portata di *Sorghum* compresa tra 1 e 5

3 Analisi bibliografica

kg/h e mantenuto a una temperatura costante di 500°C. A questa temperatura la biomassa viene decomposta in bio-char e vapori, i quali vengono rapidamente rimossi e portati alla sezione di condensazione. Vengono così separati il char e i vapori e viene fatto condensare il bio-olio; in questo modo è possibile quindi valutare le rese dei due prodotti e inoltre ricavare per differenza la resa dei gas. Questo esperimento ha permesso di ottenere i seguenti risultati:

- *Bio – oil* = 43.5%
- *Bio – char* = 23.8%
- *Gas* = 32.7%

Alla luce dei risultati ottenuti dall'analisi della composizione del bio-char (tab. 3.1) si può dedurre che la presenza di materia volatile è indice di una incompleta degradazione termica durante il processo di pirolisi. Inoltre, possiamo notare che l'ash è presente nel char in quantità percentualmente maggiore rispetto all'ash contenuto nella biomassa entrante, ciò è dovuto alla presenza di minerali che dopo la pirolisi rimangono nel bio-char formando ceneri. Si osserva anche che il char ottenuto presenta una percentuale di idrogeno minore rispetto a quella contenuta nel sorghum e allo stesso tempo la materia volatile rilasciata dalla biomassa ha un alto contenuto di H_2 . Infine, il char formatosi ha un alto contenuto di carbonio e presenta quindi un potere calorifico elevato (eq. 3.3 e 3.4).

$$HHV = 23.11 \frac{MJ}{kg} \quad (3.3)$$

$$LHV = 22.51 \frac{MJ}{kg} \quad (3.4)$$

La composizione del bio-oil risulta molto complessa. Sono stati infatti identificati centinaia di componenti aromatici e ossigenati, di questi, tuttavia, sono stati analizzati solo quelli con una concentrazione superiore allo 0,3%. I cinque composti che sono risultati più abbondanti, ossia con una concentrazione massica superiore al 3%, sono: 2-ciclopenten-1-one; 1,2-etanediol, diacetato; 2-oxepanone, 2-metil-; 2-oxepanone; 2-furancarbossialdeide, 5-metil-. Inoltre, è comune riscontrare un'elevata presenza di composti aromatici come fenolo, bendediolo, furancarbossialdeide, che può essere spiegata dalla degradazione termica dei composti ossigenati presenti nel sorghum. Infine, il gas generato dalla pirolisi, una volta separato dal fluido vettore, presenta un potere calorifico piuttosto alto che gli permette di essere utilizzato come combustibile. La composizione del syn-gas analizzato è riportata in tabella 3.2.

Composizione dei gas	percentuale
CO	52.20
CO_2	32.00
CH_4	10.40
C_2H_2	2.90
C_2H_6	1.30
C_3H_6	1.00
H_2	0.00

Tabella 3.2: Composizione del syngas

3.2.2 Caratterizzazione del bio-olio, del syngas e del bio-char ottenuti dalla pirolisi del *Panicum virgatum*

Il lavoro preso in esame è stato pubblicato nel 2012 da Imam *et al.*[14]. In questo lavoro è presentata l'analisi del processo di pirolisi del *Switchgrass*, ovvero il *Panicum virgatum*, noto in Italia come panico verga, che è una delle specie dominanti nelle praterie di erba alta dell'America settentrionale. Il panico verga è ricco di cellulosa ed è una pianta perenne resistente alla siccità, per questo è una biomassa considerata attraente per la produzione di energia e in particolare per la produzione di biocarburanti.

Proprietà	<i>Panicum virgatum</i>
Proximate analysis (wt%)	
Umidità	8.40
Materia volatile	84.20
Carbonio fisso	11.90
Ceneri	3.90
Ultimate Analysis (wt%)	
C	42.00
H	6.10
N	0.40
S	0.10
O	47.40

Tabella 3.3: Composizione del *Panicum virgatum*

L'esperimento di pirolisi è stato condotto in un reattore pressurizzato della *Parr Instrument Company*. Sono stati utilizzati 360 grammi di biomassa per ciascuna prova e lo studio è stato effettuato a una pressione di 100 psi (circa 6.89 bar) a tre distinte temperature: 400°C, 500°C, 600°C, che sono state raggiunte scaldando il reattore con una velocità di 6°C al minuto. Successivamente la biomassa è stata mantenuta alla temperatura di pirolisi per un tempo di circa 20 minuti e il bio-char, il bio-oil e i gas ottenuti sono stati separati e analizzati. Per ciascuno di essi viene

3 Analisi bibliografica

riportata la quantità prodotta a ciascuna temperatura e le relative composizioni. Nel grafico riportato in figura 3.4 è mostrato l'andamento dei prodotti di pirolisi in funzione della temperatura, in particolare si osserva che, incrementando la temperatura di pirolisi aumentano il syn-gas e il bio-oil prodotto, mentre contemporaneamente diminuisce il char. I metalli alcalini presenti nelle ceneri potrebbero agire da catalizzatori cambiando i meccanismi di depolimerizzazione e conseguentemente le percentuali dei prodotti di pirolisi, tuttavia, essendo il contenuto di ash molto basso, 3.9%, e il contenuto di volatili alto, 84%, è possibile trascurare l'effetto catalitico delle ceneri.

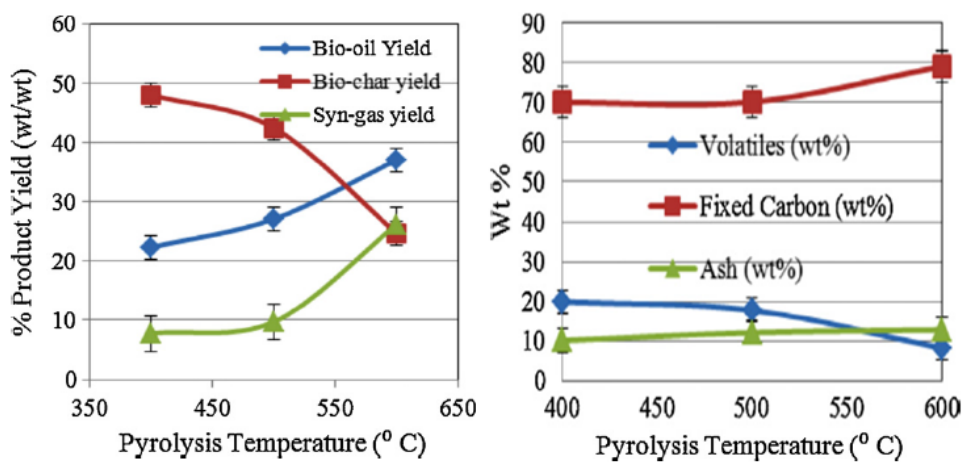


Figura 3.4: Andamento dei prodotti di pirolisi in funzione delle temperatura e proximate analysis del bio-char

Dalla proximate analysis del bio-char, riportata graficamente nell'immagine 3.4, si evidenzia una marcata diminuzione della materia volatile all'aumentare della temperatura. La materia volatile, infatti, passa dal 20% a 400°C al 17% a 500°C e infine all'8.2% a 600°C, mentre il carbonio fisso è circa il 70% a 400°C e 500°C e aumenta fino al 79% a 600°C seguendo un trend opposto. Il contenuto di ash aumenta leggermente all'aumentare della temperatura.

L'analisi elementare del bio-char mostra che con l'aumentare della temperatura il contenuto di carbonio aumenta mentre l'ossigeno e l'idrogeno diminuiscono. La diminuzione di idrogeno e ossigeno è dovuta alla maggior facilità di rottura dei legami deboli all'interno della struttura del bio-char alle temperature più alte che così si liberano più facilmente, aumentando la percentuale di carbonio presente nel char. Conseguentemente aumenta il potere calorifico del bio-char ottenuto, che infatti passa da $28.9MJ/kg$ a 400°C a $29.4MJ/kg$ a 600°C.

Ultimate analysis (%)	400°C	500°C	600°C
<i>C</i>	75.20	78.30	82.00
<i>H</i>	4.90	3.60	2.40
<i>N</i>	1.90	1.30	1.20
<i>S</i>	0.30	0.30	0.30
<i>O</i>	17.7	16.5	14.1

Tabella 3.4: Composizione elementare del Bio-char

La produzione totale di syngas aumenta all'aumentare della temperatura, passando dall'8% a 400°C al 26% a 600°C. La variazione della temperatura ha effetto anche sulla composizione del syngas ottenuto (tab. 3.22), infatti, incrementando la temperatura di pirolisi, si ottiene un aumento del contenuto di CO , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 , mentre diminuisce il contenuto di H_2 e CH_4 . In particolare l'aumento di anidride carbonica e monossido di carbonio è dovuto alla maggiore percentuale di bio-char ossidato alle alte temperature di pirolisi, come abbiamo osservato in figura 3.4.

Composizione (%)	400°C	500°C	600°C
H_2	28.0	25.4	9.7
CO	21.7	21.5	27.7
CH_4	39.2	39.4	17.6
CO_2	9.1	9.4	33.2
C_2H_4	1.2	2.3	4.3
C_2H_6	0.8	1.9	7.0

Tabella 3.5: Composizione dei gas di pirolisi a diverse temperature

Il bio-oil prodotto è composto da una miscela complessa di composti che comprendono sia lunghe catene di idrocarburi sia composti ad anello benzenico, quali: alcoli, esteri, chetoni, fenoli, alcani, aldeidi, acidi, furani, naftalene, amidi e composti aromatici. Molti gruppi chimici riportano la presenza di ossigeno, il contenuto di O_2 nel bio-olio è infatti generalmente compreso tra il 35% e il 45%. L'umidità è circa il 13%, e si forma sia attraverso il contributo dell'umidità presente nella biomassa in entrata al reattore, sia attraverso il contributo delle reazioni di deidratazione che avvengono nel processo. Nelle tabelle 3.6 e 3.7 sono riportati i composti e le relative percentuali individuate negli olii di pirolisi.

3 *Analisi bibliografica*

Composti	%
Dodecane	7.3
Undecane, 2,6-dimethyl	1.3
Octane, 3,6-dimethyl	2.9
Tridecane	2.6
Dodecane, 2,5-dimethyl-	0.6
Hexadecane, 1-bromo-	1.4
Tridecane, 4-methyl-	0.3
Decane, 3,8-dimethyl-	0.4
Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	3.5
Cyclotetradecane	1.3
Cyclododecane	0.3
Dodecane, 4,6-dimethyl-	1.8
Tridecane, 2-methyl-	0.5
Decane, 1-bromo-2-,ethyl-	0.3
Hexane,2-phenyl-3-propyl-	0.2
Hexadecane	8.5
Octadecane	0.3
Heptadecane	2.6
Phenol, 2-ethyl-	1.5
Phenol, 4-ethyl-	3.3
Phenol, 3,5-dimethyl-	1.4
2-methoxy-5-methylphenol	0.4
Phenol,2-1methylethyl-acetate	1.2
phenol, 2,4,5-trimethyl	1.3
Phenol, 4-propyl-	0.6
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	6.4
Phenol, 5-methyl-2-acetate	1.1
Phenol, 2,6-dimethoxy-	0.9
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	2.3
1h-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0.3
1h-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-	0.4
1-Tetradecene	3.1
3-Octadecene, (e)-	0.4
1-Heptadecene	0.8
9-Eicosene (e)-	0.3
2-Hexadecene,3,7,11,15-tetramethyl	0.2
1-Decene, 3,3,4-trimethyl-	0.5
2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene	0.2
5,8-Dimethylenebicyclo[2.2.2]oct-2-ene	0.7
1,4-Dihydronaphtalene	0.5
5-Octadecene (e)-	1.2

Tabella 3.6: Composizione del bio-olio

Composti	%
Naphtalene, 2-methyl-	0.7
Naphtalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-	0.4
Naphtalene, 1,5,-dimethyl-	0.6
Toluene, 4-(1,1-dimethyl-2-propynyloxy)-	0.3
1,1-Bicycloexyl	0.6
Fluorene, 2,4a-dihydro	0.5
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1.1
Benzene-1,1-[3-(3-cyclopentylpropyl)-1,5,pentanediy]]bis-	0.3
Benzene, nonyl-	0.3
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0.5
Furfural	0.8
2-Hexanoylfuran	1.3
Benzofuran, 4,7-dimethyl-	1.7
Benzofuran, 2-methyl-	0.5
Cyclopentanone, 2-methyl	1.8
1-(3h-Imidazol-4-yl)-ethanone	0.6
Ethanone, 1-[4(methylethenyl)phenyl]-	1.1
Cyclohexanone, 4-(benzoyloxy)-	0.3
2-Tridecanone	0.7
2-Pentadecanone,6,10,14-trimethyl-	0.4
Cyclopentanone, 2-ethyl-	0.2
Benzoic acid, 4-isopropenylcyclohexenylmethyl ester	0.9
9-Hexadecenoic acid, methyl ester (z)-	0.4
Pentadecanoic acid, 14-methyl-,methyl ester	1.1
Pentadecanoic acid	0.6
Oxalic acid, 2-isopropylphenil pentyl ester	2.0
Oxalic acid, isobutyl 2-isopropylphenyl ester	1.7
Oxalyc acid, 6-ethyloct-3yl ethyl ester	1.2
Dodecanoic acid, methyl ester	0.5
Acetic acid, trichloro-,nonyl ester	0.3
Mequinol	0.4
Thymol	1.0
Benzenepropanol, 2-methoxy-	0.8
1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	2.9
3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	0.3
1h-Benzimidazole, 5,6-dimethyl-	0.8
Benzeneethanol,alfa-methyl-	0.7
3-buten-2-ol,4phenyl	0.5
Isodecyl methacrylate	1.9
Methyl n-isopropyl-3-phenylpropanimidate	0.6
Acetamide, 2-(1-naphthyl)-n(3,4-methylendioxybenzyl)-	1.5

Tabella 3.7: Composizione del bio-olio

3.2.3 Composizione dei prodotti derivati dalla pirolisi lenta della corteccia del *Pinus brutia*

Lo studio sperimentale [13], condotto da Sensoz nel 2003, si propone di analizzare i prodotti ottenuti dalla pirolisi della corteccia del *Pinus brutia*, varietà di pianta conosciuta in Italia come pino calabro originaria della regione mediterranea orientale, la cui composizione è riportata in tabella 3.8. La biomassa, prima di essere pirolizzata, è stata macinata fino ad ottenere una granulometria compresa tra 0.425 e 0.600 millimetri e successivamente mantenuta a 105°C per il tempo necessario a ottenere un contenuto di umidità pari al 3%. Lo studio è stato condotto pirolizzando 20 grammi di biomassa in un reattore a letto fisso a temperatura controllata, allo scopo di investigare l'effetto della velocità di riscaldamento e della temperatura sulla resa dei prodotti di pirolisi. L'esperimento è stato effettuato a cinque diverse temperature, comprese tra i 300 e i 500°C, e sono stati ricavati i prodotti al variare delle condizioni, inoltre è stata analizzata la composizione del bio-olio ottenuto a 450°C.

Proprietà	<i>Pinus brutia</i>
Proximate Analysis (dry%)	
Umidità	3.00
Materia volatile	72.00
Carbonio fisso	26.67
Ceneri	1.30
Ultimate Analysis (wt%)	
<i>C</i>	50.18
<i>H</i>	5.41
<i>N</i>	0.45
<i>S</i>	0.00
<i>O</i>	43.96

Tabella 3.8: Composizione del *Pinus brutia*

In tabella 3.9 vengono riportati i prodotti di pirolisi ottenuti a cinque diverse temperature e due velocità di riscaldamento. Come si può notare, la produzione di char diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre i gas, ricavati per differenza, e i liquidi prodotti, aumentano. Nell'esperimento con un heating rate di 40°C/min si ha una maggiore frazione di liquido prodotta e una minore frazione di char e ciò può essere correlato al rapido riscaldamento che porta a una veloce depolimerizzazione del materiale solido che forma materia volatile, mentre con un basso heating rate questo effetto è molto più lento.

Temperatura	Liquidi (a)	Char (a)	Liquidi (b)	Char (b)
300°C	30.91	54.31	29.68	59.26
350°C	31.02	51.11	30.07	53.64
400°C	32.76	47.66	31.33	51.72
450°C	33.25	44.50	31.92	47.78
500°C	32.79	41.57	30.97	45.58

Tabella 3.9: Composizione dei prodotti di pirolisi per diverse temperature e diversi heating rate, ovvero 40°C/min (caso a) e 7°C/min (caso b)

Dall'analisi del bio-olio ottenuto a 450°C si evidenzia che sono presenti composti aromatici (15%wt), fenoli (62%wt), aromatici ossigenati (9%wt). Vengono riportate le ultime analisi del bio-oil e del bio-char ottenuti a 450°C con una velocità di riscaldamento di 40°C/min. Da queste è possibile ricavare il potere calorifico superiore per entrambi i prodotti che risulta di:

$$HHV_{Bio-Oil} = 63.93 \frac{MJ}{kg}$$

$$HHV_{Bio-Char} = 30.73 \frac{MJ}{kg}$$

Ultimate Analysis (wt%)	Bio-oil	Bio-char
<i>C</i>	63.93	84.99
<i>H</i>	7.61	2.82
<i>N</i>	0.10	0.08
<i>S</i>	0.00	0.00
<i>O</i>	28.36	12.11

Tabella 3.10: Composizione del bio-oil e del bio-char ottenuti a 450°C con un heating rate di 40°C/min

3.2.4 Proprietà del bio-char ottenuto dalla pirolisi a 500°C di biomasse di scarto

Il lavoro di ricerca effettuato da Lee *et al.* e pubblicato nel 2013 [12] ha lo scopo di confrontare le composizioni e le proprietà del bio-char ottenuto dalla pirolisi lenta di residui agricoli ed è stato effettuato per sei diversi tipi di biomassa la cui composizione è riportata in tabella 3.14.

3 Analisi bibliografica

Analisi (wt%)	Bagassa	Fibra coir	Fungo	PKS	Gambo	Corteccia
Ultimate						
Umidità	13.20	21.00	7.30	11.90	8.80	10.00
Volatili	71.00	49.10	56.40	66.80	80.01	68.90
Carbonio fisso	13.70	25.30	15.40	17.90	10.70	16.20
Ceneri	2.10	4.60	20.90	3.40	0.40	4.90
Proximate						
<i>C</i>	51.81	61.57	48.75	55.82	50.52	53.42
<i>H</i>	5.32	4.37	5.98	5.62	5.81	6.12
<i>N</i>	0.33	1.02	1.99	0.84	0.23	1.40
<i>S</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
<i>O</i>	42.64	33.04	43.28	37.73	50.52	39.06

Tabella 3.11: Composizione delle biomasse

Le biomasse utilizzate sono:

- Bagassa (sugarcane bagasse): la bagassa è un residuo di estrazione proveniente dalla lavorazione per frantumazione e spremitura della canna da zucchero.
- Fibra coir (cocopeat): è una fibra grezza estratta dal guscio esterno delle noci di cocco e ha un diametro inferiore ad 1 millimetro.
- *Volvariella volvacea* (paddy straw): è un fungo coltivato e commercializzato a scopo alimentare, soprattutto in Asia, abbastanza raro in natura. La *Volvariella volvacea* è nota anche come fungo di paglia.
- PKS (palm kernell shell): il PKS è il guscio duro che rimane dopo l'estrazione di olio di palma dal nocciolo, è fibroso, con bassa umidità e ha un diametro compreso tra 1 e 2 centimetri.
- Gambo e corteccia di alberi (wood stem e wood bark): la specie scelta è la *Maesopsi eminii* nota anche come umbrella tree, un albero ad alto fusto di provenienza africana.

Lo studio viene effettuato in un impianto sperimentale (fig. 3.5) costituito da un reattore del diametro di 10 centimetri e lungo 30 centimetri posto in una fornace elettrica. In ciascun test sono stati pirolizzati tra i 100 e i 400 grammi di biomassa ad una temperatura di 500°C.

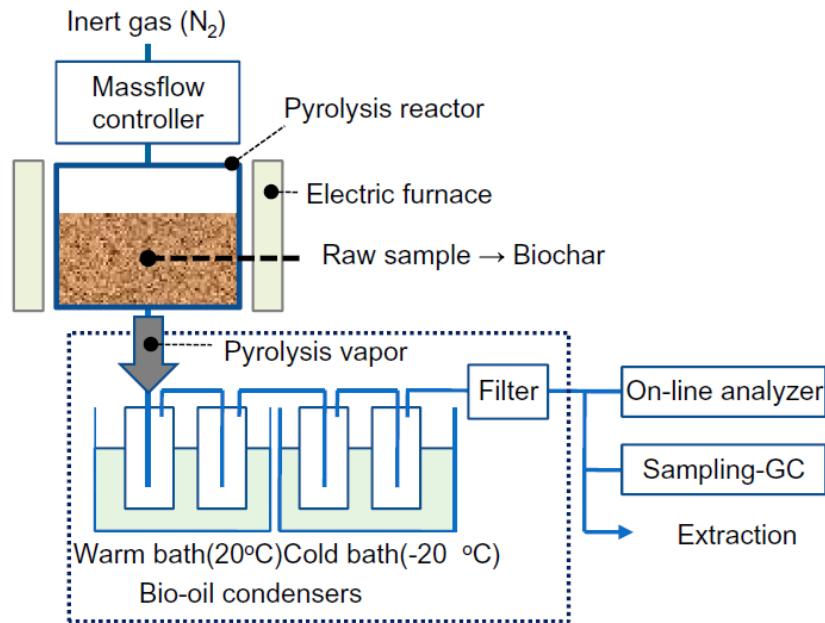


Figura 3.5: Schema dell'impianto di pirolisi

La velocità di riscaldamento è stata di circa di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e il tempo di permanenza è stato di almeno di 1 ora. La temperatura di 500°C è stata scelta per poter ottenere una quantità paragonabile dei prodotti di pirolisi, infatti a temperature più basse si sarebbe ottenuta una percentuale molto più alta di char. I vapori di pirolisi sono poi stati spinti in una serie di condensatori utilizzando azoto come fluido di trasporto. In questo modo è stato condensato il bio-olio per poterlo successivamente analizzare.

Dall'analisi dei prodotti di pirolisi (tabella 3.12) si evidenziano alcune differenze tra i prodotti ottenuti dalle diverse biomasse. Innanzitutto il char prodotto dalla pirolisi dello stelo e delle fibre di canna da zucchero è intorno al 22-25%, mentre quello prodotto dalla pirolisi del fungo di paglia è sensibilmente più alto (circa il 40%). Inoltre, la produzione di bio-olio è superiore al 50% per tutte le specie ad esclusione del fungo di paglia e della fibra *coir*. Una ragione che può spiegare tale differenza della resa di prodotti di pirolisi è la presenza di acqua e materia inorganica, per questo motivo vengono quindi espresse le rese anche su base secca e *ash free*. Possiamo in questo modo notare che la differenza della resa del bio-char prodotto a partire dallo stelo di legno e dal fungo di paglia diminuisce, in particolare diventano rispettivamente 24,1% e 28,0%. Queste rese del bio-char prodotto sono tipiche della pirolisi delle biomasse ligno-cellulosiche condotte a queste temperature.

3 Analisi bibliografica

Prodotti	Bagassa	Fibra coir	Fungo	PKS	Gambo	Corteccia
Air-dried						
Bio-char	24.5	38.7	41.0	32.2	22.3	31.9
Bio-oil	55.1	39.1	37.2	51.4	59.5	50.5
Gas	20.4	22.2	21.8	16.4	18.2	17.6
dry ash-free						
Bio-char	26.4	45.9	28.0	34.0	24.1	31.7
Bio-oil	49.5	24.3	41.6	16.0	55.9	47.6
Gas	24.1	29.8	30.4	19.4	20.0	20.7

Tabella 3.12: Prodotti della pirolisi a 500°C (wt%)

Dalla proximate analysis del bio-char riportata in tabella 3.13 si evince che il rapporto VM/FC è uguale a 0.11 per le fibre di canna da zucchero e compreso tra 0.17 e 0.26 per tutte le altre biomasse. Inoltre, dalla ultimate analysis si evidenzia una presenza di carbone compresa tra l'84% e l'89% per tutte le specie utilizzate per la pirolisi. Possiamo quindi concludere che, in contrasto con le grosse differenze di composizione tra le biomasse analizzate, le ultimate analysis del bio-char risultano piuttosto simili tra loro.

Analisi (wt%)	Bagassa	Fibra coir	Fungo	PSK	Gambo	Corteccia
Proximate						
Umidità	1.30	2.50	2.07	0.00	1.46	0.36
Materia volatile	9.17	14.30	6.46	12.29	12.79	18.14
Carbonio fisso	80.97	67.25	39.10	80.85	83.47	68.66
Ceneri	8.57	15.90	52.37	6.86	2.28	12.84
Ultimate						
<i>C</i>	85.59	84.44	86.28	87.85	89.31	84.84
<i>H</i>	2.82	2.88	3.12	2.91	2.57	3.13
<i>N</i>	1.11	1.02	3.25	1.11	0.78	1.83
<i>S</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>O</i>	10.48	11.67	7.35	8.14	7.34	10.20

Tabella 3.13: Proprietà del bio-char prodotto a 500°C (wt%)

3.2.5 Effetto della temperatura sui prodotti di pirolisi derivati da residui agricoli

Nello studio pubblicato nel 2011 da Fu *et al.* [16] viene presentata l'analisi di un processo di pirolisi effettuato per quattro diverse biomasse derivate da residui agricoli, ovvero stelo del granturco (maize stalk), paglia di riso (rice straw), paglia di cotone (cotton straw) e pula di riso (rice husk). Queste biomasse, la cui composizione è riportata in tabella 3.14, vengono triturate fino ad ottenere un diametro

inferiore a 0.295 millimetri e successivamente vengono pirolizzate in un reattore in scala a cinque temperature diverse: 600, 700, 800, 900 e 1000°C.

Analisi (wt%)	Granturco	Riso	Cotone	Pula di riso
Proximate Analysis				
Umidità	5.70	5.68	6.41	6.73
Materia volatile	76.15	66.71	75.77	61.23
Carbonio fisso	12.45	13.50	15.12	14.95
Ceneri	5.70	14.11	2.70	17.09
Ultimate Analysis				
<i>C</i>	49.27	47.50	49.35	50.47
<i>H</i>	6.55	6.55	6.29	6.85
<i>N</i>	1.56	1.047	0.84	0.59
<i>S</i>	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>O</i>	42.62	44.88	43.52	42.09

Tabella 3.14: Composizione delle biomasse

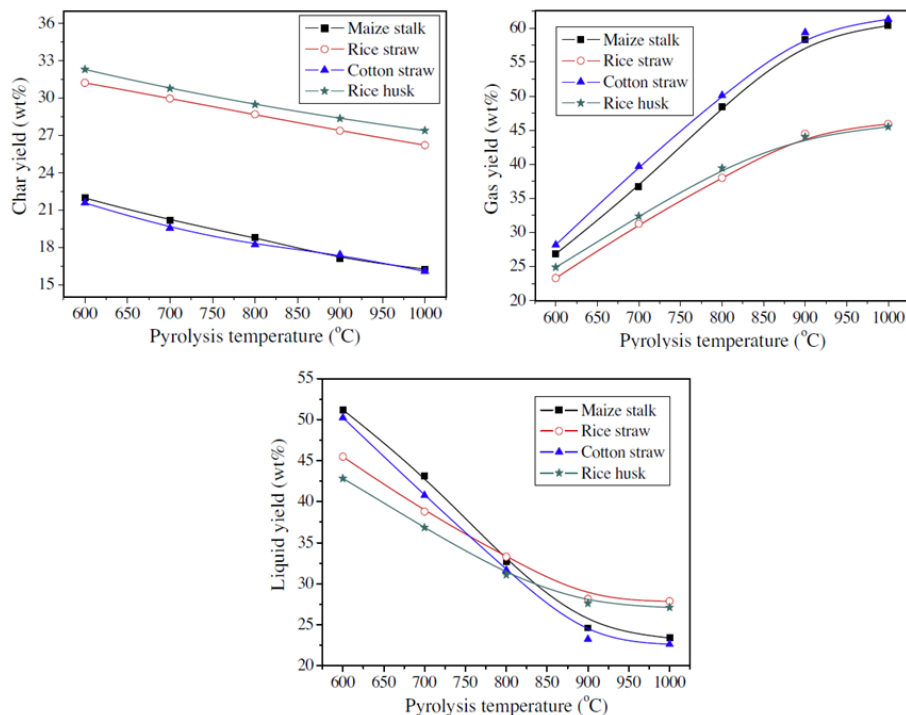


Figura 3.6: Resa dei prodotti di pirolisi in funzione della temperatura

L'esperimento di pirolisi è stato condotto in un reattore a letto fisso, il sistema

3 Analisi bibliografica

era composto da un sistema automatico di alimentazione, un reattore di quarzo tubolare, due condensatori e un sistema di analisi dei gas. Dopo gli esperimenti di pirolisi, il char e il bio-olio ottenuti sono stati rimossi per essere pesati e analizzati, mentre la resa del gas è stata determinata per differenza; ciascun esperimento è stato ripetuto tre volte. Come è possibile vedere in figura 3.6 è stato verificato che l'aumento di temperatura comporta un significativo aumento nella resa dei gas di pirolisi, fatto attribuito principalmente al cracking secondario dei vapori che diventa più veloce all'aumentare della temperatura. Contemporaneamente l'aumento della temperatura porta a una diminuzione della resa del char dovuta a una maggiore decomposizione di esso sia nella pirolisi primaria che nella secondaria. Infine, con l'aumento della temperatura vediamo una diminuzione del bio-oil prodotto.

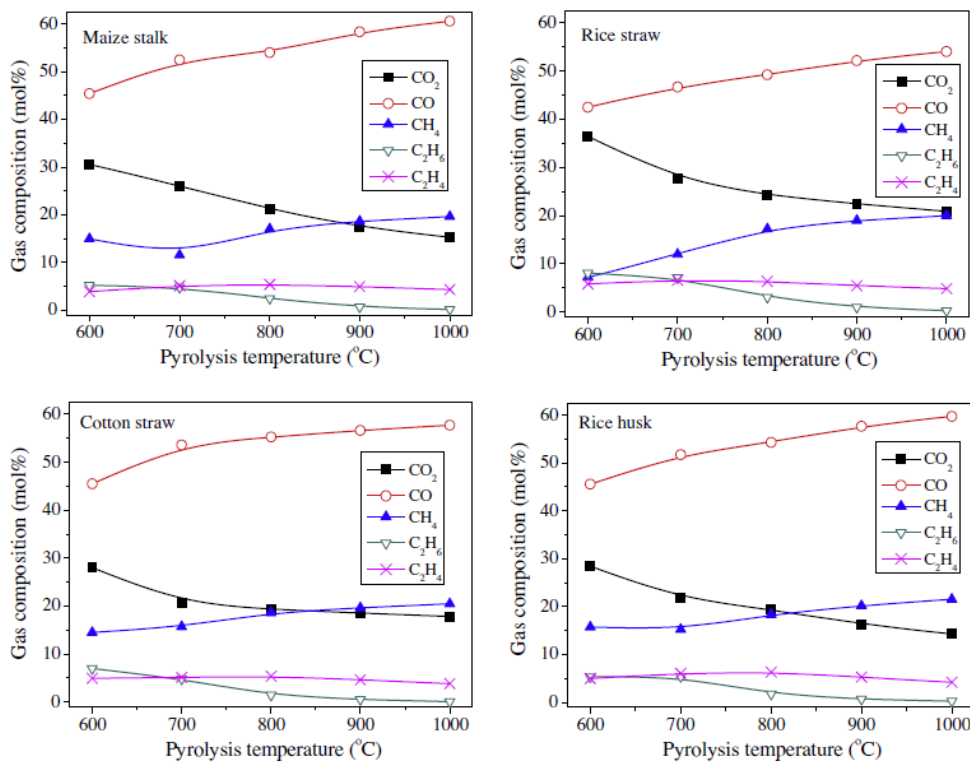


Figura 3.7: Composizione dei gas per le diverse biomasse in funzione della temperatura

Per quanto concerne la formazione dei gas (fig. 3.7), è stato dimostrato che il rilascio di CO e CO_2 è dovuto soprattutto al cracking e al reforming dei gruppi carbossilici, dei gruppi carbonilici e degli eteri, che possono essere facilmente decomposti alle basse temperature. Inoltre, la decomposizione secondaria del char contribuisce alla formazione della CO , mentre la formazione di metano può essere causata dal cracking dei gruppi metossilici e dalla rottura del metilene, reazioni

che avvengono ad alte temperature, come confermato dalla composizione dei gas ottenuti sperimentalmente. Tuttavia le reazioni secondarie dei volatili alle alte temperature generano più CO e CH_4 che CO_2 , la quale, come è possibile osservare in figura 3.7 mostra un andamento decrescente. Etano ed etilene sono i gas con la resa più bassa, e con l'aumento della temperatura mostrano un trend opposto, l'etano aumenta, mentre l'etilene diminuisce. Dall'analisi del char riportata in tabella 3.15 si evince che, con l'aumento della temperatura, si ha un aumento della percentuale di carbonio e contemporaneamente una diminuzione dell'idrogeno e dell'ossigeno, dovuta alla scissione dei legami deboli della struttura del char che è favorita da una temperatura maggiore. Il char ottenuto ha un potere calorifico compreso tra 26 e 34MJ/kg, paragonabile a quello dei combustibili fossili compresi tra la lignite e l'antracite.

Composizione (% dry ash-free basis)	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Granturco					
<i>C</i>	88.78	93.00	94.28	94.81	96.94
<i>H</i>	2.38	1.65	1.63	1.44	1.22
<i>N</i>	1.71	1.48	1.30	0.98	0.81
<i>S</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>O</i>	7.13	3.88	2.79	2.86	1.03
Riso					
<i>C</i>	82.66	83.88	87.72	92.03	95.83
<i>H</i>	0.61	0.52	0.49	0.48	0.52
<i>N</i>	1.29	1.32	1.42	1.41	1.46
<i>S</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>O</i>	15.45	14.28	10.37	6.07	2.19

Tabella 3.15: Composizione del char formato a diverse temperature di pirolisi

3.2.6 Valutazione delle proprietà dei prodotti ottenuti dalla pirolisi di biomasse di scarto

Il lavoro originale condotto da Azargohar *et al.* nel 2013 [11] presenta i risultati ottenuti dalla pirolisi veloce di quattro diversi tipi di biomasse e gli effetti della temperatura sulla resa dei prodotti ottenuti. L'esperimento è stato condotto a tre temperature diverse, 400°C, 475°C e 550°C, utilizzando quattro differenti biomasse di cui una di origine animale: paglia di grano (what straw), segatura (saw dust), paglia di lino (flax straw), rifiuti di pollame (poultry litter).

3 Analisi bibliografica

Proprietà (wt%)	Grano	Segatura	Lino	Rifiuti di pollame
Proximate analysis				
Umidità	8.10	6.30	6.20	10.20
Materia volatile	79.90	78.40	81.70	68.40
Carbonio fisso	8.90	14.00	10.70	9.00
Ceneri	3.10	1.30	1.40	12.30
Ultimate Analysis				
<i>C</i>	47.80	45.40	45.20	50.60
<i>H</i>	6.40	6.20	6.70	6.50
<i>N</i>	0.07	0.12	0.01	4.40
<i>S</i>	0.01	0.02	0.01	0.50
<i>O</i>	45.70	48.30	48.00	37.90

Tabella 3.16: Composizione delle biomasse

Dall'analisi del bio-char ottenuto si nota che il contenuto di ash aumenta con l'aumento della temperatura, ciò è dovuto alla maggiore rimozione di tutte le altre specie e vale per tutti i tipi di biomassa. Inoltre, confrontando i livelli di ash presenti nelle biomasse di partenza con la percentuale presente nel bio-char ottenuto, risulta evidente che una biomassa con un'alta percentuale di ash produce a sua volta del char con un'alta percentuale di ash.

Proprietà (wt%)	Grano			Rifiuti di pollame		
	400°C	475°C	550°C	400°C	475°C	550°C
Proximate analysis						
Umidità	1.97	6.18	6.31	2.31	1.16	1.70
Materia volatile	36.27	22.50	18.62	36.95	29.16	20.35
Carbonio fisso	56.56	63.97	69.03	25.62	29.21	31.64
Ceneri	5.20	7.35	8.28	33.28	40.46	46.31
	Segatura			Lino		
Proximate analysis						
Umidità	3.01	4.02	7.85	8.30	3.51	5.67
Materia volatile	42.32	27.69	20.86	38.09	31.28	19.42
Carbonio fisso	52.85	65.16	72.43	48.39	55.85	64.27
Ceneri	1.82	3.13	3.99	8.93	9.36	10.64

Tabella 3.17: Proximate Analysis del bio-char prodotto da ciascuna biomassa a diverse temperature

Il carbonio contenuto nel bio-char è compreso tra il 69% e l'83% su base umida, mentre il carbonio contenuto nella biomassa era compreso tra il 44% e il 47%. La percentuale di idrogeno nel bio-char è tra il 3% e il 6%, e diminuisce all'aumentare della temperatura.

Proprietà (wt%)	Grano			Rifiuti di pollame		
Ultimate analysis	400°C	475°C	550°C	400°C	475°C	550°C
<i>C</i>	71.28	74.86	83.10	69.17	77.14	83.03
<i>H</i>	4.85	3.92	3.22	4.72	3.81	3.57
<i>N</i>	0.59	0.55	0.61	9.99	9.06	8.36
<i>S</i>	0.55	0.13	0.17	2.00	2.79	2.88
<i>O</i>	22.73	20.54	12.90	13.03	6.27	12.71
	Segatura			Lino		
Ultimate analysis	400°C	475°C	550°C	400°C	475°C	550°C
<i>C</i>	71.50	80.39	81.32	71.15	76.61	82.56
<i>H</i>	4.71	3.81	3.57	5.02	4.37	3.72
<i>N</i>	0.05	0.14	0.17	1.16	1.02	0.98
<i>S</i>	0.17	0.00	0.01	0.09	0.00	0.02
<i>O</i>	23.56	15.66	14.92	22.58	18.00	12.71

Tabella 3.18: Ultimate Analysis del bio-char prodotto da ciascuna biomassa a diverse temperature

	Grano			Segatura		
Componenti (wt%)	400°C	475°C	550°C	400°C	475°C	550°C
Fenoli	38.6	23.5	13.0	18.8	11.3	29.3
Chetoni	11.0	7.8	1.2	13.3	6.1	0.0
Alcoli	0.0	5.9	0.0	0.0	3.5	2.7
Acidi	0.0	0.0	2.8	9.0	0.6	0.0
Aldeidi	4.7	12.1	5.5	0.0	5.6	0.0
Composti azotati	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Altri composti	0.0	0.0	0.0	3.0	3.9	12.4
	Rifiuti di pollame			Lino		
Componentis (wt%)	400°C	475°C	550°C	400°C	475°C	550°C
Fenoli	17.9	12.5	14.7	52.4	47.1	62.6
Chetoni	0.0	0.0	0.0	0.9	5.6	9.9
Alcoli	6.2	6.7	4.5	2.0	2.1	3.3
Acidi	0.0	3.0	3.7	1.7	0.0	0.0
Aldeidi	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Composti azotati	35.8	12.2	13.6	0.0	0.0	0.0
Altri composti	0.0	0.0	0.0	0.0	6.5	1.4

Tabella 3.19: Composizione chimica del bio-olio prodotto da ciascuna biomassa a diverse temperature

Il bio-olio formato è costituito principalmente da composti ossigenati, i composti principali presenti sono fenoli, benzoaldeidi, aldeidi, benzoacidi, benzenediolo, naf-

3 Analisi bibliografica

talene, indolo. I composti azotati sono presenti esclusivamente nei liquidi derivati dalla pirolisi di rifiuti di pollame.

In figura 3.8 è mostrata la composizione del gas ottenuto dalla pirolisi. La maggiore concentrazione di H_2 è stata ottenuta dalla pirolisi della segatura a 550°C , mentre la maggiore concentrazione di CO è stata ottenuta sempre dalla pirolisi della segatura, ma a 400°C . Per tutte le biomasse, la concentrazione di H_2 e CO aumenta con la temperatura, mentre contemporaneamente diminuisce la concentrazione di anidride carbonica. L'unica eccezione nella diminuzione della CO_2 è data dalla paglia di grano pirolizzata a 475°C e 550°C . Durante la decomposizione primaria della biomassa, che avviene a temperature inferiori ai 500°C , la fase gas è principalmente formata da CO_2 e CO , mentre le reazioni secondarie a più alta temperatura provocano una variazione nella composizione dei gas aumentando la resa di H_2 e CH_4 . Per tutte le biomasse, tranne che per i rifiuti da pollame, è presente una piccola percentuale di idrocarburi leggeri come etano, etilene, propano e acetilene.

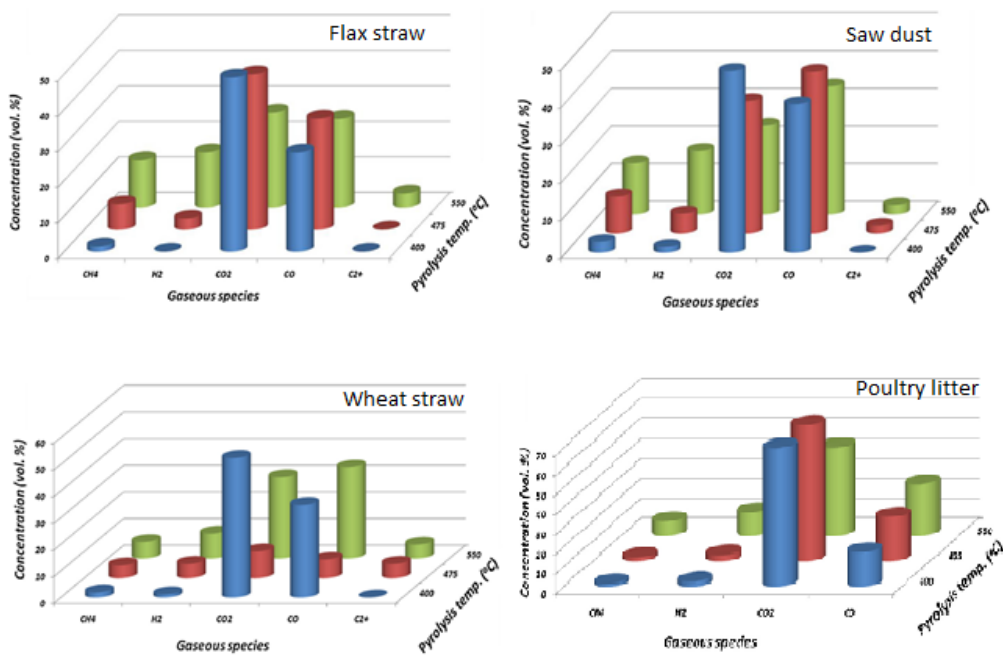


Figura 3.8: Composizione percentuale dei gas prodotti da ciascuna biomassa a diverse temperature

3.2.7 Pirolisi del *Pinus pinaster* in un gassificatore a doppio stadio

Il lavoro sperimentale di Fassinou *et al.* è stato pubblicato nel 2009 [17] e presenta un'analisi dettagliata dei risultati ottenuti dal processo di pirolisi di biomassa in un

impianto sperimentale. L'apparato tramite il quale è stato condotto questo studio è un gassificatore a doppio stadio costituito da due unità principali separabili: pirolizzatore e gassificatore. In questo articolo è trattato lo studio del solo processo di pirolisi, al fine di verificare l'effetto delle condizioni di processo sulla resa e composizione dei prodotti. L'unità di pirolisi consiste in un cilindro trasportatore che comprende un sistema di riscaldamento, all'uscita di esso viene raccolto il bio-char e separato dai gas che potranno così essere analizzati.

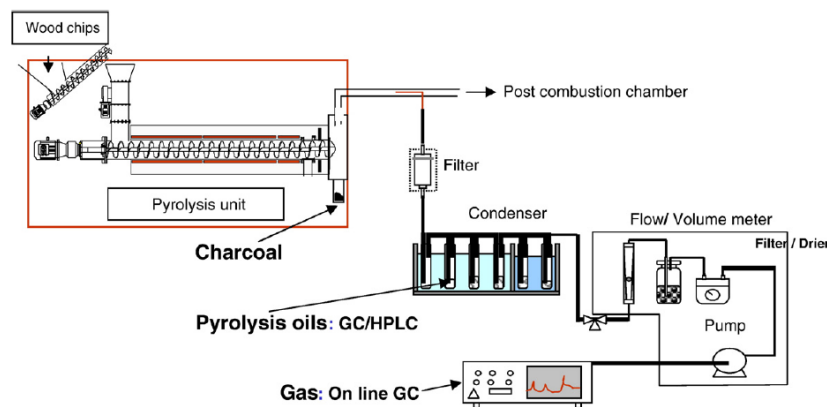


Figura 3.9: Schema d'impianto

Lo scopo di questo studio è l'analisi dei prodotti di pirolisi al variare di temperatura (450°C, 550°C, 650°C, 750°C), tempo di residenza (15, 30, 60 minuti) e portata di biomassa (10, 15, 20 kg/h). Ciascun esperimento è stato condotto a temperatura costante e con una pirolisi lenta. La biomassa considerata è il *Pinus pinaster*, varietà di pino sempreverde tipica della zona mediterranea, comunemente chiamato pino maritimo, la cui composizione è riportata in tabella 3.27.

Proprietà (wt%)	
Proximate analysis	
Umidità	15.00
Materia volatile	81.30
Carbonio fisso	18.50
Ceneri	0.20
Ultimate Analysis (dry%)	
<i>C</i>	45.28
<i>H</i>	5.68
<i>N</i>	0.30
<i>S</i>	0.10
<i>O</i>	42.75

Tabella 3.20: Composizione del *Pinus pinaster*

3 Analisi bibliografica

Prima di essere pirolizzata, la biomassa è stata sminuzzata fino ad ottenere una granulometria di 30x15x5 millimetri; non è stato utilizzato alcun fluido vettore. La tabella 3.21 mostra la variazione dei prodotti di pirolisi al variare della temperatura, del tempo di residenza e della portata. Da questa si evince che per un tempo di residenza fissato la frazione di bio-char decresce all'aumentare della temperatura, mentre la frazione di gas aumenta. La percentuale di bio-oil è generalmente superiore alla somma di bio-char e gas, con alcune eccezioni: ad esempio a 750°C la frazione di gas supera molto le altre mentre la più bassa è la frazione di bio-char. Si può concludere che basse temperature favoriscono la produzione di bio-char e liquidi mentre alte temperature la produzione di gas.

Prodotti (wt%)	450°C	550°C	650°C	750°C
10kg/h - 30 min				
Char	31.94	23.08	19.55	17.73
Liquid	49.86	48.67	32.70	25.78
Gas	18.21	28.25	47.75	56.49
15kg/h - 15 min				
Char	35.30	23.46	18.77	16.77
Liquid	50.34	51.63	43.80	30.38
Gas	14.36	24.91	37.43	52.85
15kg/h - 30 min				
Char	30.55	26.22	19.76	17.87
Liquid	51.28	50.56	42.32	22.91
Gas	18.17	23.22	37.93	59.22
15kg/h - 60 min				
Char	32.56	-	-	20.35
Liquid	45.82	-	-	31.73
Gas	21.62	-	-	47.92

Tabella 3.21: Prodotti di pirolisi a diverse temperature, portate ($kg_{gas}/kg_{pinewood} \cdot 10^3$) e tempi di residenza

Quando il tempo di residenza è di 15, 30 o 60 minuti, la sua influenza sulla variazione dei prodotti di pirolisi non è generalmente molto evidente. Tuttavia, a 450°C possiamo notare un apprezzabile aumento della resa dei gas all'aumentare del tempo di residenza. Dal momento che durante la pirolisi avvengono una serie di complessi fenomeni chimici e termici, risulta difficile formare una legge generale per l'andamento della resa di liquidi e gas, mentre è più facile per il bio-char. È però logico pensare che aumentare la temperatura e il tempo di residenza promuova il cracking dei tar aumentando la percentuale di gas. La diminuzione della percentuale di bio-char prodotto con l'aumento del tempo di residenza può essere spiegata dal fatto che un maggior tempo di residenza obbliga il char ad essere esposto per più tempo ai vapori di pirolisi.

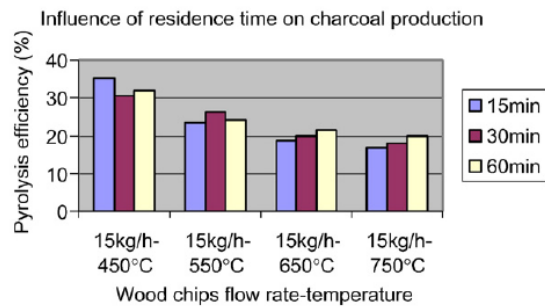


Figura 3.10: Resa del bio-char prodotto in funzione del tempo di residenza

Per tutte le portate di biomassa e tutti i tempi di residenza analizzati, risulta che, all'aumentare della temperatura, aumenta il carbonio fisso che costituisce il bio-char e diminuisce la materia volatile, contemporaneamente il tasso di ash aumenta leggermente, dall'1% a 1,7%. Possiamo trovare alcune spiegazioni a questi fenomeni: le molecole che costituiscono la biomassa si rompono quando sottoposte a un effetto termico, soprattutto se sono leggere, quindi, l'aumento della temperatura rende più forte questo fenomeno e favorisce la diminuzione di materia volatile. Tra i 650°C e i 750°C il bio-char prodotto è di ottima qualità in quanto presenta una percentuale di carbonio fisso superiore al 90%. Si osserva dunque un trade-off tra potere calorifico del bio-char e portata, in funzione della temperatura, che andrà ottimizzato al fine di ottenere un giusto compromesso.

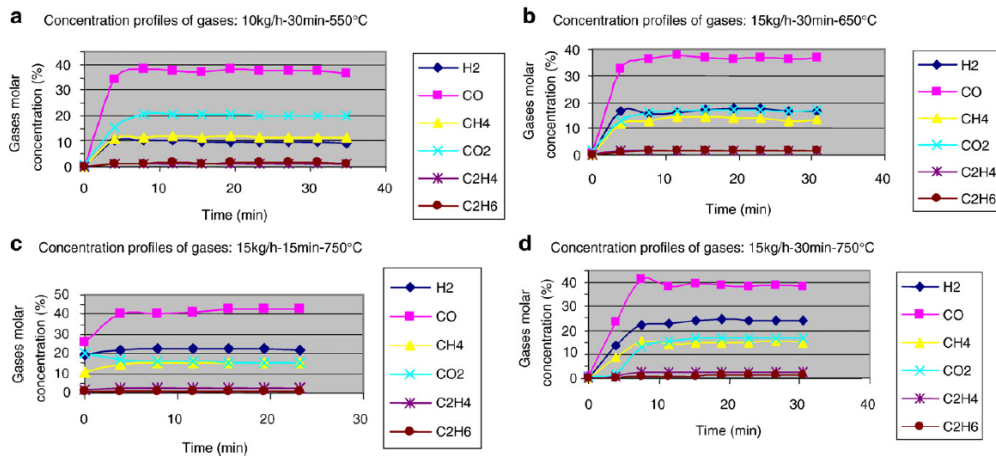


Figura 3.11: Concentrazione dei gas prodotti per differenti portate di biomasse e temperature

Una minor portata di biomassa comporta una minor resa di bio-char, in quanto con una portata minore lo scambio termico è favorito e quindi l'acqua e la materia volatile, contenuti nella biomassa, vengono più facilmente rilasciati. Risulta più

3 Analisi bibliografica

alto il carbonio fisso restante, quindi una bassa portata conduce a un bio-char prodotto di maggiore qualità. Dai grafici in figura 3.11, che riportano l'andamento del gas in funzione del tempo di residenza, possiamo vedere che il trend è generalmente lo stesso in tutti i casi, infatti, dopo circa 10 minuti dall'inizio della pirolisi, i gas raggiungono la loro massima concentrazione che rimane allo stesso livello fino alla fine del processo.

In tabella 3.22 è riportata la composizione dei gas a diverse velocità di riscaldamento e diversi tempi di residenza. Notiamo che il monossido di carbonio ha la concentrazione maggiore, mentre l'etano e l'etilene la più bassa. La variazione del gas prodotto al variare del tempo di residenza è più evidente alle alte temperature, mentre a 450°C l'andamento sembra del tutto casuale. L'aumento del tempo di residenza sembra generalmente comportare un aumento di H_2 , CH_4 e CO_2 e una diminuzione di CO , mentre C_2H_4 e C_2H_6 sono molto poco influenzati. Ciò è plausibile dal momento che, con l'aumento del tempo di residenza, le reazioni di depolimerizzazione e decarbossilazione hanno più tempo per essere portate a termine. Tuttavia, la CO diminuisce e questo può essere spiegato dalle reazioni secondarie, come ad esempio la reazione di metanazione e la reazione di water-gas-shift, cui il monossido di carbonio prende parte.

Temperatura	H_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	O_2	N_2
10 kg/h-30min								
450 °C	0.31	54.74	7.15	82.21	0.90	1.39	0.00	35.30
550 °C	1.93	115.41	20.15	96.12	2.85	4.68	0.52	41.33
650 °C	7.32	203.27	43.07	132.15	9.32	10.38	0.00	72.46
750 °C	14.07	245.3	62.51	172.09	13.31	6.58	0.00	51.10
15 kg/h-15min								
450 °C	0.64	61.90	21.62	43.63	0.93	1.41	0.00	13.20
550 °C	1.45	101.45	91.84	17.08	2.63	3.44	0.00	31.44
650 °C	5.08	181.96	33.34	109.75	7.11	7.09	0.00	30.33
750 °C	9.56	275.22	53.38	138.85	15.26	6.55	0.00	29.85
15 kg/h-30min								
450 °C	0.14	37.79	4.49	71.28	0.74	0.97	0.00	66.60
550 °C	1.40	92.97	16.79	89.85	2.11	3.39	0.00	25.48
650 °C	5.80	173.62	36.05	122.13	7.00	7.06	0.00	27.67
750 °C	12.69	280.30	62.78	182.47	15.44	7.37	0.00	30.98
15 kg/h-60min								
450 °C	0.40	62.94	9.92	125.71	1.16	2.37	0.00	13.50
550 °C	-	-	-	-	-	-	-	-
650 °C	-	-	-	-	-	-	-	-
750 °C	13.36	207.11	58.09	168.79	12.12	6.59	0.00	13.27

Tabella 3.22: Composizione dei gas di pirolisi a diverse temperature, portate di biomassa ($kg_{gas}/kg_{pinewood} \cdot 10^3$) e tempi di residenza

3.2 Pirolisi

La composizione del bio-oil (tab. 3.26) dipende fortemente dalla temperatura, ad esempio a 450°C e 550°C i componenti principali presenti sono levoglucosano, acido acetico, metanolo, pentanale, furfurale, benzene, toluene e indene. A più alte temperature appaiono molecole stabili come benzene, toluene, naftalene e indene, poichè l'aumento della temperatura porta alla distruzione delle molecole instabili e supporta la formazione di molecole stabili. Quindi le alte temperature riducono la resa dei tar e favoriscono la formazione di tar pesanti e stabili, più difficili da distruggere, mentre le basse temperature di pirolisi portano alla formazione di una grande quantità di liquidi con tar leggeri.

3 Analisi bibliografica

Composti (mg/g)	450°C	550°C	650°C	750°C
Acetic Acid	16.72	15.71	6.78	-
Acetol	-	-	8.03	-
Acetaldehyde	2.21	7.12	16.77	-
Methanol	12.44	11.30	-	13.27
Pentanal	9.03	12.65	12.31	-
2-3Butandiol	-	-	13.17	15.75
Acetone	2.51	6.54	19.49	45.21
Furfural	7.96	6.40	4.95	-
2-ethylclopenten-1-one	1.20	1.33	1.41	-
2-Hydroxy-1-methyl-1-Cyclopenten-3-one	3.00	1.19	-	-
3-Methyl-2-cyclopentenone	0.66	0.64	-	-
Furfurylic alcohol	-	0.56	2.34	-
5-Methyl 2-furfuraldehyde	2.03	1.39	-	-
2-Acethylfuran	0.75	0.76	0.40	-
Levoglucozan	33.57	34.46	-	-
Guaiacol	4.35	-	-	-
Eugenol	0.89	-	-	-
4-Methyl guaiacol	6.74	-	-	-
Isoeugenol trans	2.78	-	-	-
Vaniline	2.00	-	-	-
Phenol	0.75	2.51	8.12	12.81
P-Cresol	0.71	1.19	2.38	0.75
M-Cresol	0.64	1.89	3.46	3.41
O-Cresol	1.00	2.26	4.56	2.58
2-4 Dimethylphenol	0.87	2.25	3.04	-
3,4-Dimethylphenol	0.67	1.00	0.87	-
Maltol	1.24	2.12	1.49	-
3-Picolin	-	-	1.76	1.44
O-Xylan	0.27	-	-	-
Benzene	-	0.80	7.67	52.67
Toluene	-	2.10	7.58	25.10
Indene	1.05	0.79	1.55	7.24
Catechol	3.79	6.15	3.23	-
Fluoren	-	-	-	1.02
Phenantren	-	-	-	1.83
Acenaphtene	-	-	-	0.38
Naphthalene	-	-	0.90	9.37

Tabella 3.23: Composizione dei liquidi di pirolisi in funzione di diverse temperature con una portata di biomassa di 15kg/s e un tempo di residenza di 30 min

3.2.8 Composizione chimica e caratteristiche di combustione dei liquidi derivati da pirolisi di biomasse

Lo scopo di questa tesi di dottorato è stato quello di valutare approfonditamente la composizione chimica dei liquidi di pirolisi, il loro comportamento in combustione e mettere in relazione questi due aspetti. Lo studio analitico della composizione è stato effettuato su bio-oil di diversa origine, al fine di valutare gli effetti delle proprietà del campione utilizzato. Sono stati effettuati test di pirolisi in un reattore a letto fisso, alla temperatura di 800K, alimentato da diverse biomasse:

- Sei varietà di legno: abete (softwood), faggio, pioppo, ulivo, ciliegio, vite (hardwood);
- Sei residui agricoli: gusci di nocciole, sansa, paglia, vinaccia, bucce di arancia e steli di carciofo;
- Corteccia di cerro;
- Due componenti della biomassa: cellulosa e lignina.

I campioni di legno, corteccia e steli di carciofo sono stati tagliati in cubetti della dimensione di 0.5 centimetri, un hardwood e un softwood sono invece stati alimentati in pellets della dimensione di 0.6 centimetri. Tutte le altre biomasse sono state sminuzzate o polverizzate per renderle uniformi, infine, faggio e abete sono stati ottenuti dal tronco di alberi mentre pioppo, ulivo, ciliegio e vite da residui di potatura. Prima di essere pirolizzate tutte le biomasse sono state essiccate in forno.

L'impianto di pirolisi (fig. 3.12) è costituito da un reattore cilindrico posto al centro di un forno che fornisce calore al processo e durante gli esperimenti viene utilizzato azoto come fluido vettore.

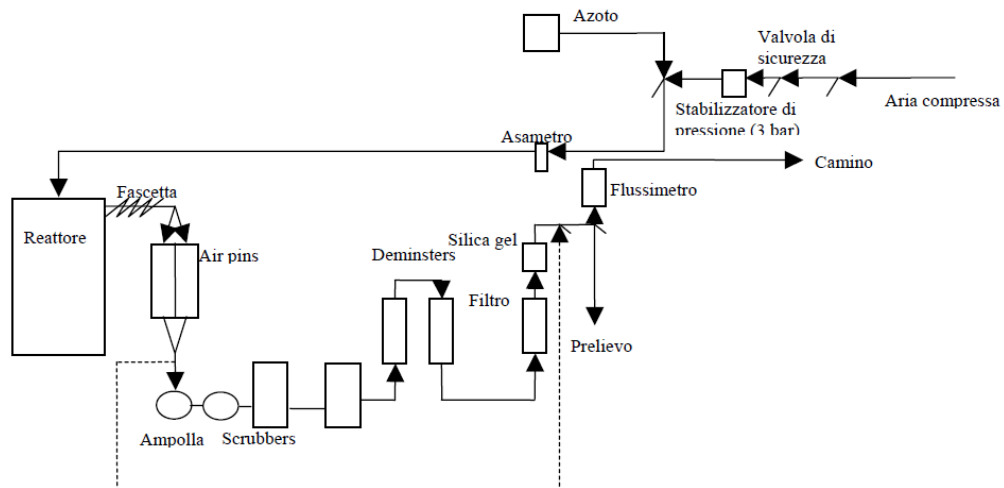


Figura 3.12: Schema d'impianto

3 Analisi bibliografica

Le biomasse, la cui composizione chimica è riportata in tabella 3.24, sono principalmente costituite da cellulosa, emicellulosa e lignina, sono inoltre presenti ceneri e i cosiddetti estrattivi, miscele di zuccheri a basso peso molecolare. Durante il processo di pirolisi, i componenti principali degradano producendo bio-char, bio-olio e gas, le percentuali dei componenti principali che costituiscono la biomassa hanno un'influenza notevole sia sulla resa dei prodotti che sulla loro composizione. Inoltre, gli stessi componenti possono avere struttura differente a seconda del tipo di legno utilizzato e possono quindi essere soggetti a diversi meccanismi di degradazione. Di tutte le analisi effettuate in questo lavoro, si riporta solo lo studio relativo ai prodotti della pirolisi per a partire biomasse ligneo-cellulosiche. Vengono confrontati cinque diverse piante: faggio, pioppo, ulivo, ciliegio, e vite.

Proprietà (wt%)	Estrattivi	Lignina	Olocellulosa	Ceneri
Faggio	3.0	22.0	74.5	0.5
Pioppo	5.9	26.7	66.3	1.0
Ulivo	7.5	20.8	71.1	0.6
Ciliegio	6.3	18.2	75.2	0.3
Vite	7.1	26.7	63.3	3.0

Tabella 3.24: Composizione chimica dei legni

Osservando le rese dei prodotti si può notare che, nonostante il pioppo abbia un'elevata percentuale di lignina, ha delle rese di char basse. Questo comportamento può essere dovuto al fatto che l'esperimento sul pioppo è stato condotto utilizzando un letto di altezza maggiore, si hanno quindi, nella parte alta, maggiori velocità di riscaldamento e minori temperature che deprimono le reazioni di formazione di char primario e secondario. Contemporaneamente si osserva una maggior resa di liquido e una minor resa di gas, come conseguenza di una minore attività delle reazioni secondarie. Notiamo quindi che l'influenza delle proprietà del letto, e di conseguenza delle temperature medie all'interno di esso, ha un peso maggiore sulla resa dei prodotti rispetto a quello della composizione chimica della biomassa entrante.

Tra gli hardwood la vite dà la maggior resa di char, in accordo con la maggiore presenza di lignina rispetto alle altre biomasse. Faggio e ulivo, che presentano similitudini fra le caratteristiche del letto di pirolisi e nelle loro composizioni chimiche, hanno rese di char minori della vite e simili tra loro. Il ciliegio presenta una minore resa di char rispetto alla vite, nonostante abbiano un letto di altezza simile, poiché ha un contenuto di lignina inferiore. È stato dimostrato [10], che la presenza di estrattivi contribuisce a ridurre la resa di liquido e ciò è confermato dai risultati riportati per vite e faggio.

Biomassa	Char (%wt)	Gas (%wt)	Liquidi (%wt)	tc (s)
Faggio	24.0	12.8	55.7	444
Pioppo	21.1	11.9	57.6	306
Ulivo	24.1	14.2	54.4	366
Ciliegio	24.0	13.3	53.4	324
Vite	29.0	14.9	46.3	288

Figura 3.13: Tempi di conversione e rese dei prodotti di pirolisi a 800K

I prodotti principali della fase gassosa sono CO , CO_2 e CH_4 , mentre la resa di CO appare confrontabile per tutti i tipi di legno, mentre si riscontrano differenze quantitative nella resa di CO_2 e CH_4 . In particolare, vediamo una maggiore resa di CO_2 della vite rispetto al faggio, fatto che può essere attribuito alla diversa natura della due biomasse: la vite è stata ricavata da tralci e, diversamente dagli altri campioni, non è stata separata dalla corteccia, la cui degradazione produce una resa maggiore di anidride carbonica. L'elevata resa di CO_2 dell'ulivo e del ciliegio è legata probabilmente al maggior contenuto di estrattivi e olocellulosa.

Biomassa (%wt biomassa)	CO_2	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	H_2
Faggio	8.08	3.88	0.67	0.05	0.09	tracce
Pioppo	7.29	3.95	0.62	0.01	0.04	tracce
Ulivo	9.37	4.00	0.69	0.01	0.10	tracce
Ciliegio	8.69	3.86	0.65	0.00	0.09	tracce
Vite	10.70	3.42	0.59	0.04	0.14	tracce

Tabella 3.25: Rese delle specie gassose

Nella tabella 3.26 si confrontano i liquidi derivati dai legni studiati, la cui frazione analizzata costituisce tra il 71% e l'83% del liquido prodotto. In tutti i casi analizzati i prodotti principali sono: glicolaldeide, levoglucosano, acido acetico e acetolo. I liquidi derivati da pioppo, faggio e ciliegio presentano concentrazioni decrescenti dei prodotti di derivazione ligninica (fenoli, guaiacoli e siringoli), in accordo con il loro contenuto di lignina.

3 Analisi bibliografica

Composto (wt% Liquido)	Faggio	Pioppo	Ulivo	Ciliegio	Vite
Glicocaldeide	6.78	7.66	4.75	5.18	3.50
Acido acetico	12.27	8.90	10.30	12.89	12.68
Acetolo	2.15	2.65	1.84	2.19	1.74
Levoglucosano	1.35	3.38	1.92	1.37	0.71
Fenolo	0.06	0.70	0.06	0.07	0.11
Acido propionico	0.41	0.31	0.52	0.45	0.51
Guaiacolo	0.33	0.33	0.25	0.21	0.22
4Metilsiringolo	0.55	0.61	0.54	0.50	0.17
Idrochinone	0.10	0.10	0.15	0.12	0.13
o-Cresolo	0.03	0.04	0.13	0.03	0.03
m,p-Cresolo	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
Furantetraidro-2,5dimetossi	0.08	0.06	0.09	0.08	0.05
Acetosiringone	0.15	0.18	0.22	0.21	0.05
2Acetilfurano	0.08	0.05	0.07	0.06	0.05
3Etil-2Idrossi-2Ciclopentenone	0.18	0.18	0.22	0.23	0.19
4Etilguaiacolo	0.13	0.15	0.09	0.09	0.07
4Acetoguaiacolo	0.09	0.16	0.10	0.09	0.08
Siringaldeide	0.13	0.12	0.10	0.11	0.03
2Etilfenolo	0.03	0.13	0.03	0.03	0.02
2-Metil-2Ciclopentenone	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05
2,5-2,4Dimetilfenolo	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
Isoeugenolo	0.23	0.39	0.16	0.16	0.08
Vanillina	0.07	0.09	0.03	0.03	0.03
4Metilguaiacolo	0.27	0.42	0.15	0.15	0.09
Eugenolo	0.04	0.07	0.02	0.03	0.01
Siringolo	0.92	0.75	1.14	0.89	0.48
3Metil-2Ciclopentenone	0.11	0.06	0.07	0.07	0.07
2(5H)Furanone	0.42	0.50	0.32	0.35	0.24
5Metil-2Furaldeide	0.08	0.10	0.12	0.06	0.04
2Metossi-4propilfenolo	0.04	0.04	0.03	0.0	0.02
1Idrossi-2butanone	0.44	0.40	0.38	0.47	0.42
3,4Dimetilfenolo	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Acetossiacetone	0.19	0.14	0.18	0.17	0.16
2Furaldeide	0.94	0.63	0.60	0.59	0.27

Tabella 3.26: Composizione dei liquidi di pirolisi

3.2.9 Considerazioni

Da tutti i lavori analizzati risulta evidente l'elevata difficoltà nello studio dei parametri che influenzano la resa dei prodotti di pirolisi. Essi, infatti, dipendono da un elevato numero di fattori e risulta molto difficile poter accuratamente prevedere i

prodotti di pirolisi di un processo tenendo conto di tutte le variabili. Sono invece chiari gli andamenti che i prodotti hanno a seconda della variazione della biomassa utilizzata, del tempo di residenza, della temperatura di pirolisi, della granulometria della biomassa e della geometria del reattore. Si riassumono qui le conclusioni qualitative tratte dall'analisi di questi studi.

Effetti della temperatura di pirolisi Per un tempo di residenza fissato, le frazioni di char e liquido decrescono all'aumentare della temperatura, mentre la frazione di gas aumenta. Tra i 450°C e i 650°C la percentuale di liquido è generalmente più alta di quella di char e gas. A 750°C invece la resa dei gas è maggiore di quella di liquidi e char. La spiegazione di ciò è data dal fatto che le reazioni di cracking termico, decarbonizzazione e depolimerizzazione, che portano all'aumento della produzione di gas, sono favorite dall'alta temperatura. La diminuzione della resa del char all'aumento della temperatura è da attribuire sia alla decomposizione del char primario sia alla decomposizione del char secondario, che contribuisce in particolar modo all'aumento della fase gas. Infine, è stato evidenziato che il cracking del tar, tra i 500°C e gli 800°C, ha una forte dipendenza dalla temperatura. Questo probabilmente è dovuto al fatto che il cracking dei tar primari in gas è molto difficile fino ai 500°C, tuttavia, aumentando la temperatura, è possibile ottenere un'elevata conversione dei tar anche con tempi di residenza molto brevi. Possiamo riassumere dicendo che basse temperature sono utili alla formazione di un'alta percentuale di char e liquidi, mentre alte temperature sono necessarie per aumentare la produzione di gas.

Effetti della velocità di riscaldamento e del tempo di residenza All'aumentare del tempo di residenza avvengono molti fenomeni chimici e termici, è quindi molto difficile individuare leggi che definiscano l'andamento dei gas e dei liquidi, mentre è invece più facile per quanto riguarda il char. È comunque logico pensare che il tempo di residenza influisca sul grado di avanzamento delle reazioni secondarie che portano ad una diminuzione della resa di liquido a favore della formazione di volatili e char. Il tempo di residenza ha invece un effetto limitato sul cracking dei tar primari in fase gassosa. L'effetto del tempo di residenza e della velocità di riscaldamento si può così riassumere:

- Per massimizzare la produzione di char, si impiegano una velocità di riscaldamento bassa, una temperatura finale bassa e un lungo tempo di residenza del gas.
- Per massimizzare la resa liquida si impiegano una velocità di riscaldamento alta, una temperatura finale media e un tempo di residenza dei gas breve.
- Per massimizzare la produzione dei gas si impiegano una velocità di riscaldamento bassa, un'alta temperatura finale e un tempo di residenza dei gas lungo.

3 *Analisi bibliografica*

Effetti della composizione della biomassa La composizione della biomassa ha un'importanza fondamentale per la resa del processo pirolitico in quanto ciascuno dei tre costituenti fondamentali della biomassa ligneo-cellulosica ha un proprio intervallo termico ottimale di decomposizione. Gli intervalli termici individuati, attraverso analisi termogravimetrica, per l'avvio della pirolisi sono [20]:

- Emicellulosa: 150 - 350°C;
- Cellulosa: 275 - 350°C;
- Lignina: 250 - 500°C.

Ognuno dei costituenti contribuisce in modo differente alla resa dei prodotti di pirolisi, ad esempio la cellulosa e l'emicellulosa sono le fonti principali di materia volatile e in particolar modo la cellulosa è una fonte primaria di vapore condensabile [1]. L'emicellulosa produce maggiori quantità di gas non condensabili e meno tar di quello derivante dalla cellulosa [11]. La lignina è la fonte principale di char, mentre la presenza di estrattivi porta a una diminuzione della resa di liquidi. Un maggior contenuto di estrattivi e olocellulosa porta inoltre a una maggior produzione di CO_2 . La cellulosa si decompone in un intervallo termico molto stretto, tra i 300°C e i 400°C, e pirolizza per la maggior parte in un monomero, il levoglucosano [4]. Sopra i 500°C il levoglucosano vaporizza producendo una trascurabile quantità di char e aumentando quindi la resa di gas e liquidi. La pirolisi della lignina produce più composti aromatici e char della cellulosa [1] e contribuisce anche al prodotto liquido (circa 40%) mentre il prodotto gassoso è molto basso (circa 10%). Non dobbiamo però sottovalutare la diversa natura delle biomasse, che, pur avendo composizioni simili, possono avere strutture diverse tra loro. Inoltre, sono state rilevate differenze nei prodotti ottenuti a seconda della parte di legno utilizzata per la pirolisi, come legno o corteccia.

Dimensione delle particelle La dimensione delle particelle influisce sul tempo di riscaldamento e quindi sulla resa del prodotto pirolitico. Particelle più piccole danno luogo ad una maggior resa del prodotto liquido in quanto, opponendo meno resistenza alla fuoriuscita dei gas condensabili, lasciano che essi si liberino prima del cracking.

3.3 Gassificazione

L'analisi della letteratura relativa alla gassificazione si è concentrata in particolare sui metodi di modellizzazione del processo. Sono stati valutati diversi lavori nei quali veniva modellizzato un impianto o un processo di gassificazione tramite Aspen Plus. Tra questi uno in particolare è risultato accurato e utile ai fini di questo lavoro di tesi, e sarà descritto nel paragrafo 4.22. Tale modello è stato replicato e dalle simulazioni effettuate sono stati ottenuti gli stessi risultati riportati nell'articolo relativo ad esso.

3.3.1 Modello in Aspen Plus

Il gruppo di ricerca del Dublin Institute of Technology ha sviluppato, tramite il programma Aspen Plus, un modello di gassificazione di un reattore a letto fluido che ha dimostrato di poter prevedere, in maniera molto accurata rispetto ai dati di letteratura, la composizione del syngas uscente dal reattore, i flussi energetici e la Cold Gas Efficiency del sistema [18]. Il processo di gassificazione che avviene all'interno del reattore (fig. 3.14) può essere suddiviso in più parti: drying (100-200°C), pirolisi (200-500°C), gassificazione e combustione. L'impianto di gassificazione a letto fluido che viene qui modellizzato è noto come Fast Internally Circulating Fluidised Bed (FICFB), ed è caratterizzato dalla separazione della zona di combustione e della zona di gassificazione, scelta progettuale fatta per ottenere un gas con una bassa presenza di N_2 in uscita. La biomassa entra quindi nel letto fluido bollente denominato GZ dove è asciugata, pirolizzata e gassificata in presenza di vapore. Il bio-char residuo lascia il letto fluido bollente ed entra nel letto fluido circolante, denominato CZ, dove è combusto con aria. Vengono poi puliti i gas uscenti con un ciclone e i materiali residui ritornano al letto bollente.

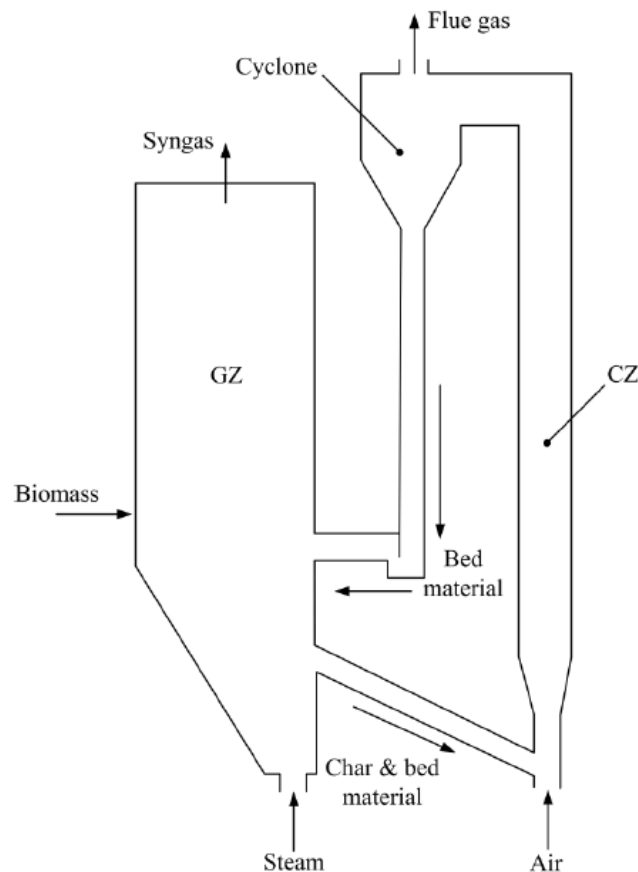


Figura 3.14: Schema dell'impianto FICFB

3 Analisi bibliografica

Il modello: Il modello sviluppato per simulare questo impianto di gassificazione è basato sulle seguenti assunzioni:

- I reattori sono isotermi e operano in condizioni stazionarie;
- Non viene considerato il dimensionamento dei componenti;
- Tutto l'impianto opera a pressione atmosferica;
- I gas sono ideali;
- Il char è 100% carbonio;
- Tutto l'azoto è convertito in NH_3 ;
- Tutto lo zolfo è convertito in H_2S ;
- Tutto il cloro è convertito in HCl ;
- Asciugatura e pirolisi sono istantanee;
- Non viene considerata la formazione di tar;
- L'impianto è nel complesso considerato adiabatico;
- Il calore trasferito dal reattore CZ al reattore GZ è modellizzato con un flusso di calore.

Il modello di gassificazione in Aspen plus è rappresentato in figura 3.15. La biomassa entrante, nello stream BIOMASS, è innanzitutto suddivisa negli elementi che la compongono, ovvero C , H_2 , N_2 , S , Cl_2 , O_2 , H_2O e ceneri. Successivamente questi elementi sono separati in due flussi: il flusso CHAR diretto al combustore che contiene tutto l'ash e parte del carbonio, e il flusso ELEM2, diretto al gassificatore, che contiene tutti gli altri elementi. La frazione di char diretta al gassificatore è stabilita in modo da inviare al combustore la percentuale di char necessaria per mantenere il gassificatore a $850^\circ C$. Tutto il calore prodotto dalla combustione è infatti inviato al blocco di gassificazione. La combustione avviene nell'unità COMB, nella quale entra un flusso di aria, COMBAIR, alla temperatura di $450^\circ C$, composta al 21% da ossigeno e al 79% da azoto. La quantità di aria entrante è uguale alla portata di biomassa entrante moltiplicata per un coefficiente pari a 1.12. Le reazioni all'interno del combustore non sono specificate, bensì è stata utilizzata l'opzione *generate combustion reactions*, tramite la quale Aspen seleziona automaticamente le reazioni di combustione da utilizzare.

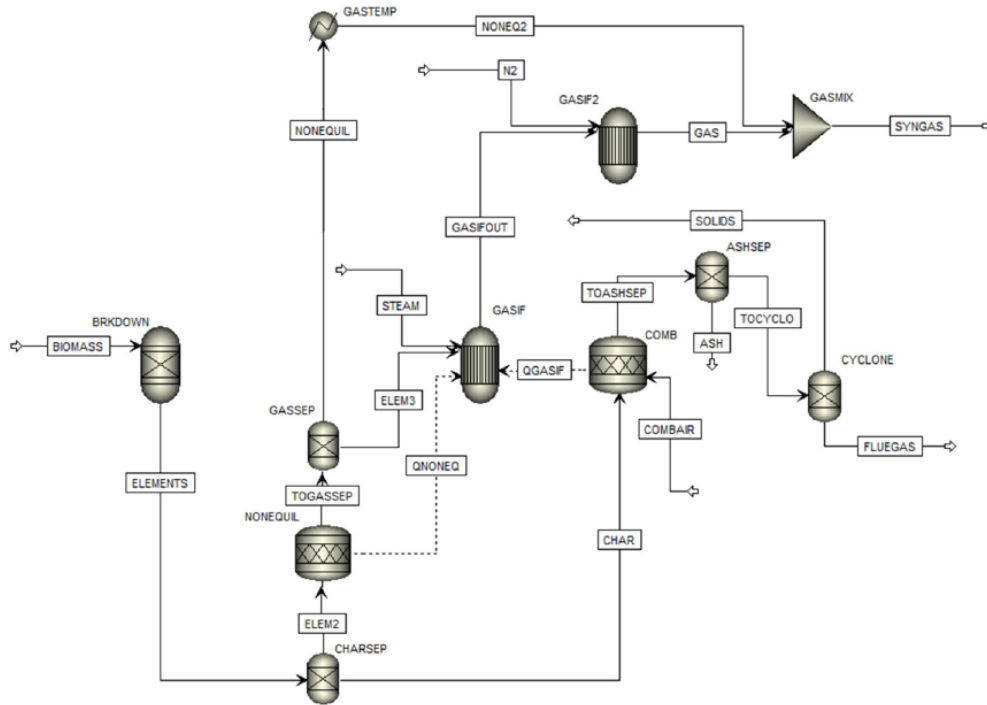
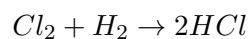
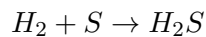
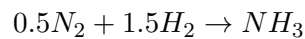


Figura 3.15: Modello aspen dell'impianto FICFB

La temperatura di combustione è uguale 905°C , stabilita come $T_{comb} = T_{gasif} + 55^{\circ}\text{C}$. Lo stream TOASHSEP, in uscita dal combustore, contiene esclusivamente CO_2 , O_2 , N_2 , e ash, ed entra nel blocco ASHSEP nel quale vengono rimosse tutte le ceneri. Infine i gas combusti, nel flusso TOCYCLO, entrano nel blocco CYCLO, il quale simula la rimozione dei solidi rimasti nel flusso tramite un ciclone. Per simulare tale componente è stato scelto un separatore con una split fraction di 0.85, rendimento tipico di un ciclone.

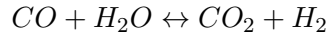
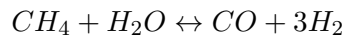
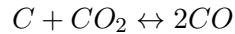
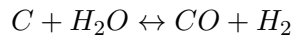
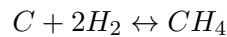
Il flusso ELEM2 è diretto al reattore NONEQUIL, reattore nel quale avviene la completa conversione di N_2 , S , Cl_2 rispettivamente in NH_3 , H_2S , HCl , tramite le seguenti reazioni:



Nel blocco successivo, denominato GASSEP, vengono rimossi NH_3 , H_2S , HCl , che verranno poi portati alla temperatura del gassificatore e riuniti al flusso di gas

3 Analisi bibliografica

prodotti. Nello stream ELEM3 sono invece mandati tutti i prodotti della biomassa da gassificare, ovvero, parte del carbonio, H_2 , O_2 e H_2O . La gassificazione avviene a $850^\circ C$ in presenza di vapore. Il vapore in ingresso a $450^\circ C$ è denominato STEAM ed è calcolato con un rapporto Steam to Biomass pari a 0.75. Al valore calcolato viene però sottratta l'umidità già presente nella biomassa in ingresso. Nel blocco GASIF, dove avviene l'effettiva gassificazione della biomassa, vengono specificate le seguenti reazioni:



Tali reazioni sono state specificate senza alcuna temperatura di approach: l'equilibrio chimico viene quindi calcolato alla temperatura del reattore e la composizione in uscita è la composizione di equilibrio. Nel reattore di gassificazione successivo, GASIF2, le reazioni di metanazione e di gas shift hanno invece una temperatura di approach specificata, pari rispettivamente a $-265^\circ C$ e $-90^\circ C$. Il reattore opera alla stessa temperatura del primo gassificatore. Questo blocco ha lo scopo di modificare l'equilibrio chimico del syngas uscente così da ottenere una composizione più realistica, viene inoltre iniettata una piccola quantità di N_2 , presente nella realtà in quanto il gassificatore opera utilizzando aria e non ossigeno puro. Infine il GASMIX, un semplice mixer, unisce il syngas ai gas precedentemente separati, ovvero NH_3 , H_2S e HCl .

Validazione del modello: Questo modello in Aspen Plus è stato validato utilizzando i dati relativi a un impianto pilota del reattore FICFB. Le proprietà della biomassa descritta sono riportate nella tabella 3.27, mentre la portata è pari a 1508.64 kg/h.

Proprietà	Cippato di legno
Proximate Analysis (wt%)	
Umidità	20.00
Materia volatile	80.00
Carbonio fisso	18.84
Ceneri	1.16
Ultimate Analysis (wt%)	
<i>C</i>	51.19
<i>H</i>	6.08
<i>N</i>	0.20
<i>Cl</i>	0.05
<i>S</i>	0.02
<i>O</i>	1.16

Tabella 3.27: Composizione della biomassa entrante

I risultati del modello (tab. 3.28) si sono mostrati molto soddisfacenti, e la composizione del syngas uscente si trova in accordo con i dati riportati dalla letteratura. La percentuale di errore nella composizione del gas è di: 9.26% per il CH_4 , 4.75% per la CO_2 , 0.00% per l' H_2 , la CO e l' N_2 . Il char separato nel modello per sostenere la combustione è pari al 12.93%, valore nel range previsto dai dati di letteratura (12-15%).

Composizione dei gas (%)	Letteratura	Risultati del modello
H_2	45.8	45.80
CO	21.6	21.59
CH_4	10.0	11.02
CO_2	21.2	20.19
N_2	1.4	1.40

Tabella 3.28: Confronto fra i risultati del modello e i dati di letteratura

3.4 Tar

L'analisi dei prodotti liquidi generati dalla pirolisi della biomassa si è rivelata la più complessa, infatti, come si è potuto notare dagli studi sopra citati, la pirolisi della biomassa può dare origine a centinaia di specie di tar differenti. Per poter modellizzare correttamente un impianto di gassificazione è necessario quindi poter raggruppare questi composti a seconda del loro comportamento e delle loro caratteristiche e comprendere le condizioni che portano alla formazione e alla distruzione di ciascun gruppo. A tal fine viene riportato l'approccio di Milne ed Evans [21]. La mancanza di procedure standard di quantificazione rende molto difficile la classificazione dei tar, necessaria data la vastità e complessità dei composti

3 Analisi bibliografica

presenti. Per questo motivo l'approccio di Milne ed Evans è volto a valutare un numero significativo di casi studio tale da dare una validazione statistica alla loro classificazione.

3.4.1 Composizione, formazione e maturazione dei tar

La pirolisi e la gassificazione di biomassa sono date da una complessa combinazione di reazioni, sia in fase gas che in fase vapore. Evans e Milne hanno identificato i regimi a cui avvengono le reazioni e caratterizzato i costituenti presenti e la natura dei principali prodotti in fase solida e in fase vapore. La distribuzione dei prodotti in ciascun regime è una funzione delle variabili di processo, come: livello di ossigeno, rapporto *Steam to Biomass*, pressione, tempo di residenza e temperatura.

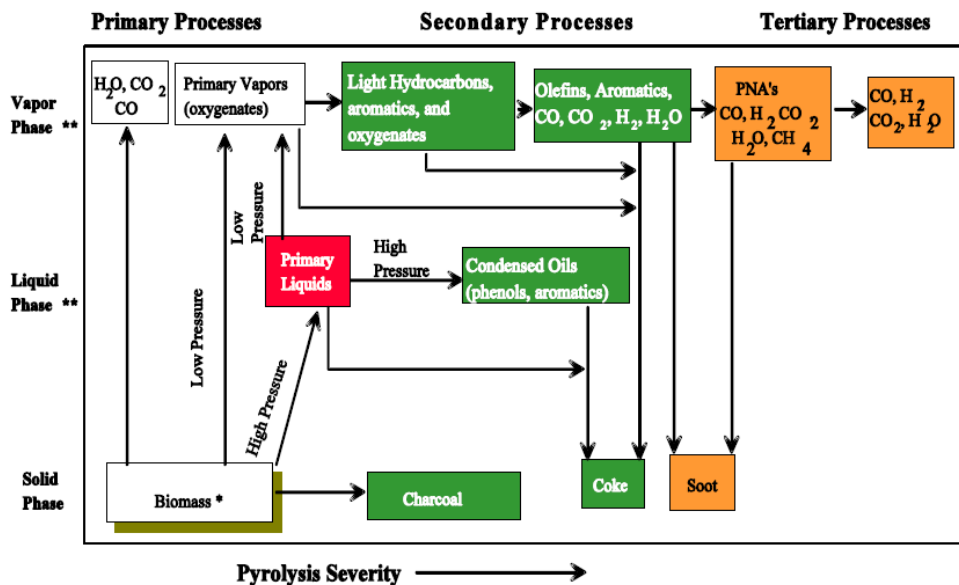


Figura 3.16: Schema del processo di pirolisi [21]

Evans e Milne hanno utilizzato un approccio sistematico per classificare i prodotti di pirolisi, suddividendoli in primari, secondari e terziari, e in questo modo hanno potuto più facilmente confrontare i risultati ottenuti da diversi reattori. Dal loro studio sono state individuate quattro principali categorie:

Prodotti primari: si formano durante la pirolisi primaria e sono costituiti da molecole condensabili organiche primarie ossigenate. Sono caratterizzati da prodotti derivati dalla cellulosa come il levoglucosano, l'idrossiacetaldeide, e i furfurani. Sono inoltre presenti analoghi prodotti derivati dall'emicellulosa e, infine, metossifenoli derivati dalla lignina. Si formano a meno di 500°C e scompaiono a circa 800°C.

Prodotti secondari: molecole più pesanti formate oltre i 500°C e che raggiungono un picco massimo intorno ai 750°C per poi diminuire. I principali sono fenoli e oleofine.

Prodotti terziari alcalini: includono derivati metilici dei composti aromatici, come il metilacenaftilene, metilnaftalene, il toluene e l'indene. Si formano oltre i 650°C circa e rimangono sempre in percentuale molto bassa.

Prodotti terziari condensati: idrocarburi aromatici policiclici (IPA o PAH), sono idrocarburi costituiti da più anelli aromatici come naftalene, antracene, pirene. Compaiono a 750°C per poi aumentare rapidamente.

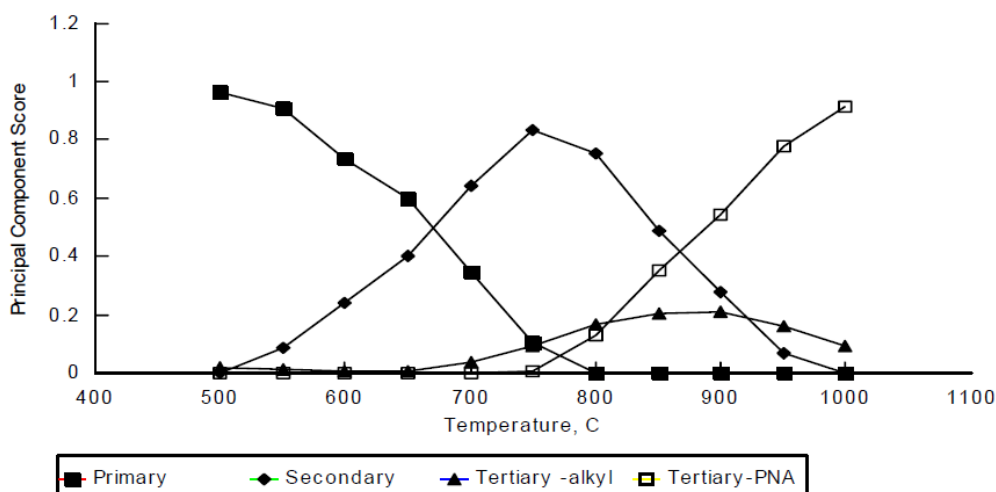


Figura 3.17: Andamento delle quattro categorie di tar in funzione della temperatura [21]

I prodotti primari sono quelli con la maggior concentrazione alle basse temperature, e tendono poi a diminuire quasi linearmente con l'aumento della temperatura, mentre contemporaneamente si formano i tar secondari che raggiungono il loro massimo quando i tar primari sono quasi scomparsi. I prodotti primari e terziari sono mutuamente esclusivi, infatti i prodotti primari sono praticamente distrutti prima dell'apparizione dei prodotti terziari.

Ciò è dovuto alla struttura chimica di tali composti, infatti, all'aumentare della temperatura i primi legami a rompersi sono quelli più deboli, presenti all'interno di catene carboniose lineari o cicliche non aromatiche.

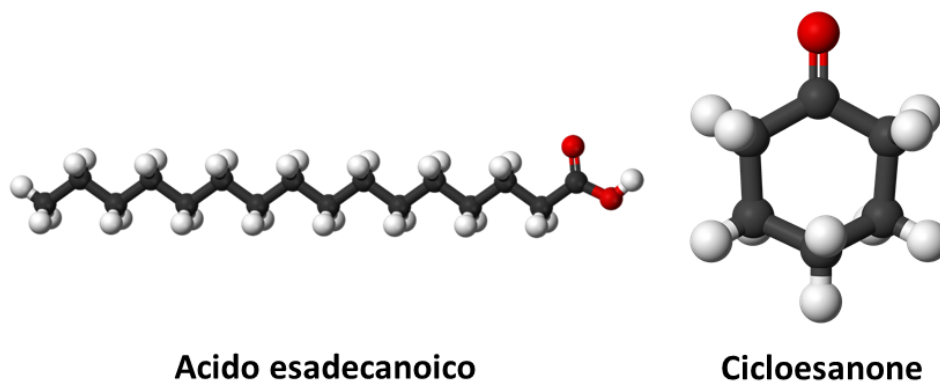


Figura 3.18: Struttura chimica di alcuni composti primari

Nell'immagine 3.18, sono riportati due esempi di composti primari, che, come si può osservare, sono caratterizzati dall'assenza di doppi legami all'interno della catena carboniosa lineare o ciclica. Ciò li rende più instabili in quanto i legami singoli, ovviamente, si rompono più facilmente dei legami doppi. I composti secondari, di cui possiamo vedere due esempi in figura 3.19, sono per lo più catene carboniose corte o cicliche caratterizzate dalla presenza di doppi legami. Questi sono più forti rispetto a quelli singoli, quindi persistono alle alte temperature.

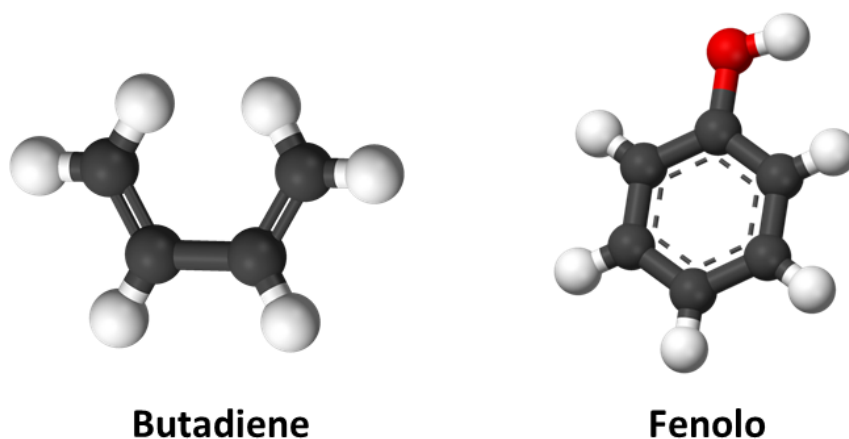


Figura 3.19: Struttura chimica di alcuni composti secondari

Infine, tra i composti terziari troviamo le catene policicliche aromatiche, di cui sono riportati due esempi in figura 3.20; questi composti hanno una elevatissima stabilità strutturale che non permette di rompere i legami attraverso il solo cracking termico. Infatti, come visto in figura 3.17, permangono fino alla fine del processo.

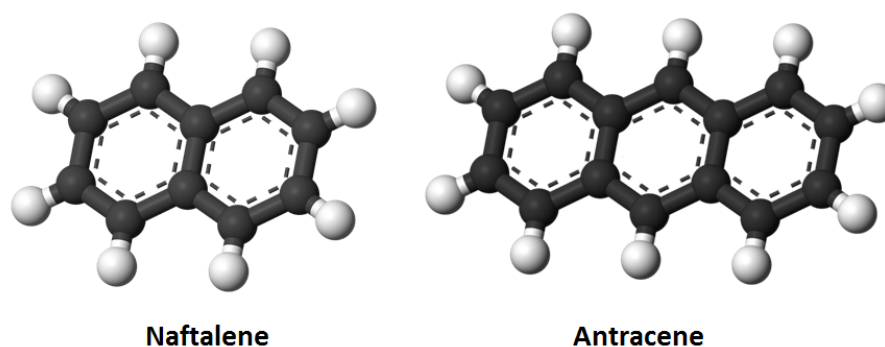


Figura 3.20: Struttura chimica di alcuni composti terziari

Solitamente si assume che il cracking termico dei tar in gas come CO , H_2 e altri gas leggeri sia favorito dalla temperatura. Questo è vero per quanto riguarda i prodotti primari dove infatti è possibile una resa della CO prodotta dai tar pari al 50%. Tuttavia non risulta vero per i prodotti terziari condensati, il cui peso molecolare aumenta con la temperatura e il tempo di permanenza. Nello stabilire i valori operativi di un gassificatore bisogna quindi tener conto che, con l'aumento della temperatura e del tempo di residenza, si ha un aumento della percentuale dei tar che subiscono il cracking termico ma i tar rimanenti assumono una natura più refrattaria. I prodotti terziari condensati, pur essendo pochi, possono quindi essere molto più difficili da rimuovere rispetto ai molti tar primari e secondari prodotti con condizioni meno severe, sarebbe necessario ad esempio intervenire con catalizzatori.

3.4.2 Riduzione *in-situ* del tar

A differenza del tar prodotto dalla gassificazione del carbone, che contiene sostanze di buon valore, il tar prodotto da biomasse è prevalentemente ossigenato e quindi di scarso valore commerciale. Questo fatto, sommato ai problemi di sporco citati nel capitolo 2, è un limite oggettivo nella commercializzazione della gassificazione delle biomasse, che rende il problema della formazione e rimozione dei tar di primaria importanza. Le possibili soluzioni si distinguono in due tipi:

- Riduzione in situ, o primaria, che mira a evitare la formazione dei tar lungo il processo.
- Riduzione post-gassificazione, o secondaria, che consiste nell'eliminare il tar già prodotto nel processo.

Lo scopo della riduzione in-situ è regolare le condizioni operative in modo da evitare la formazione di tar, questo metodo, a differenza della rimozione post-gassificazione, influenza la qualità del prodotto gassoso. Tuttavia questo approccio risulta spesso

3 Analisi bibliografica

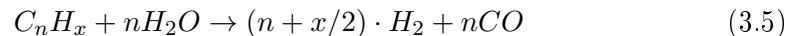
inevitabile e per portare il tar prodotto al livello desiderato è quasi sempre necessario utilizzare una combinazione di riduzione primaria e secondaria. La riduzione in-situ può avvenire attraverso:

- Una modifica delle condizioni operative;
- L'aggiunta nel letto fluido di catalizzatori o altri materiali;
- Una modifica strutturale del gassificatore.

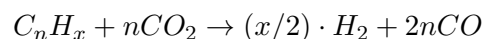
La composizione dei tar, come visto precedentemente, è inoltre influenzata dalla biomassa impiegata. Le tre reazioni principali con le quali si può intervenire sul tar prodotto sono dette di steam reforming, cracking termico e steam cracking; esse convertono il tar in una vasta gamma di idrocarburi più piccoli e leggeri, come illustrato nella seguente reazione generale:



Tar reforming: la reazione di reforming è descritta dall'equazione 3.5 dove il tar è rappresentato come C_nH_x . Essa avviene durante la gassificazione dei vapori, nella fase in cui i vapori rompono le molecole di tar producendo altre molecole più piccole e leggere. Una ulteriore riduzione è ottenibile utilizzando un catalizzatore che incoraggi la reazione di reforming.



Tar reforming secco: la reazione di reforming secco avviene quando si utilizza come medium di gassificazione il diossido di carbonio. Tale reazione scinde i tar in monossido di carbonio e idrogeno ed è più efficace del tar reforming.



Cracking termico: il cracking termico è in grado di ridurre la concentrazione dei tar, tuttavia richiede alte temperature per avvenire e può portare alla formazione di fuliggine.

3.4.3 Limiti accettabili per il tar

I limiti superiori dei tar presenti nei gas prodotti dalla pirolisi e gassificazione della biomassa dipendono strettamente dalle applicazioni del gas prodotto. In particolare possiamo distinguere quattro applicazioni principali di nostro interesse:

1. Sistemi di combustione diretta;
2. Motori a combustione interna;
3. Produzione di syngas;

4. Trasporto in condutture per lunghe distanze.

Nei sistemi di combustione diretta il gas viene bruciato direttamente, non è quindi necessario raffreddare il gas prodotto che infatti può essere avviato al bruciatore ancora caldo. Se la temperatura è mantenuta al di sopra dei 600°C allora i tar hanno poche possibilità di condensare e non c'è quindi alcun bisogno di effettuare una rimozione dai gas, se invece le temperature dovessero scendere nel passaggio dal gassificatore al bruciatore si rischierebbe di intasare le condutture. I gas di scarico ovviamente devono in ogni caso avere una presenza di tar inferiore ai limiti di emissioni locali. Nei motori a combustione interna, come i Diesel e i motori a ciclo Otto, c'è un'alta probabilità che i tar si condensino nel motore o nel sistema di iniezione. Inoltre il sistema pistone-cilindro di un motore non è progettato per tollerare materiale solido, questo impone limiti più ristretti sia per il tar che per il particolato. Il syngas può essere anche utilizzato nelle turbine a gas che impongono limiti ancora più stretti circa la pulizia del gas in quanto le pale delle turbine sono estremamente sensibili ai depositi di gas caldo.

Applicazione	Particolato [g/Nm ³]	Tar[g/N m ³]
Combustione diretta	Nessun limite	Nessun limite
Produzione di syngas	0.02	0.1
Turbina a gas	0.1-120	0.05-5
Motore a combustione interna	30	50-100
Trasporto in condotti		50-500 per il compressore
Fuel cells		<1.0

Figura 3.21: Limiti superiori per i tar per diverse applicazioni [21]

4 Modello Aspen dell'impianto

Nel seguente capitolo si descrive l'impianto di gassificazione a doppio stadio e si tratta dettagliatamente il modello sviluppato, composto da due parti distinte. Per poter simulare sia il processo di pirolisi che quello di gassificazione è stato necessario, per prima cosa, costruire un modello atto a prevedere i prodotti di pirolisi della biomassa. Tale metodo, sviluppato tramite Microsoft Excel, è presentato nel paragrafo 4.2. Successivamente, è stato creato un modello su Aspen Plus per simulare l'intero processo unitamente a quello su Excel. In questo lavoro è stato analizzato l'intero processo di gassificazione e, in particolare, la pirolisi non è stata considerata istantanea. A differenza di molti altri studi, quindi, sono stati implementati entrambi i processi, analizzando l'evoluzione della biomassa, che va a formare char, gas e tar, e successivamente l'evoluzione di ciascun prodotto durante la gassificazione.

4.1 L'Impianto di gassificazione

L'impianto di gassificazione modellizzato in questo lavoro è stato progettato dalla Rewood s.r.l. ed è un impianto da 200 kW per la gassificazione di biomasse da residui forestali. Le sezioni principali dell'impianto sono: l'essiccatore, il pirolizzatore, il gassificatore, la sezione di pulizia dei fumi e il motore. L'impianto è alimentato con biomassa umida composta da scarti di manutenzione forestale.

Se la biomassa ha un'umidità superiore al 45% non è necessaria l'immissione di vapore nel gassificatore, per questo motivo il l'essiccamento viene fatto solo se l'umidità è eccessivamente alta, ad esempio in periodi invernali. Successivamente la biomassa entra nella sezione di pirolisi vera e propria. La sezione di pirolisi è costituita da una coclea in cui la biomassa viene movimentata e riscaldata tramite l'utilizzo dei gas combustibili dal motore che vengono fatti fluire in una camicia esterna al pirolizzatore. Qualora i gas combustibili non fossero sufficienti, è presente un sistema per la combustione di parte del syngas, così da mantenere il reattore alla temperatura di pirolisi stabilita. Nella prima parte della coclea la biomassa è asciugata mentre nella seconda parte ha luogo il processo di pirolisi vero e proprio. I gas di pirolisi sono estratti, nell'ultima parte del reattore, separatamente dal char, ed entrambi escono alla temperatura di circa 500°C. La carbonella, i gas e i tar vengono immessi successivamente nel reattore di gassificazione. Il char entra nel reattore dall'alto, dove incontra il syngas uscente dal gassificatore e in questo modo si preriscalda. Il reattore è a tre anelli e l'ossidazione della carbonella avviene nella parte inferiore del gassificatore a una temperatura di circa 900°C; l'aria di combustione è preriscaldata in una camicia posta intorno al reattore. Il gas di

4 Modello Aspen dell'impianto

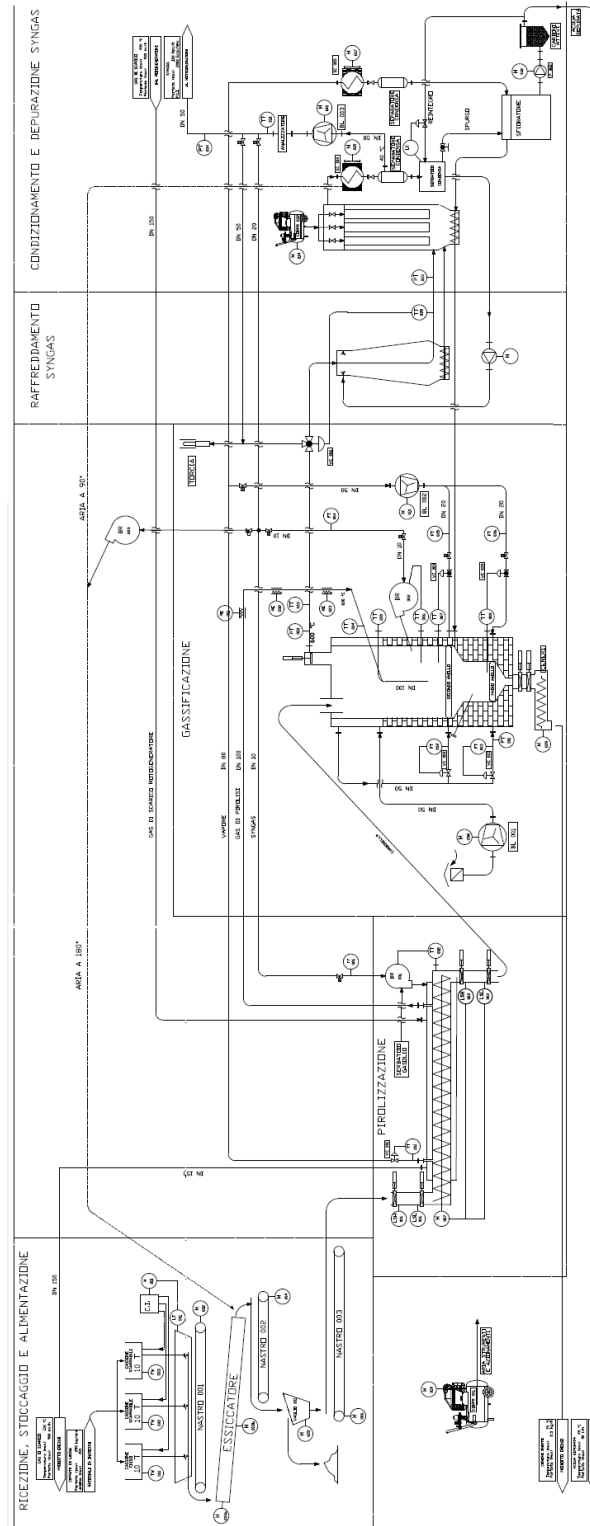


Figura 4.1: Impianto di gassificazione

4.1 L'Impianto di gassificazione

pirolisi entra nella metà superiore del reattore, dove avviene la gassificazione tra gli 800°C e gli 850°C. In questo modo la maggior parte del calore viene prodotto dall'ossidazione del solo char. Il syngas prodotto esce dall'alto a 600°C ed entra nella zona di trattamento e pulizia. Dapprima subisce un quench che lo raffredda fino a 150°C e successivamente attraversa un filtro a maniche per l'ulteriore rimozione di particolato e gas. Dopo aver rimosso l'acqua residua i gas vengono inviati al motore a combustione interna.

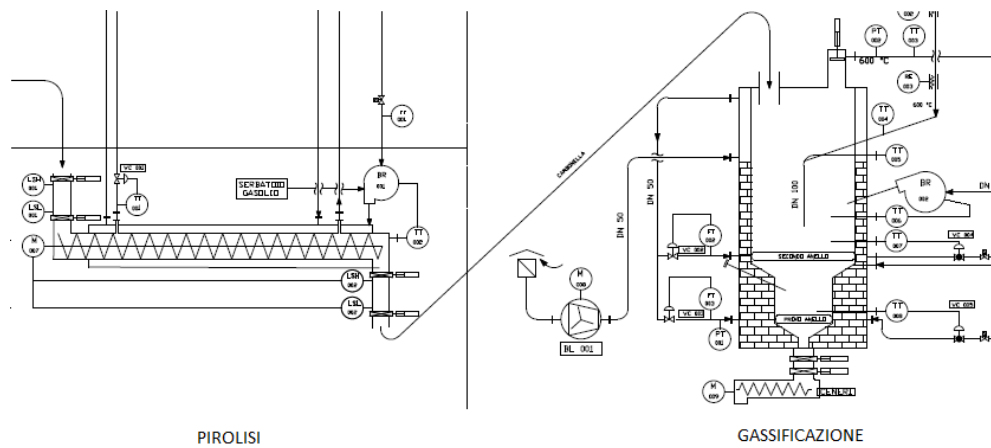


Figura 4.2: Schema delle sezioni di pirolisi e gassificazione dell'impianto

Il motore opera con un ciclo Otto aspirato con un rendimento del 36% e i gas di scarico escono da questo a 450°C. Tali gas sono inviati al reattore di pirolisi, dove, attraversando una camicia posta intorno alla coclea, lo mantengono alla temperatura stabilita. Viene inoltre separata una parte del syngas prodotto che viene ossidata e unita ai gas di scarico per portarli a una temperatura sufficiente a sostenere la pirolisi.

4 Modello Aspen dell'impianto

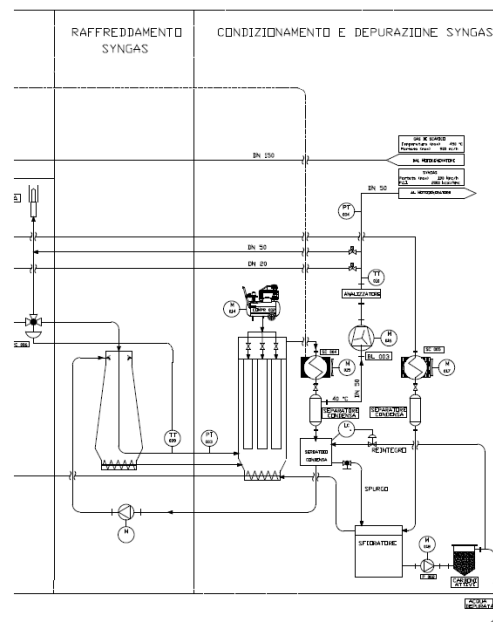


Figura 4.3: Schema della sezione di pulizia fumi dell'impianto

4.2 Modello regressivo

Nel seguente paragrafo è presentato il modello empirico per la predizione dei prodotti di pirolisi. In tale modello, la particella di combustibile è trattata come una *black box* e non sono considerati i processi fisici e chimici che avvengono al suo interno. Le correlazioni empiriche utilizzate sono state sviluppate utilizzando i dati raccolti negli articoli presentati nel capitolo 3. Tale modello previsionale è costituito da quattro parti:

1. Previsione delle rese dei prodotti di pirolisi: bio-char, bio-oil, syngas;
2. Previsione della composizione del char;
3. Previsione della composizione del bio-oil;
4. Previsione della composizione del syngas.

4.2.1 Prodotti di pirolisi

In questo paragrafo è presentata l'analisi dell'effetto della temperatura sui prodotti di pirolisi. Per svolgere questa analisi sono state utilizzate 28 serie di dati che comprendevano composizione della biomassa [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18], temperatura di pirolisi e resa dei prodotti. La resa di ciascun prodotto è stata rappresentata graficamente in funzione della temperatura e successivamente sono state ricavate,

per interpolazione, le equazioni empiriche. In figura 4.4 è rappresentato l'andamento della percentuale di bio-char formato nel processo di pirolisi in funzione della temperatura; si può notare quanto sia elevata l'influenza della temperatura su tale valore. Per temperature inferiori a 300°C il char è il prodotto principale della pirolisi ma diminuisce fino a concentrazioni prossime al 25% a 600°C. Tale diminuzione indica che la maggior parte del char si decompone tra i 200°C e i 600°C. La curva che meglio interpola i dati relativi alla percentuale di bio-char prodotto è rappresentata dall'equazione 4.1.

$$Y_{Char} = 1.4673 \cdot 10^4 \cdot T^{-9.8767 \cdot 10^{-1}} \quad R^2 = 0.5738 \quad (4.1)$$

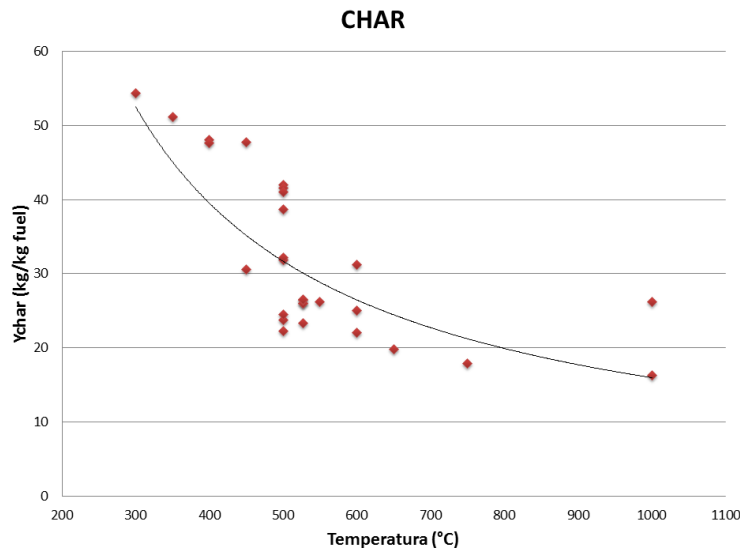


Figura 4.4: Andamento del bio-char prodotto in funzione della temperatura

L'andamento dei gas di pirolisi, rappresentato dall'equazione 4.2, è crescente in funzione della temperatura. Esso varia tra un valore pari a circa il 10% a 300°C fino al 60% circa a 1000°C.

$$Y_{Syngas} = 3.1531 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2.6409 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1.0233 \quad R^2 = 0.6759 \quad (4.2)$$

Dalla distribuzione dei punti, presente in figura 4.6, si può qualitativamente notare un andamento crescente della frazione liquida in funzione della temperatura al di sotto dei 600°C, mentre, al di sopra di tale valore, la frazione di bio-oil assume un andamento decrescente. Questa diminuzione dei tar prodotti in funzione della temperatura, è dovuta alla pirolisi secondaria dei tar e porta alla diminuzione della resa del bio-oil fino a un valore inferiore al 30% al di sopra dei 900°C.

4 Modello Aspen dell'impianto

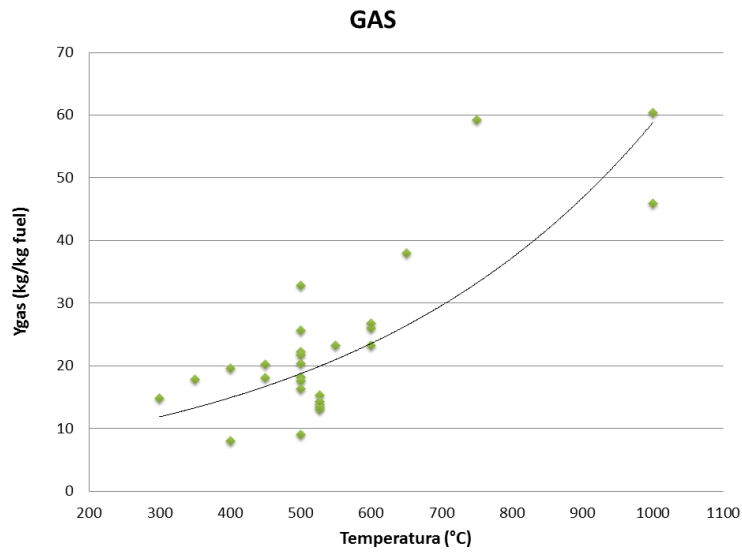


Figura 4.5: Andamento del syngas prodotto in funzione della temperatura

Il cracking secondario dei tar porta in particolare modo alla formazione di CO e H_2 che, infatti, come sarà esposto nel paragrafo 4.2.4, crescono fortemente al di sopra degli $850^\circ C$. Possiamo notare che la curva che interpola l'andamento del bio-olio (eq. 4.4) è quella che presenta l'indice R^2 più basso.

$$Y_{Bio-oil} = -0.0002 \cdot T^2 + 0.2304 \cdot T - 20.488 \quad R^2 = 0.4043 \quad (4.3)$$

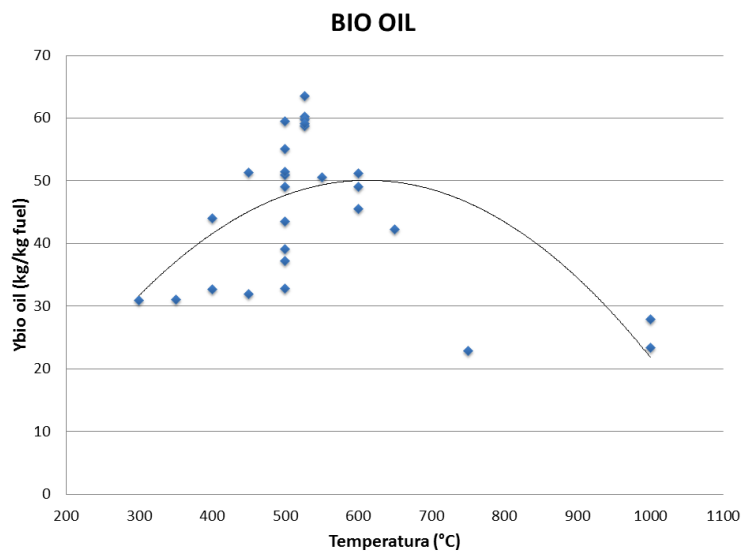


Figura 4.6: Andamento del bio-oil prodotto in funzione della temperatura

Le percentuali dei prodotti di pirolisi sono infine state normalizzate al fine di ottenere una somma uguale al 100%. Il confronto tra i risultati delle regressioni e gli stessi normalizzati è riportato in figura.

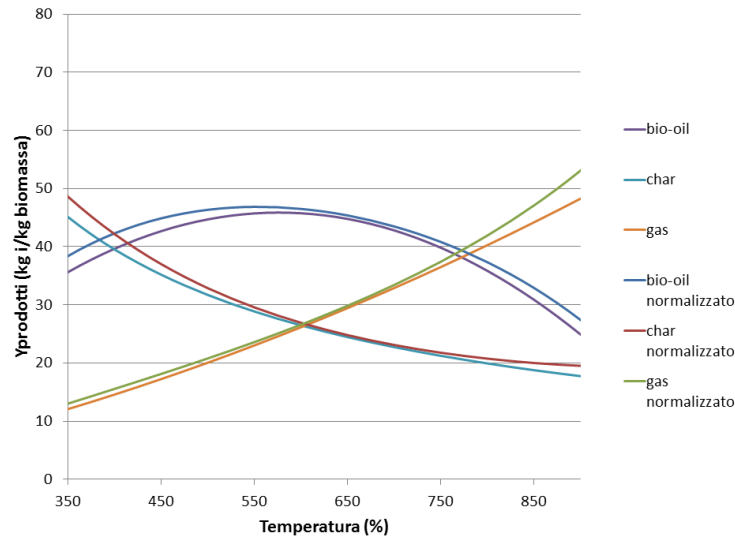


Figura 4.7: Confronto tra i prodotti risultanti dalle regressioni e gli stessi normalizzati.

4.2.2 Composizione del char

Per valutare l'andamento della composizione dei char in funzione della temperatura, è stata fatta un'analisi regressiva dei dati ottenuti dagli articoli analizzati nel capitolo 3. In particolare, i dati a disposizione sono:

- 21 proximate analysis [11, 12, 14, 15, 17, 18];
- 30 ultimate analysis [11, 12, 13, 14, 15, 16, 18].

Proximate analysis Per analizzare la proximate analysis sono stati valutati, su basi secca e ash-free, gli andamenti della materia volatile e del carbonio fisso in funzione della temperatura. Da questa analisi si è verificato che la materia volatile (fig. 4.8) diminuisce al crescere della temperatura e presenta una concentrazione intorno al 45% a 400°C, per poi diminuire drasticamente fino a scomparire oltre i 1000°C. Dall'analisi regressiva si ottiene che la curva che meglio interpola i dati ha la seguente equazione:

$$Y_{MV,Char} = 3 \cdot 10^{10} \cdot T^{-3.42} \quad R^2 = 0.7338$$

4 Modello Aspen dell'impianto

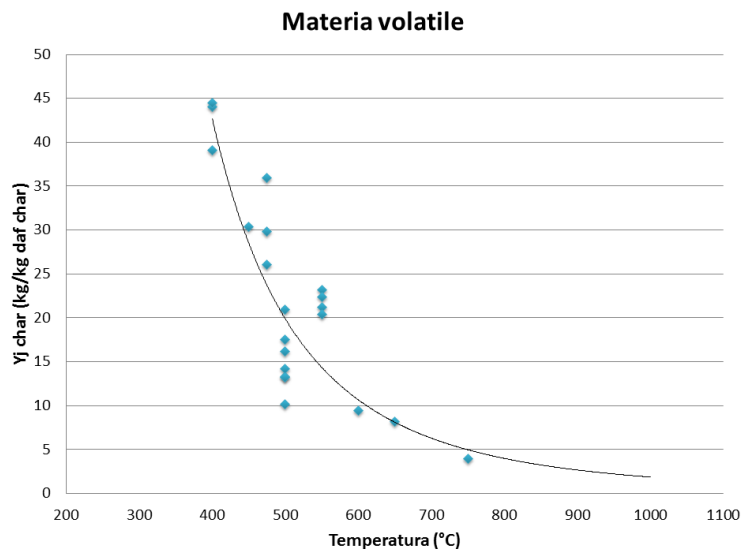


Figura 4.8: Materia volatile in funzione della temperatura

Il carbonio fisso ha un andamento in funzione della temperatura opposto a quello della materia volatile (fig. 4.9), esso rappresenta circa il 60% del bio-char a 40°C e aumenta fino a superare il 90% a 800°C.

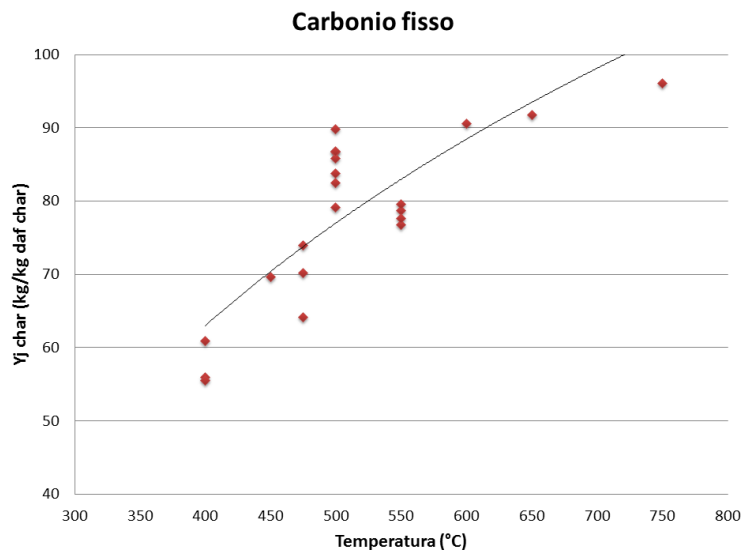


Figura 4.9: Carbonio fisso in funzione della temperatura

Da tale andamento si deduce che il potere calorifico del char aumenta con la temperatura, mentre, come visto nel paragrafo precedente, la quantità prodotta diminuisce. L'equazione che interpola i dati è un'equazione di tipo logaritmico:

$$Y_{CF,Char} = 62.767 \cdot \ln(T) - 313.06 \quad R^2 = 0.6679$$

Infine, nel modello si suppone che la portata di ceneri resti costante nel processo di pirolisi. Dall'equazione:

$$Y_{ash,char} = \frac{Y_{ash,Biomassa}}{m_{ash,Biomassa}} \cdot \frac{m_{ash,Char}}{Y_{Char}} \quad (4.4)$$

Si ottiene dunque:

$$Y_{ash,Char} = \frac{Y_{ash,Biomassa}}{Y_{Char}}$$

Ultimate analysis La composizione elementare del bio-char varia tra quella della biomassa di partenza e quella della grafite, costituita al 100% da carbonio, alla quale si avvicina sempre di più incrementando la temperatura. Risulta quindi evidente che, all'aumentare della temperatura il contenuto di carbonio nel char formatosi cresce rapidamente, mentre le percentuali di idrogeno e ossigeno diminuiscono. I dati relativi alla composizione elementare del bio-char sono presentati nell'immagine 4.10. Tra i 500°C e i 700°C il carbonio contenuto nel bio-char ha una percentuale compresa tra l'80% e il 90%, l'ossigeno è compreso tra il 15% e il 10%, mentre l'idrogeno è sempre inferiore al 5%.

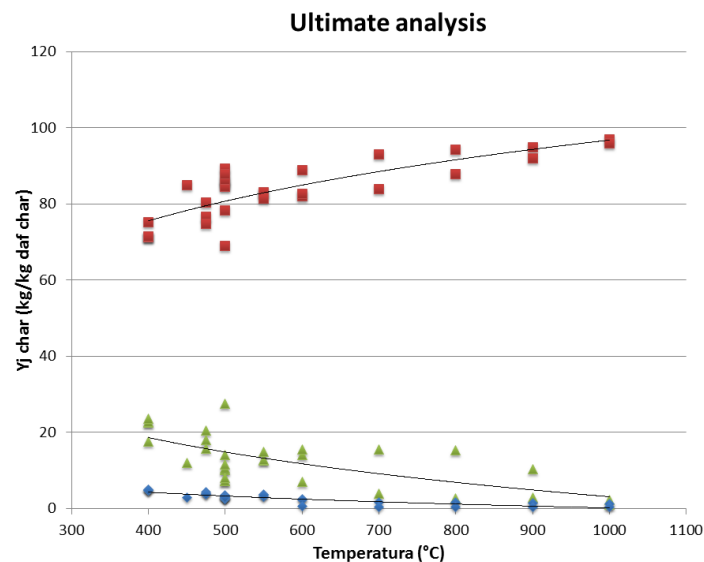


Figura 4.10: Ultimate analysis del bio-char

Le curve interpolanti che permettono di ricavare il contenuto di carbonio, idrogeno e ossigeno presente nel bio-char, in funzione della temperatura sono:

4 Modello Aspen dell'impianto

$$Y_{C,Char} = 25.409 \cdot \ln(T) - 76.893 \quad R^2 = 0.6652$$

$$Y_{H,Char} = -4.011 \cdot \ln(T) + 28.357 \quad R^2 = 0.7628$$

$$Y_{O,Char} = 74.864 \cdot e^{-0.004 \cdot T} \quad R^2 = 0.5909$$

Ciascuno di questi prodotti (C , H , O) è stato normalizzato in modo da ottenere la somma uguale al 100%, il confronto tra le diverse curve è riportato in figura

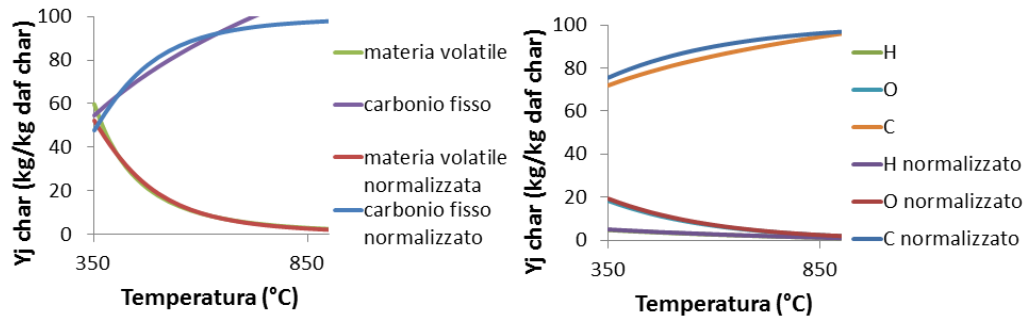


Figura 4.11: Confronto tra i risultati, normalizzati e non, delle regressioni relative alla proximate analisi del char (grafico di sinistra) e delle regressioni relative alla ultimate analisi (grafico di destra).

Per quanto riguarda il contenuto di azoto, zolfo, ed eventualmente cloro, si assume che durante il processo di pirolisi esso rimanga completamente nel bio-char. Si ottiene dunque una percentuale di tali componenti pari a:

$$Y_{N,Char} = \frac{Y_{N,Biomassa}}{Y_{Char}}$$

$$Y_{S,Char} = \frac{Y_{S,Biomassa}}{Y_{Char}}$$

$$Y_{Cl,Char} = \frac{Y_{Cl,Biomassa}}{Y_{Char}}$$

4.2.3 Composizione del bio-oil

In questo paragrafo è presentata l'analisi relativa alla composizione del bio-olio formato dalla pirolisi di biomassa. Negli articoli presentati al capitolo 3, sono

presenti diannove serie di dati relativi alla composizione dei tar [11, 14, 15, 17, 18]. Come visto precedentemente, i prodotti liquidi di pirolisi sono costituiti da un elevatissimo numero di composti, analizzando i dati raccolti, infatti, ne sono stati ricavati 185. Sono state svolte due differenti tipi di analisi. Innanzitutto, tutti i composti chimici ricavati sono stati suddivisi in tar primari, secondari e terziari, secondo la classificazione di Milne *et al.* (paragrafo 3.4). L'andamento delle tre categorie di tar è rappresentato in figura 4.12, ed è concorde con i risultati ricavati da Milne *et al.* [22].

$$Y_{Tar,Primari} = 1.6536 \cdot 10^5 \cdot T^{-1.2375} \quad R^2 = 0.4736$$

$$Y_{Tar,Secondari} = 2.3956 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1.3787 \cdot 10^{-1} \cdot T + 1.8906 \cdot 10 \quad R^2 = 0.5882$$

$$Y_{Tar,Terziari} = 1.1102 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1.0242 \cdot 10^{-1} \cdot T + 2.3605 \cdot 10 \quad R^2 = 0.7173$$

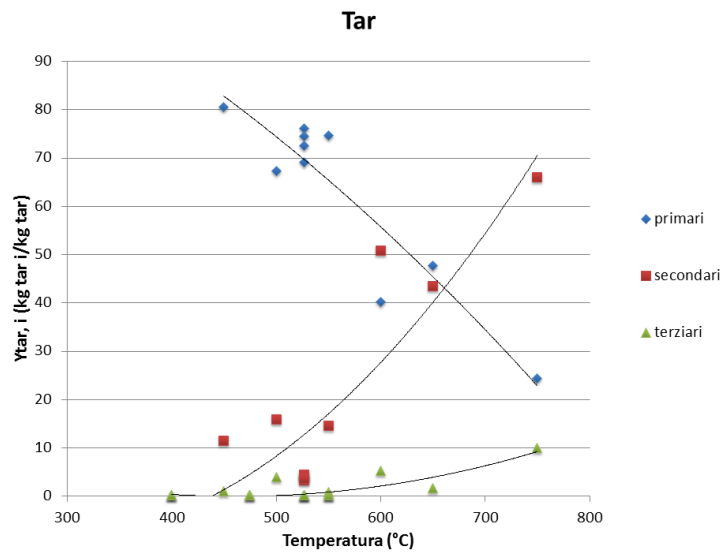


Figura 4.12: Andamento dei tar suddivisi secondo il criterio di Milne *et al.* in funzione della temperatura

Per svolgere un'analisi più dettagliata dei liquidi formati nel processo di pirolisi, è stata fatta un'ulteriore suddivisione dei 185 composti formati, dividendoli in nove categorie in base alla loro struttura chimica:

1. Furani;
2. Aldeidi;

4 Modello Aspen dell'impianto

3. Chetoni;
4. Acidi;
5. Alcoli;
6. Fenoli;
7. Benzeni;
8. Levoglucosano;
9. Poli benzenici.

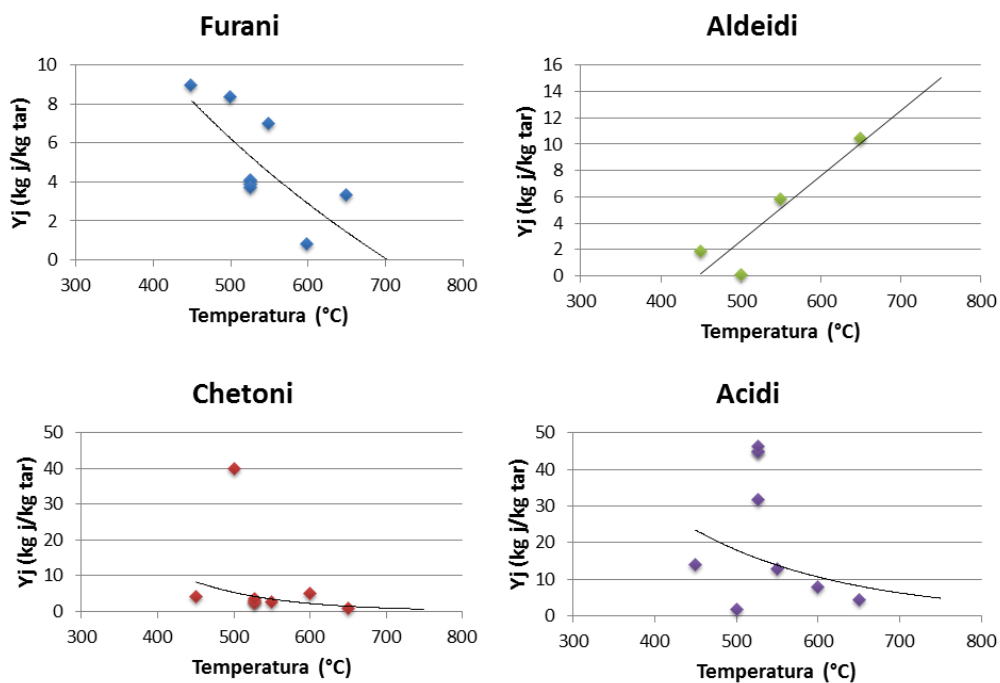


Figura 4.13: Andamento della resa di alcuni gruppi di tar primari in funzione della temperatura

Per ciascuna di queste categorie è stata fatta un'analisi regressiva in funzione della temperatura e le equazioni ottenute sono:

$$Y_{Furani} = -1.8323 \cdot 10 \cdot \ln(T) + 1.2010 \cdot 10^2 \quad R^2 = 0.5234$$

$$Y_{Aldeidi} = 4.9598 \cdot 10^{-2} \cdot T + 2.2114 \cdot 10^2 \quad R^2 = 0.8412$$

4.2 Modello regressivo

$$Y_{Chetoni} = 4.5403 \cdot 10^2 \cdot e^{-8.9066 \cdot 10^{-3} \cdot T} \quad R^2 = 0.5234$$

$$Y_{Acidi} = 2.5456 \cdot 10^2 \cdot e^{-5.3019 \cdot 10^{-3} \cdot T} \quad R^2 = 0.0662$$

$$Y_{Alcoli} = 1.4994 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1.5876 \cdot 10^{-1} \cdot T + 5.0299 \cdot 10^1 \quad R^2 = 0.5613$$

$$Y_{Benzene} = 1.2822 \cdot 10^{-1} \cdot e^{6.8394 \cdot 10^{-3} \cdot T} \quad R^2 = 0.4385$$

$$Y_{Levogluosano} = -1.2256 \cdot 10^{-1} \cdot T + 7.7859 \cdot 10 \quad R^2 = 0.1507$$

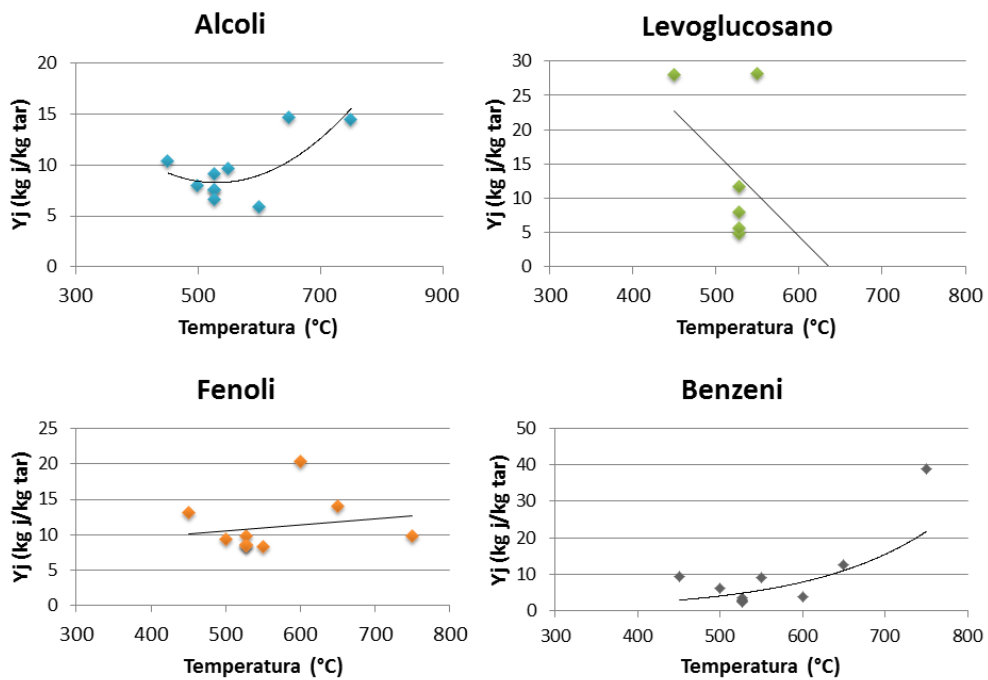


Figura 4.14: Andamento della resa di alcuni gruppi di tar primari in funzione della temperatura

La somma dei singoli tar appartenenti alla categoria dei primari è stata poi normalizzata per ottenere la percentuale totale di tar primari ottenuta. Infine è stata normalizzata la somma globale di tar per ottenere il 100% di carbonio convertito in tar.

4.2.4 Composizione del syngas

Da tutti i campioni estratti dagli articoli di cui al capitolo 3 sono state ricavate 19 composizioni dei gas di pirolisi [11, 14, 15, 16, 17, 18]. Da queste sono state valutate le concentrazioni dei composti e le rese. Possiamo notare che, al di sotto dei 450°C, l'anidride carbonica rappresenta circa i 2/3 del gas totale e la restante parte consiste per lo più in *CO*. Di seguito sono riportate le equazioni relative alle concentrazioni dei gas risultanti dall'interpolazione dei dati.

$$[CO] = 5.1543 \cdot 10^{-2} \cdot T + 7.4094 \quad R^2 = 0.5978$$

$$[CO_2] = 4.7869 \cdot 10^4 \cdot T^{-1.1017} \quad R^2 = 0.0516$$

$$[CH_4] = 1.8797 \cdot 10^{-5} \cdot T^{2.0236} \quad R^2 = 0.6934$$

$$[H_2] = 7.5645 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.5121 \quad R^2 = 0.9060$$

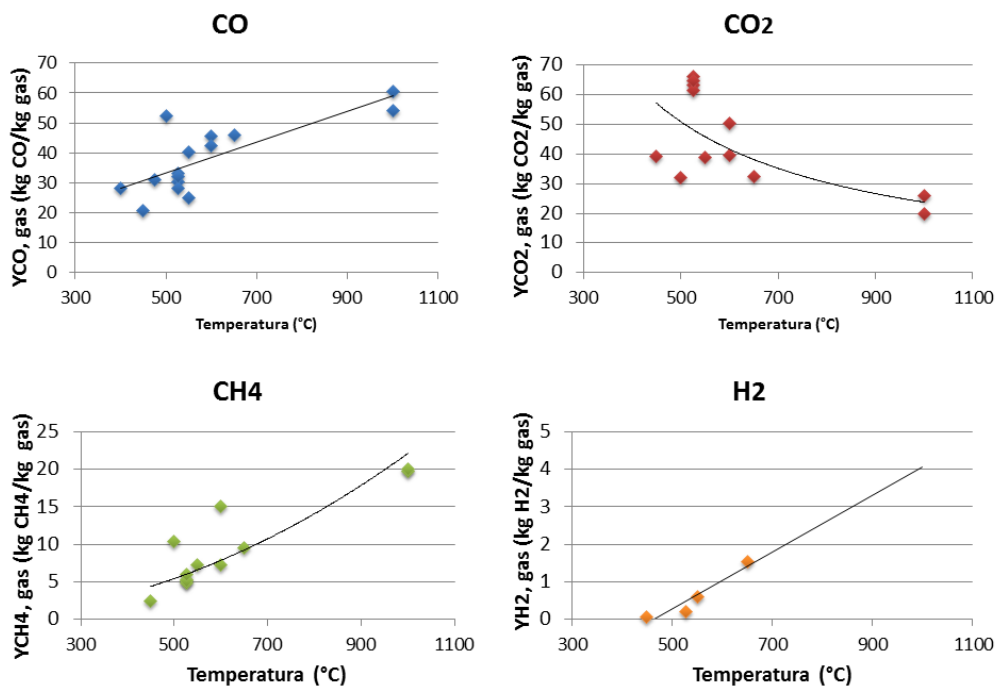


Figura 4.15: Andamento della concentrazione dei gas in funzione della temperatura

Le concentrazioni dei gas in funzione della temperatura di pirolisi sono rappresentate in figura 4.15. I gas di pirolisi espressi su base massica sono prevalentemente composti da CO e CO_2 , con basse quantità di C_xH_y e H_2 . Al di sotto dei $450^\circ C$, dove l'attività delle reazioni secondarie dei volatili è trascurabile, la maggior parte dei gas permanenti risulta direttamente dalla degradazione delle strutture chimiche della biomassa solida. In questo range di temperature la letteratura descrive una scarsa correlazione tra la temperatura e i prodotti gassosi. Le principali specie gassose prodotte dalla decomposizione primaria sono CO e CO_2 , mentre il CH_4 sembra essere comunque prodotto in piccola quantità. Questo è in accordo con la letteratura specifica, che mostra come durante le fasi iniziali della pirolisi primaria la produzione di CO_2 , CO e CH_4 sia ben correlata con la perdita di massa da parte del combustibile [6]. Il trend osservato per la resa dell'idrogeno in funzione della temperatura indica che la sua produzione durante la pirolisi primaria è molto scarsa. Quando la temperatura supera i $450^\circ C$ la resa dei gas diventa fortemente dipendente dalla temperatura (fig. 4.16). La resa della CO passa da un valore inferiore al 5% a $450^\circ C$ a valori superiori al 25% al di sopra degli $850^\circ C$.

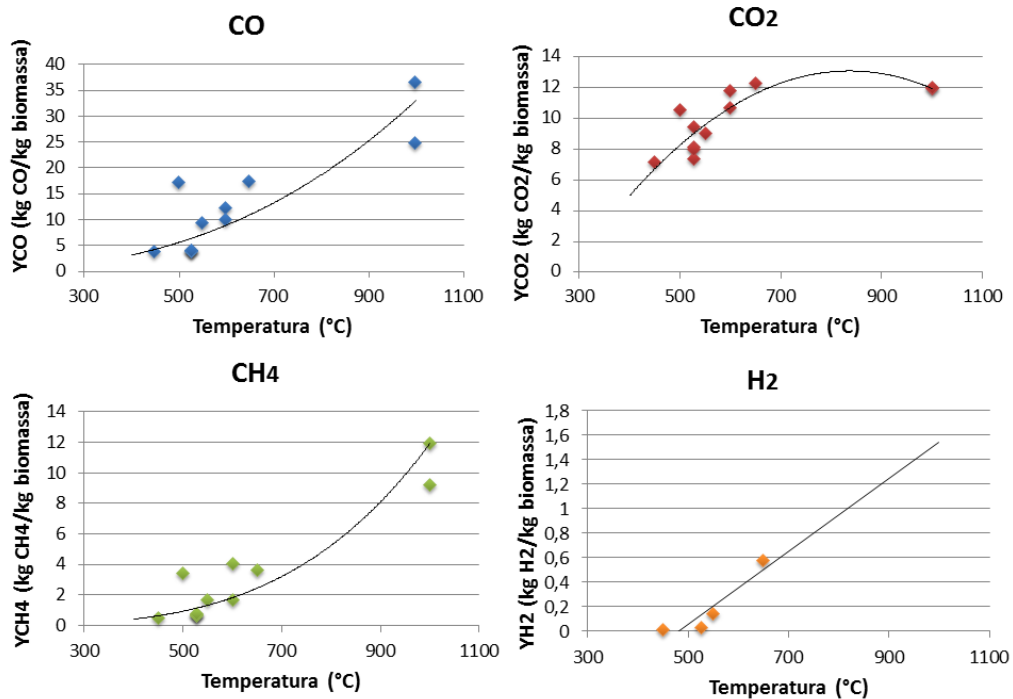


Figura 4.16: Andamento della resa dei gas in funzione della temperatura

Le equazioni che interpolano i dati relativi alle rese dei prodotti gassosi sono:

$$Y_{CO} = 6.6477 \cdot 10^{-7} \cdot T^{2.5658} \quad R^2 = 0.6377$$

4 Modello Aspen dell'impianto

$$T_{CO_2} = -4.2519 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 7.1128 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1.6654 \cdot 10 \quad R^2 = 0.7035$$

$$Y_{CH_4} = 1.0640 \cdot 10^{-10} \cdot T^{3.6833} \quad R^2 = 0.7209$$

$$Y_{H_2} = 2.9566 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.4181 \quad R^2 = 0.8442$$

In figura 4.17, sono rappresentate la resa degli idrocarburi C_xH_y in funzione della temperatura (grafico di sinistra) e la resa degli idrocarburi ($C_xH_y + CH_4$) in funzione della resa di CH_4 (grafico di destra). Dal primo grafico possiamo notare un andamento in funzione della temperatura simile a quello del CH_4 , ciò è confermato dal secondo grafico dove possiamo notare un andamento lineare del rapporto tra gli idrocarburi più pesanti del metano e il metano stesso. Ciò indica che esiste il medesimo meccanismo di formazione tra il CH_4 e gli idrocarburi C_xH_y . Le curve che interpolano i dati rappresentati sono date dalle seguenti relazioni:

$$Y_{C_xH_y} = 2.0136 \cdot 10^{-14} \cdot T^{4.8121} \quad R^2 = 0.1447$$

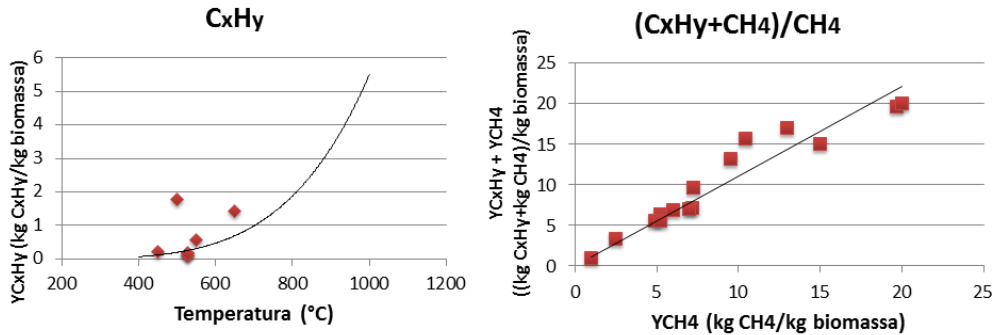


Figura 4.17: Resa di C_xH_y in funzione della temperatura e resa di C_xH_y in funzione della resa di CH_4

Le regressioni relative ai gas sono infine state normalizzate in modo che la somma della resa di ciascuno fosse uguale alla resa totale dei gas pirolisi. In figura 4.18 è riportato in confronto tra la resa di ciascun gas ricavata dalle equazioni e la resa normalizzata.

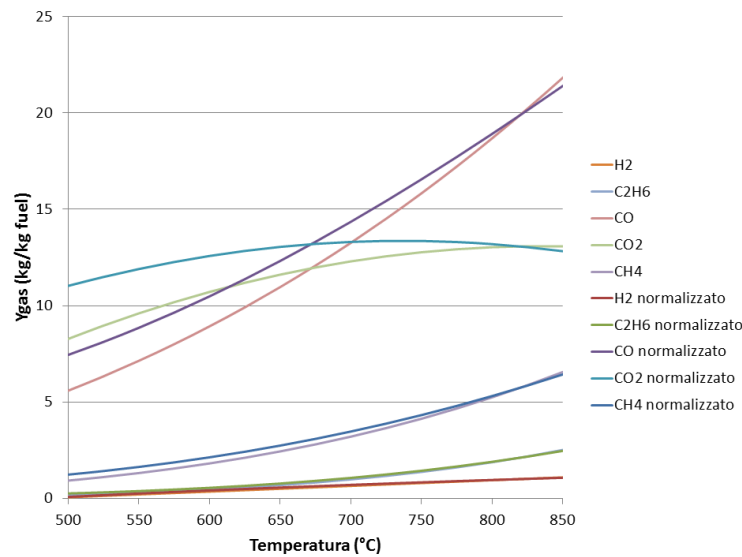


Figura 4.18: Confronto tra i risultati, normalizzati e non, delle regressioni relative alla resa dei gas

4.2.5 Validazione

In questo modello sono stati analizzati più di 30 campioni di prodotti risultanti da processi di pirolisi eseguiti con differenti reattori e a differenti temperature. Sono stati raccolti e organizzati i dati relativi ai prodotti di pirolisi (char, tar e gas) e alla loro composizione e inoltre sono state analizzate le condizioni in cui è avvenuto il processo. I dati raccolti sono stati utilizzati per creare un modello empirico per la previsione dei prodotti di pirolisi in funzione della temperatura. I risultati ottenuti sono concordi con i *trend* previsti dalla letteratura. La previsione delle categorie di tar prodotti è quella che mostra la maggior incertezza. L'effetto dei parametri operativi oltre la temperatura (tempo di residenza, velocità di riscaldamento, dimensione delle particelle, ecc.) non è considerato nel modello, sia per l'enorme difficoltà nel ricavare dei dati chiari a riguardo, sia per la complessità che assumerebbe il modello considerando tutte le possibili variabili. Ovviamente, non considerare tali parametri comporta un margine di errore all'interno dei risultati. Nel lavoro originale di Neves *et al.* [6] nel quale è stata condotta un'analisi regressiva simile, volta a costruire un modello empirico di previsione dei prodotti di pirolisi. È stato possibile confrontare le equazioni che prevedono la composizione del char (fig. 4.19) indicate nel lavoro con quelle ricavate in questo modello, mentre i risultati relativi ai prodotti di pirolisi e alla composizione dei gas sono stati confrontati solo graficamente osservando l'andamento. Da tale confronto emerge che i risultati ottenuti sono concordi.

4 Modello Aspen dell'impianto

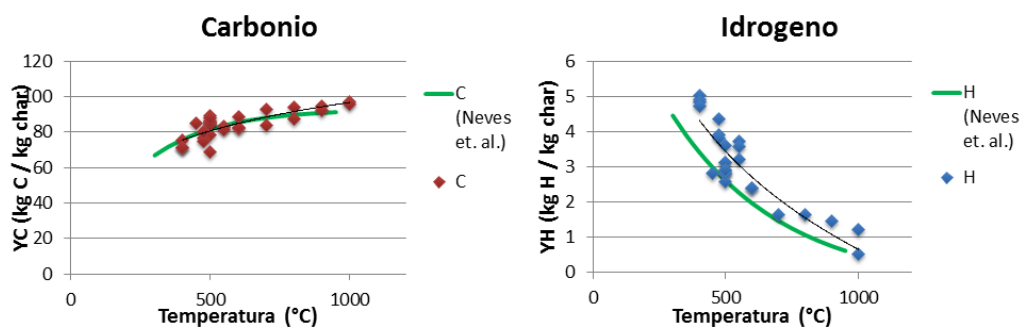


Figura 4.19: Confronto tra la composizione del char ottenuta e la composizione del char di Neves *et al.*

4.3 Modello in Aspen Plus

Aspen Plus è un software sviluppato dalla AspenTech, azienda nata da un progetto del Massachusetts Institute of Technology e del Dipartimento di Energia Statiunitense. Aspen significa *Advanced System for Process Engineering* e tramite Aspen Plus, infatti, è possibile simulare un intero processo industriale, integrando processi chimici e fisici, in maniera molto dettagliata. Per le sue capacità di simulare le condizioni operative in impianti del settore della petrolchimica e in generale della chimica, risulta idoneo a simulare processi di gassificazione, di trattamento del syngas prodotto e di raffinazione e produzione di combustibili liquidi. La modellizzazione di un impianto avviene tramite l'utilizzo di reattori (*block*), atti a simulare i vari processi che possono avvenire; i vari reattori sono collegati tra loro da flussi di materia o flussi di energia (*stream*). Aspen Plus ha un enorme database dei composti chimici e delle loro proprietà, inoltre, offre la possibilità di definire componenti non convenzionali (*non conventional components*), quali possono essere ad esempio legno e carbone, tramite le loro ultimate e proximate analysis, caratteristica che lo rende molto adatto a simulare un processo di gassificazione. Infine è possibile incorporare calcolatori (*calculator*), tramite l'integrazione del codice Fortran, e ricerche obiettivo (*design specifications*). Il programma utilizza un metodo di risoluzione iterativo, calcolando le proprietà dello stream in uscita da un reattore, blocco dopo blocco, fino a convergenza. Nell'immagine 4.20 è presentato uno schema riassuntivo dei diversi tipi di blocchi utilizzati in questo modello.

Reattore	Funzione
RYield	Viene impiegato per simulare un reattore in cui si specifichi la resa di ciascun componente ma non sono note né la stechiometria né la cinetica di reazione.
RStoic	Si impiega quando si conosce la stechiometria delle reazioni ma non la cinetica. È possibile eseguire una combustione senza specificare le reazioni.
RGibbs	È utilizzato per simulare reattori in cui si raggiungano le condizioni di equilibrio, applica il principio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. È possibile specificare le reazioni e utilizzare delle temperature di approach per l'equilibrio di ciascuna.
Ssplit	Si usa per dividere il flusso di materia o energia in più frazioni specificate, i flussi risultanti hanno la medesima composizione e le medesime proprietà del flusso entrante.
Mixer	Si impiega per combinare più flussi di materia o energia
Sep	Separa il flusso entrante in due o più flussi la cui composizione va specificata.
Compr	Simula un compressore.
Heater	Calcola scambiatori di calore in cui sia nota la temperatura a cui si vuole portare il fluido di processo.
Flash2	Viene utilizzato per eseguire calcoli relativi ad equilibri liquido-vapore per ottenere portate e composizioni di ciascuno.

Figura 4.20: Descrizione dei blocchi e dei reattori utilizzati nel modello

4.3.1 Metodologia

Il modello sviluppato per simulare questo impianto di gassificazione è basato sulle seguenti assunzioni:

- La resa di bio-oil, bio-char e gas formati dalla pirolisi è stabilita dal modello di cui al paragrafo 4.2;
- I reattori sono isotermi e operano in condizioni stazionarie;
- Non viene considerato il dimensionamento dei componenti e sono tutti ipotizzati *on design*;
- Tutto l'impianto opera a pressione atmosferica;
- Tutto lo zolfo è convertito in H_2S ;
- Tutto il cloro è convertito in HCl ;
- Le ceneri sono considerate inerti e non partecipano alle reazioni chimiche.

Come metodo per il calcolo delle proprietà sono state scelte le equazioni di stato di Peng-Robinson con le modifiche di Boston-Mathias. Questo metodo per il calcolo delle proprietà termodinamiche è consigliato per applicazioni di gas di lavorazione, di raffinazione, di petrolchimica e, più in generale, per miscele con composti non polari o lievemente polari.

4 Modello Aspen dell'impianto

Parte del modello di gassificazione di questo studio è basata sul metodo di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs (G^t), che è una funzione della temperatura, della pressione e del numero di moli di una specie $i(n_i)$, data da:

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (4.5)$$

In un sistema in equilibrio termodinamico l'energia libera di Gibbs totale è definita come:

$$G^t = \sum n_i \mu_i \quad (4.6)$$

Dove μ_i è il potenziale chimico della specie i , calcolato come

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^0) \quad (4.7)$$

\hat{f}_i , G_i^o e f_i^0 sono rispettivamente la fugacità delle specie i nella miscela di gas, l'energia libera di Gibbs standard e la fugacità standard della specie i . Per un gas ideale in condizioni standard abbiamo che $f_i^0 = P^0$, di conseguenza l'equazione del potenziale diventa:

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln(\hat{f}_i / P^0) \quad (4.8)$$

G_i^o è uguale a zero per ciascun elemento chimico in condizioni standard e $G_i^o = \Delta G_{f_i}^0$ per ciascun componente, dove $\Delta G_{f_i}^0$ è l'energia libera di Gibbs di formazione di una specie i a 1 atmosfera. Per le reazioni in fase gas abbiamo che $\hat{f}_i = y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P$, di conseguenza otteniamo:

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln(y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P / P^0) \quad (4.9)$$

Se tutti i gas sono considerati gas ideali a pressione atmosferica, sostituendo l'equazione 4.9 nell'equazione 4.6 si ha:

$$G^t = \sum n_i \Delta G_{f_i}^0 + \sum RT \ln(y_i)$$

Per trovare il valore di n_i che minimizza la funzione G^t si deve introdurre una funzione lagrangiana:

$$\sum n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, \dots, \omega)$$

Dove a_{ik} e A_k sono rispettivamente il numero di atomi dell'elemento k in ciascuna molecola della specie i , e il numero totale di atomi dell'elemento k nel sistema, mentre ω è il numero totale di elementi che compare nel sistema. A questo punto si introducono i moltiplicatori di Lagrange (λ_k) moltiplicando ciascuna equazione del bilancio.

$$\lambda_k (\sum n_i a_{ik} - A_k) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, \omega)$$

La sommatoria di tutte le equazioni del bilancio dà:

$$\sum \lambda_k (\sum n_i a_{ik} - A_k) = 0 \quad (4.10)$$

Quando l'equazione 4.10 è sommata alla funzione G^t , otteniamo la lagrangiana L , espressa come:

$$L = G^t + \sum \lambda_k (\sum n_i a_{ik} - A_k)$$

La minimizzazione di L avviene quando le sue derivate parziali sono uguali a zero, a quel punto il sistema ha raggiunto uno stato di equilibrio:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{T,P,i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N, \quad i \neq j)$$

4.3.2 Componenti e proprietà

La biomassa entrante nell'impianto, il char formatosi nel processo di pirolisi e le ceneri sono stati specificati come *non conventional component* e sono state inserite ultimate analysis, proximate analysis e sulf-analysis. Sono stati inoltre specificati i modelli HCOALGEN e DCOALIGT, tramite i quali è possibile valutare l'entalpia di formazione, la capacità termica, e la densità a partire dalla ultimate e dalla proximate analysis. Dal processo di pirolisi si formano:

- gas: CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , tutti definiti come *conventional component*;
- char: definito come *non conventional component*;
- tar: per ciascun gruppo di tar di cui al paragrafo 4.2.3 è stato scelto un composto chimico rappresentativo. In particolare sono stati scelti:
 - Furani: 3-Furaldeide $C_5H_4O_2$
 - Aldeidi: Glico-Aldeide $C_2H_4O_2$
 - Chetoni: Cycloesanone $C_6H_{10}O$
 - Acidi: Acido acetico $C_2H_4O_2$
 - Alcoli: Acetolo $C_3H_6O_2$
 - Fenoli: Fenolo C_6H_6O
 - Benzeni: Benzene C_6H_6
 - Levoglucosano: Levoglucosano $C_6H_{10}O_5$
 - Poli benzenici: Naftalene $C_{10}H_8$

L'aria di combustione è stata definita come una miscela di ossigeno e azoto (frazione molare rispettivamente di 0.21 e 0.79); tutti i componenti entrano nell'impianto a pressione e temperatura ambiente (1 bar, 25°C). In figura 4.21 è riportato lo schema completo del modello in Aspen Plus dell'impianto di gassificazione e pirolisi, in cui sono state evidenziate le diverse sezioni.

4 Modello Aspen dell'impianto

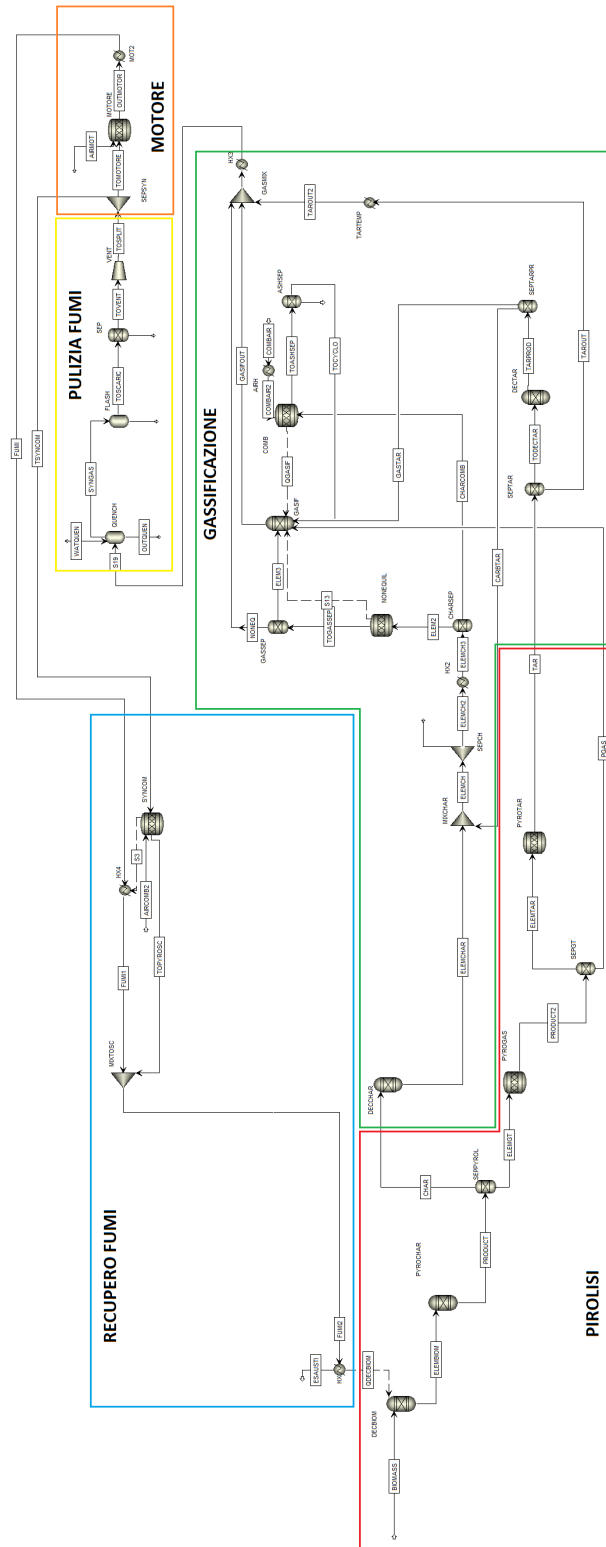


Figura 4.21: Schema completo del modello in Aspen Plus

4.3.3 Pirolisi

Il processo di pirolisi è stato modellizzato separando la zona di formazione del tar, del char e del gas; in figura 4.22 è rappresentata la sezione di pirolisi del modello sviluppato in Aspen Plus. La temperatura dei reattori è implementata tramite un *calculator block* apposito, e tutti i reattori di questa sezione, ad esclusione del DECBIOM, sono alla medesima temperatura, uguale alla temperatura di pirolisi. Tale temperatura è stata usata come variabile nell'analisi di sensitività presentata nel capitolo 5.

Il primo reattore che la biomassa incontra è il DECBIOM, questo reattore è un RYield il cui scopo è convertire la biomassa entrante, definita come *non conventional component*, in un *conventional component*; la temperatura del reattore è uguale alla temperatura ambiente. In uscita dal reattore si hanno quindi i singoli elementi contenuti nella biomassa, definiti come *conventional component*, ovvero C , H_2 , N_2 , S , Cl_2 , O_2 , H_2O (mixed), e si ha inoltre l'*Ash*, definito come *non conventional component*. Anche alle ceneri, quindi, devono essere attribuite proximate e ultimate analysis. La resa di ciascun elemento uscente dal reattore DECBIOM è stabilita attraverso un *calculator block*.

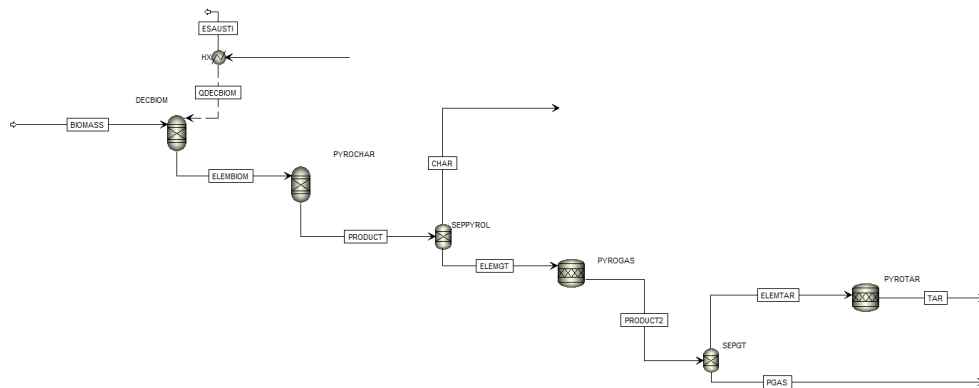


Figura 4.22: Modello in Aspen Plus della sezione di pirolisi

Lo *stream* ELEMBIOM, composto dagli elementi della biomassa, entra successivamente nel blocco PYROCHAR, dove si forma il char di pirolisi. Nel blocco vengono specificate ultimate, proximate analysis e sulf-analysis del char, stabilite tramite il modello di regressione presentato precedentemente, così come la quantità. Gli elementi restanti sono calcolati per differenza tramite un *calculator block*. Successivamente il char e gli elementi sono separati dal blocco SEPPYROL nello *stream* CHAR e nello *stream* ELEMGT. Il flusso ELEMGT entra successivamente nel blocco PYROGAS: tale reattore è un RStoic nel quale vengono specificate le

4 Modello Aspen dell'impianto

reazioni di formazione di CO , CO_2 , CH_4 e C_2H_6 ; la resa di ciascun gas è data dalle relazioni empiriche esposte nel paragrafo 4.2.4. Il successivo separatore, SEPGT, separa i gas formati dal processo di pirolisi dagli elementi restati; questi elementi, che troviamo nello stream ELEMSTAR, formano nel blocco PYROTAR il bio-oil. Anche questo è modellizzato tramite un reattore RStoic nel quale vengono specificate le reazioni di formazione dei tar citati al paragrafo 4.3.3, ciascuna reazione forma la percentuale di tar indicata dell'analisi regressiva spiegata nel paragrafo 4.2.3. Nel modello regressivo la somma dei singoli componenti è stata normalizzata in modo da ottenere il 100% di tar, nel modello Aspen ciascuna di queste percentuali viene riportata al carbonio rimasto in seguito alla formazione di char e gas. Tutti i reattori della sezione di pirolisi necessitano di un apporto termico che nel modello viene concentrato nel blocco DECBIOM. Il calore necessario a sostenere il processo viene fornito dal raffreddamento dei gas combusti uscenti dal motore, alimentati alla camicia che circonda la coclea; come verrà approfondito nel paragrafo 4.3.5. Nel reattore DECBIOM sono inoltre concentrate le perdite termiche della sezione di pirolisi, valutate come:

$$Q_{Persopirolisi} = 0.02 \cdot m_{Biomassa} \cdot PCI_{Biomassa, tal quale}$$

I tre prodotti uscenti dalla sezione di pirolisi, char, gas e tar, si dirigono successivamente alla sezione di gassificazione.

4.3.4 Gassificazione

In figura 4.23 è rappresentata la sezione di gassificazione del modello in Aspen plus. In questa sezione entrano tre flussi, ovvero CHAR, TAR e PGAS che contengono rispettivamente il char, il bio-oil e il gas di pirolisi. Lo stream CHAR, definito come un *non conventional component*, entra nell'unità DECCHAR dove viene decomposto in elementi tramite un *calculator block* che calcola le rese di ciascuno di essi. Tali elementi sono contenuti nello stream ELEMCHAR e sono C (solido), H_2 , N_2 , S , Cl_2 , O_2 e ceneri. Nel blocco SEPCH viene separata una parte dello stream ELEMCHAR considerata persa nel processo di gassificazione, tale frazione è calcolata tramite un *calculator block*, dove si suppone che la portata di char persa sia pari allo 0.5% della portata entrante nell'impianto. Successivamente lo stream ELEMCH2, che contiene la parte di char che verrà gassificata, è preriscaldato nell'HX2. L'aumento di temperatura del char avviene grazie allo scambio termico con i fumi uscenti dal gassificatore; il raffreddamento dei fumi avviene nel blocco HX3. Lo stream ELEMCH3 è mandato a un separatore che lo divide in due flussi: il flusso CHARCOMB, diretto al combustore, che contiene tutto l'ash e parte del carbonio, e il flusso ELEM2, diretto al gassificatore, che contiene tutti gli altri elementi. La frazione di char diretta al combustore è calcolata tramite una *Design Specification*, la quale stabilisce la percentuale di char necessaria al combustore in modo da mantenere il gassificatore alla temperatura di gassificazione stabilita. Tutto il calore prodotto dalla combustione è infatti inviato al blocco di gassifica-

zione. La separazione della zona di combustione e della zona di gassificazione è una scelta fatta per costruire il modello, tuttavia nell'impianto questi due processi avvengono contemporaneamente e nello stesso reattore, per questo motivo tutto il calore di combustione così come i fumi di combustione sono inviati alla sezione di gassificazione.

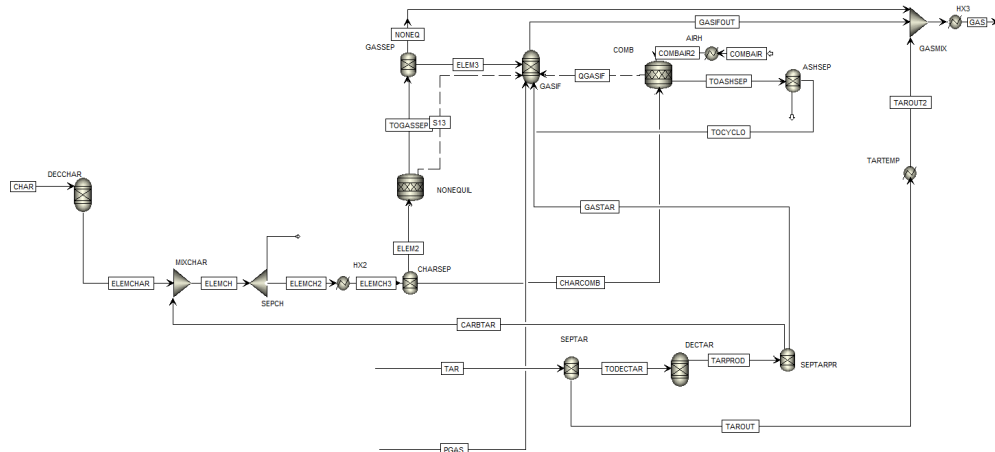
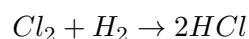
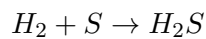


Figura 4.23: Modello in Aspen Plus della sezione di gassificazione

La combustione avviene nell'unità COMB, nella quale entra un flusso di aria, COMBAIR, preriscaldato fino alla temperatura di 450°C tramite un passaggio all'interno di una camicia posta intorno al gassificatore. La quantità di aria entrante è stabilita usando un *calculator block*. Le reazioni all'interno del combustore non sono specificate bensì è stata utilizzata l'opzione *generate combustion reactions*, tramite la quale Aspen seleziona automaticamente le reazioni di combustione da utilizzare. La temperatura di combustione è posta a 900°C . Lo stream TOASHSEP, in uscita dal combustore, contiene esclusivamente CO_2 , O_2 , N_2 , e ceneri, ed entra nel blocco ASHSEP nel quale sono rimosse tutte le ceneri. Infine i gas combusti, nel flusso TOCYCLO sono inviati al gassificatore.

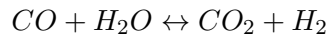
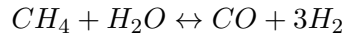
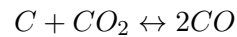
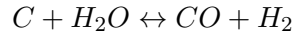
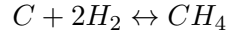
Il flusso ELEM2 è diretto al reattore NONEQUIL, che è un blocco di tipo RStoic. In questo reattore avviene la completa conversione di S e Cl_2 rispettivamente in, H_2S , HCl , tramite le seguenti reazioni:



Nel blocco successivo, denominato GASSEP, sono rimossi N_2 , H_2S , HCl , che saranno poi riuniti al flusso di gas prodotti. Nello stream ELEM3 sono invece

4 Modello Aspen dell'impianto

mandati tutti i prodotti della biomassa da gassificare, ovvero l'idrogeno, l'ossigeno, l'acqua e parte del carbonio. Il blocco GASIF, dove avviene l'effettiva gassificazione della biomassa, è un RGibbs nel quale sono specificate le seguenti reazioni:



Le prime tre reazioni sono state specificate senza alcuna temperatura di approach, l'equilibrio chimico è quindi calcolato alla temperatura del reattore e la composizione in uscita è la composizione di equilibrio. Le reazioni di metanazione e di *water gas shift* hanno invece una temperatura di *approach* specificata, pari rispettivamente a $-265^\circ C$ e $-90^\circ C$. Queste temperature hanno lo scopo di modificare l'equilibrio chimico del syngas uscente, così da ottenere una composizione più realistica. Le due temperature di approach sono state mantenute uguali a quelle utilizzate nel modello descritto nel paragrafo 3.3.1 e sono state validate successivamente (paragrafo 4.3.7). Infine il GASMIX, un semplice *mixer*, unisce il syngas ai gas precedentemente separati, N_2 , H_2S , HCl .

I gas uscenti dalla sezione di pirolisi sono inviati al reattore di gassificazione, i tar, invece, subiscono separatamente una decomposizione. Lo *stream* TAR è innanzitutto diretto a un separatore, il quale ne divide una parte che by-passa il reattore DECTAR e viene riunita al syngas in modo da simulare meglio quanto riportato in letteratura. Il bio-olio restante è inviato al blocco DECTAR: tale reattore è un RGibbs impostato all'equilibrio, e da esso escono gas e una piccolissima frazione di carbonio solido. Il carbonio solido viene separato dai gas e unito alla frazione di char. Infine anche i gas derivati dalla decomposizione del bio-olio vengono inviati al reattore di gassificazione. Tutto il processo di gassificazione è sostenuto termicamente dalla combustione del char, che avviene nel reattore COMB. E' inoltre presente un flusso di calore uscente che rappresenta le perdite termiche della sezione di gassificazione, calcolate come:

$$Q_{Perso\ gassificazione} = 0.03 \cdot m_{Biomassa} \cdot PCI_{Biomassa}, \text{ tal quale}$$

4.3.5 Pulizia dei fumi e sezione di recupero

In figura 4.24 è rappresentata la sezione di pulizia dei fumi, lo stream S19 rappresenta il syngas uscente dal gassificatore già in parte raffreddato. Successivamente tale flusso subisce un *quench*: la portata di acqua entrante nel blocco è stabilita attraverso una *design specification* in modo da portare il syngas a 150°C. Successivamente il syngas subisce un flash che lo porta a 50°C e viene separato dall'acqua. Nel blocco FLASH è implementata una perdita di carico di un bar, mentre il blocco VENT serve ad aumentare la pressione riportandola ad 1 bar. In questo modo è calcolata la potenza necessaria per movimentare il syngas.

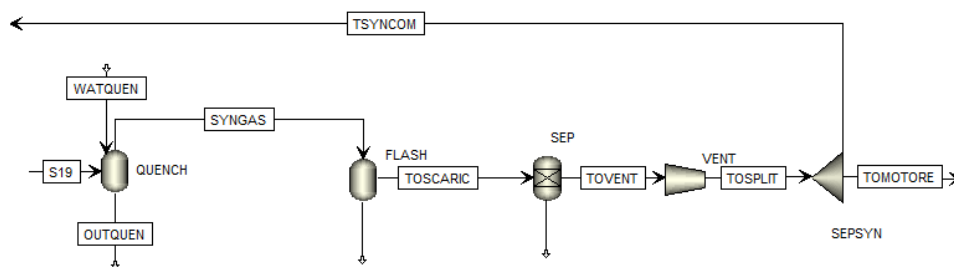


Figura 4.24: Modello in Aspen Plus della sezione di pulizia dei fumi

Il motore è simulato mediante un reattore RStoic nel quale è stata selezionata l'opzione *generate combustion reactions*. L'aria di combustione è stechiometrica ed è stata calcolata mediante un *calculator block*, mentre la temperatura di combustione è fissata a 900°C. I gas combustibili sono successivamente raffreddati nel blocco MOT2 fino alla temperatura di 450°C.

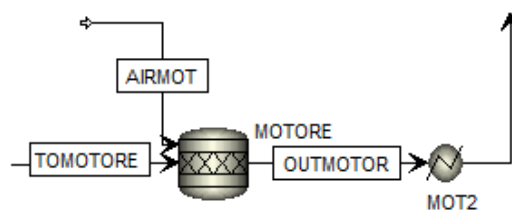


Figura 4.25: Modello in Aspen Plus del motore

Infine i gas combustibili, *stream* FUMI, sono inviati al blocco HX (paragrafo 4.3.3) dove si raffreddano scambiando calore con la sezione di pirolisi per mantenerla alla temperatura stabilita. Tuttavia i fumi potrebbero non essere sufficienti a mantenere in temperatura la sezione di pirolisi, in tal caso il blocco SEPSYN

4 Modello Aspen dell'impianto

separa una parte del syngas prodotto che viene combusto con aria stechiometrica nel blocco SYNCOM riscaldando i fumi nel blocco HX4 e, successivamente si unisce ai fumi uscenti dal motore. La frazione di syngas separata è stabilita tramite una *design specification* in modo da mantenere i gas esausti, *stream* ESAUSTI, ad una temperatura stabilita.

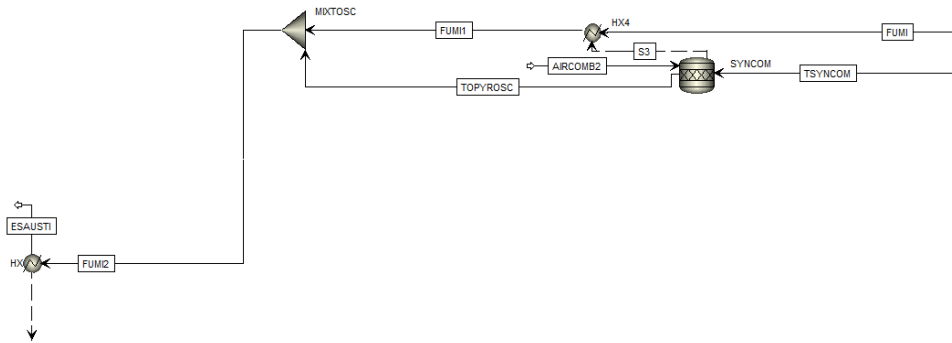


Figura 4.26: Modello in Aspen plus del recupero termico

4.3.6 Calcolo del potere calorifico della biomassa

Per calcolare il potere calorifico della biomassa utilizzata è stato costruito un semplice modello in Aspen Plus costituito da un blocco RYield e un RStoic. La biomassa entrante è stata definita come non conventional component e il blocco DECBIOM, attraverso l'uso di un calculator, scompone la biomassa in elementi, ovvero C , H_2 , N_2 , S , Cl_2 , O_2 , H_2O e ceneri. Tali elementi entrano successivamente nel reattore SYNCOM dove subiscono una combustione con aria stechiometrica. Il potere calorifico di combustibile risulta dalla differenza tra il calore generato dalla combustione e il calore necessario a decomporre la biomassa diviso per la portata entrante.

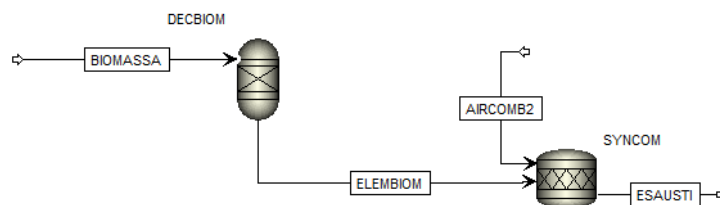


Figura 4.27: Modello per il calcolo del potere calorifico

4.3.7 Validazione del modello

In questo paragrafo si procede ad un confronto tra i risultati riportati sulla pubblicazione presa come riferimento e i risultati ottenuti attraverso questo modello. La validazione del modello è stata effettuata attraverso il confronto con l'impianto denominato Viking, sviluppato alla Technical University of Denmark. Tale impianto è stato scelto in quanto presenta caratteristiche simili a quello modellizzato in questo lavoro; in particolare, come si può notare in figura 4.28, anche questo impianto è costituito da due reattori separati per la gassificazione e per la pirolisi. La biomassa utilizzata è cippato di legna, con una umidità superiore al 45%, così da non dover immettere vapore. L'impianto da 75 kW ha un rendimento elettrico di circa il 25% mentre il motore ha un rendimento del 28%; le temperature a cui opera l'impianto sono riportate in figura. Dal rapporto tra rendimento elettrico (da potenza termica della biomassa a potenza elettrica) e rendimento del motore (da potenza termica syngas a potenza elettrica) è stato valutato che la cold gas efficiency dell'impianto Viking è pari all'89%.

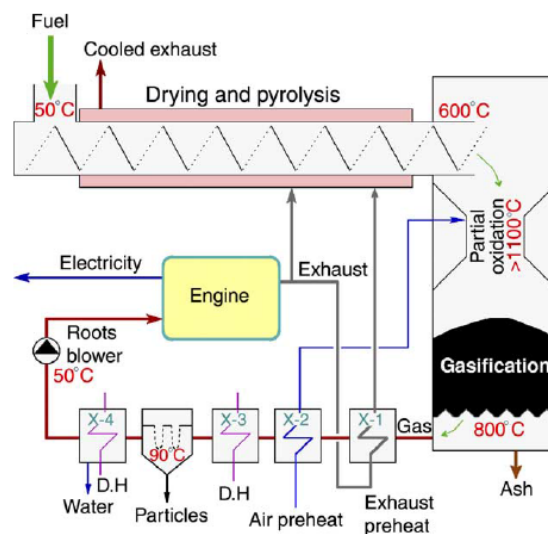


Figura 4.28: Schema dell'impianto Viking

Per validare il modello è stata per prima cosa utilizzato il modello regressivo di previsione dei prodotti di pirolisi alla temperatura data, successivamente nel modello Aspen sono state implementate le stesse temperature riportate nell'articolo ed è stata utilizzata la composizione di un cippato di legna con un'umidità pari al 50%; dalla simulazione è stata ottenuta una composizione del syngas prodotto molto simile a quella ottenuta sperimentalmente nell'impianto Viking. Il confronto tra i due gas è riportato in tabella 4.1.

4 Modello Aspen dell'impianto

Composizione (% vol)	Impianto Viking	Modello
H_2	32.00	32.38
N_2	30.00	32.13
CO_2	20.00	18.29
CO	15.00	14.26
CH_4	3.00	2.94

Tabella 4.1: Confronto tra la composizione del syngas ottenuto sperimentalmente e quello ottenuto nel modello.

Il potere calorifico inferiore del syngas prodotto nell'impianto Viking è uguale a $6.39MJ/kg$ mentre il potere calorifico del syngas ricavato tramite il modello Aspen è uguale a $6.42MJ/kg$.

5 Risultati ottenuti

Il presente lavoro di tesi si è proposto di indagare i parametri operativi che influenzano il processo di gassificazione a doppio stadio esposto nel paragrafo 4.1. In questo capitolo si procede con la presentazione dei risultati ottenuti dalle simulazioni tramite Aspen Plus; i parametri che sono stati indagati per effettuare un'analisi di sensitività sono:

- Temperatura di pirolisi;
- Temperatura di gassificazione;
- Umidità della biomassa;
- Temperatura dei fumi al camino;
- Prodotti di pirolisi.

Come combustibile è stata utilizzata una biomassa composta da cinque differenti varietà di piante: corteccia di faggio, corteccia di betulla, corteccia di pino, tronco del pioppo e tronco dell'abete. La composizione risultante è riportata in tabella 5.1. Durante l'analisi di sensitività i dati di *input* sono stati mantenuti uguali a quelli descritti nel capitolo 4 ed è stato cambiato un parametro per volta.

Proprietà	Residui forestali
Proximate analysis (wt%)	
Materia volatile	78.49
Carbonio fisso	18.64
Ceneri	2.86
Ultimate Analysis (wt%)	
<i>C</i>	51.70
<i>H</i>	5.98
<i>N</i>	0.47
<i>S</i>	0.08
<i>O</i>	38.91

Tabella 5.1: Composizione della biomassa utilizzata per effettuare le simulazioni.

Per ciascuna configurazione d'impianto utilizzata sono stati verificati la composizione del syngas prodotto, la portata entrante nel motore, la portata di syngas

5 Risultati ottenuti

inviata al pirolizzatore e il lavoro necessario per movimentare il syngas. Successivamente sono stati calcolati il potere calorifico superiore e inferiore, il rendimento globale dell'impianto e la cold gas efficiency, che si può calcolare sia attraverso il potere calorifico superiore che inferiore. Valutando lavori sperimentali relativi alla gassificazione di biomassa è stato notato che spesso per calcolare la cold gas efficiency viene utilizzato il potere calorifico superiore:

$$CGE = \frac{m_{syngas} \cdot HHV_{syngas}}{m_{biomassa} \cdot HHV_{biomassa}}$$

Tale valore subisce una variazione importante a seconda della presenza o meno di vapore e quindi a seconda del flusso in cui si sceglie di calcolarlo. Nell'impianto modellizzato non è presente un recupero termico a valle del gassificatore e il syngas viene raffreddato tramite quench; successivamente l'acqua viene fatta condensare e separata. Il syngas raggiunge così la temperatura di 50°C senza un recupero termico del calore di condensazione, per questo motivo è stato scelto di calcolare la cold gas efficiency del syngas *dry*, a monte del motore a combustione interna, definita come:

$$CGE = \frac{m_{syngas} \cdot (y_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + y_{CO} \cdot HHV_{CO} + y_{CH_4} \cdot HHV_{CH_4})}{m_{biomassa} \cdot HHV_{biomassa}}$$

Il valore atteso per la cold gas efficiency calcolata in questo modo è compreso tra lo 0.3 e lo 0.6, valori ricavati da dati di letteratura.

Inoltre è stato valutato il rendimento globale dell'impianto, calcolato come:

$$\eta_{impianto} = \frac{P_{el}}{m_{biomassa} \cdot PCI_{biomassa}}$$

dove la potenza elettrica prodotta è valutata come:

$$P_{el} = \eta_{el\ motore} \cdot (m \cdot PCI)_{syngas} - P_{vent} - P_{ausiliari}$$

Il rendimento del motore è uguale a 0.36 e la potenza necessaria agli ausiliari è considerata come:

$$P_{ausiliari} = 0.02 \cdot (m \cdot PCI)_{biomassa}$$

Infine la P_{vent} è ricavata dal modello Aspen.

Il potere calorifico, superiore e inferiore, della biomassa a diverse percentuali di umidità, calcolato con il metodo esposto nel paragrafo 4.3.6, è riportato in tabella.

Umidità	0%	45%	50%	55%
potere calorifico (MJ/kg)	19.10	9.41	8.33	7.25

Tabella 5.2: Potere calorifico superiore e inferiore della biomassa utilizzata

5.1 Temperatura di pirolisi

Nonostante la variazione della temperatura di pirolisi provochi un cambiamento rilevante sui prodotti, l'influenza sulla composizione finale del syngas è praticamente trascurabile, come è rappresentato nel grafico di figura 5.1. Aumentando la temperatura di pirolisi quindi il potere calorifico del syngas cambia in maniera quasi irrilevante subendo un lieve aumento.

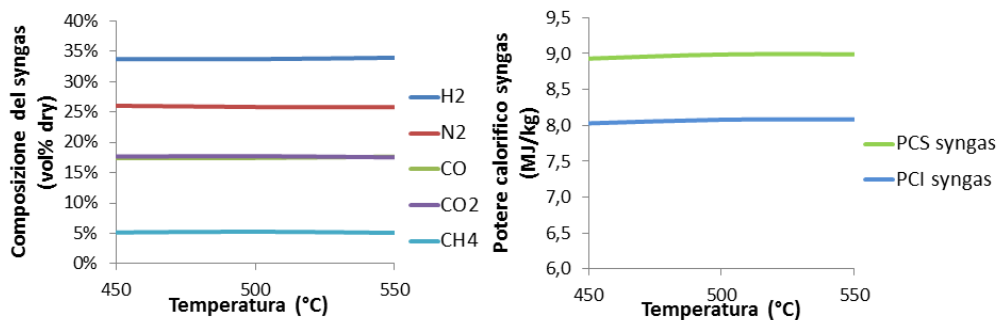


Figura 5.1: Effetto della temperatura di pirolisi sulla composizione e sul potere calorifico del syngas

Aumentando la temperatura di pirolisi la decomposizione del char avviene in misura maggiore e nel processo si ha un'incremento nella formazione di gas di pirolisi e una diminuzione del char prodotto mentre il bio-olio aumenta in maniera ridotta. Nel gassificatore entrano quindi dei prodotti di pirolisi per i quali le reazioni di decomposizione sono avanzate maggiormente, di conseguenza diminuisce il carico termico richiesto dalla sezione di gassificazione e la quantità di char ossidato per mantenere il reattore in temperatura. Ovviamente, come possiamo notare in figura 5.2, la percentuale di syngas che è necessario inviare al reattore di pirolisi aumenta.

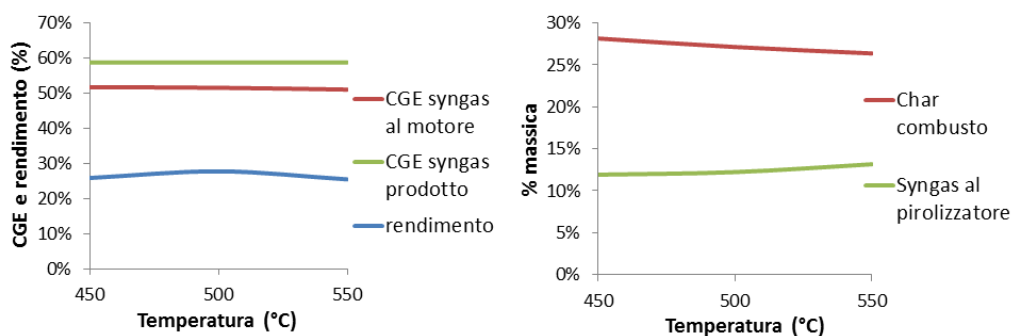


Figura 5.2: Effetto della temperatura di pirolisi sulla cold gas efficiency, sul rendimento e sulla percentuale di syngas inviata al pirolizzatore

5.2 Temperatura di gassificazione

L'analisi di sensitività relativa alla temperatura di gassificazione è stata condotta in un intervallo compreso tra gli 800°C e i 1000°C, la temperatura massima è stata scelta in quanto con una temperatura di gassificazione superiore ai 1000°C e una temperatura di combustione ancora maggiore, si rischia la fusione delle ceneri. Le ceneri prodotte dal processo di gassificazione possono essere portate allo stato fuso se si raggiungono temperature superiori a quella di fusione (1100-1200°C); in tal caso, con la formazione degli aggregati, verrebbe degradata la qualità della fluidizzazione, rischiando il blocco del processo. Dalla figura 5.4 si può notare che la temperatura di gassificazione ha un effetto importante sulla composizione del syngas, in particolare tra gli 800°C e i 900°C, *range* nel quale si nota la massima variazione percentuale. Incrementando la temperatura sia la *CO* che l'idrogeno aumentano, mentre l'anidride carbonica diminuisce. La più importante variazione la subisce il metano prodotto ed è questo che va a influenzare maggiormente il potere calorifico del syngas.

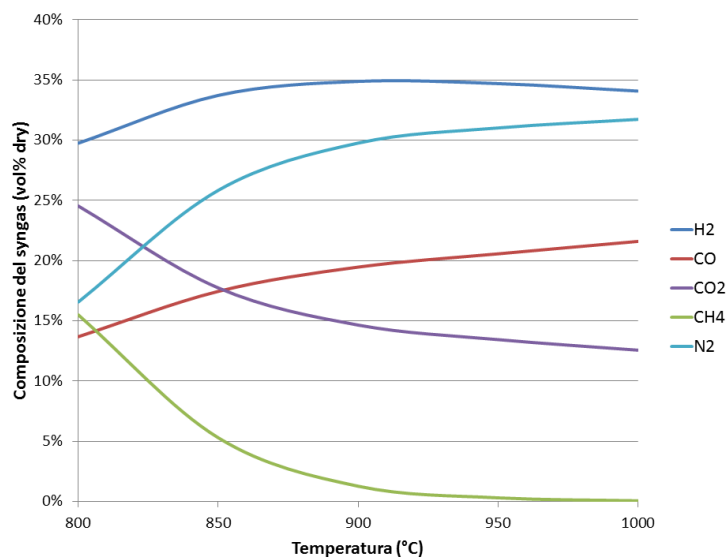


Figura 5.3: Effetto della temperatura di gassificazione sulla composizione del syngas

Il potere calorifico diminuisce con l'aumento della temperatura di combustione, in particolare tra gli 800°C e i 900°C. Tuttavia, se si va a valutare il potere calorifico del syngas umido uscente dal gassificatore (prima della condensazione del vapore), si nota che questo rimane piuttosto costante al variare della temperatura, ciò avviene poichè aumentando la temperatura di gassificazione diminuisce l'acqua contenuta nel syngas prodotto (fig. 5.4).

5.2 Temperatura di gassificazione

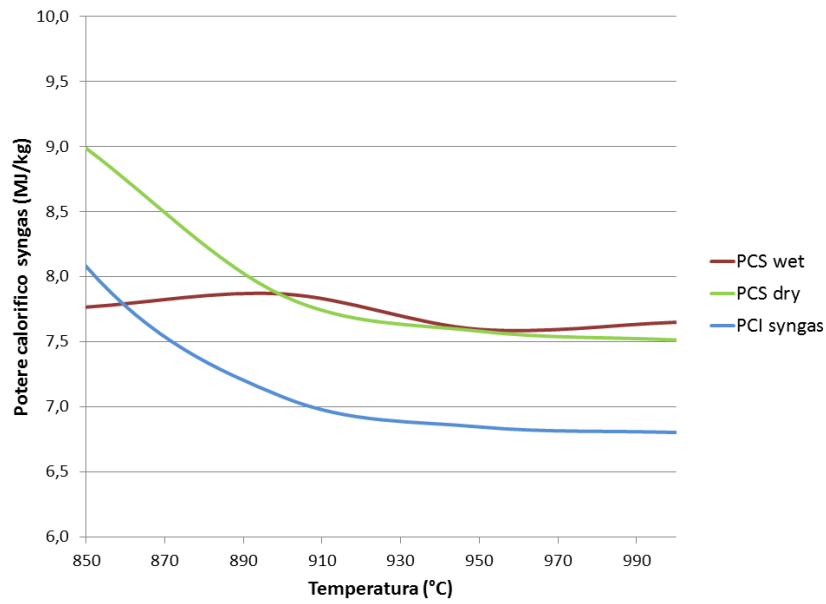


Figura 5.4: Effetto della temperatura di gassificazione sul potere calorifico superiore del syngas

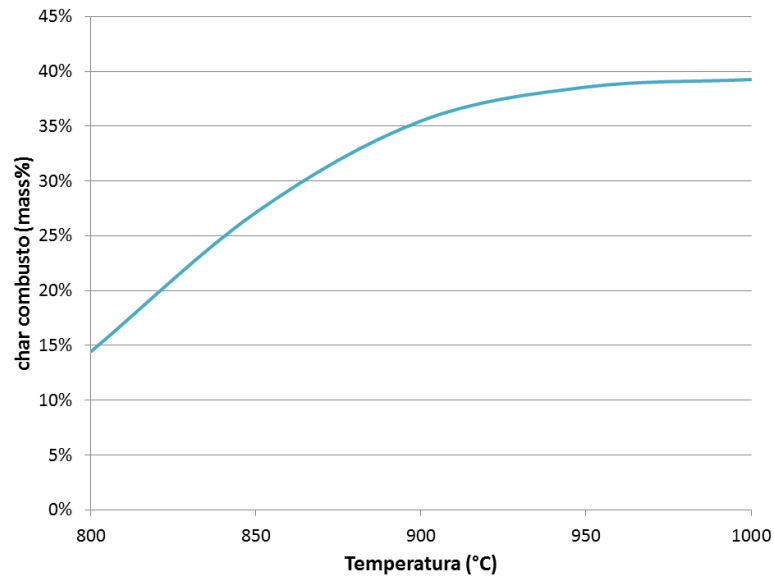


Figura 5.5: Effetto della temperatura di gassificazione sulla percentuale massica di char combusto

La temperatura di gassificazione inoltre ha una notevole influenza sulla quantità di char combusto nel reattore, infatti, aumentandola si ha un incremento della per-

5 Risultati ottenuti

centuale di char che deve essere ossidata per mantenere la zona di gassificazione alla temperatura voluta. Come si può notare in figura 5.5 la percentuale di char ossidato passa dal 14% a 800°C a quasi il 40% a 1000°C. Vengono infine valutate la cold gas efficiency e il rendimento globale dell'impianto (fig. 5.6). La cold gas efficiency è calcolata sia sul syngas totale prodotto, sia sul syngas entrante nel motore dopo lo *split* per il pirolizzatore. L'andamento della cold gas efficiency valutata in questi due modi è il medesimo, in quanto, essendo costanti tutti i parametri ad esclusione della temperatura di gassificazione il calore necessario per sostenere il processo di pirolisi non cambia e il syngas inviato alla coclea è sempre il 12% su base massica. Con l'aumento della temperatura di gassificazione sia la cold gas efficiency che il rendimento diminuiscono; il rendimento globale dell'impianto è circa il 30% e la cold gas efficiency del syngas totale prodotto è compresa tra il 55% e il 60%. La cold gas efficiency calcolata immediatamente all'uscita del gassificatore, invece, ha un valore all'incirca del 70%. Si può notare che la variazione della temperatura di gassificazione ha un'influenza sulla cold gas efficiency e sul rendimento globale poco rilevante.

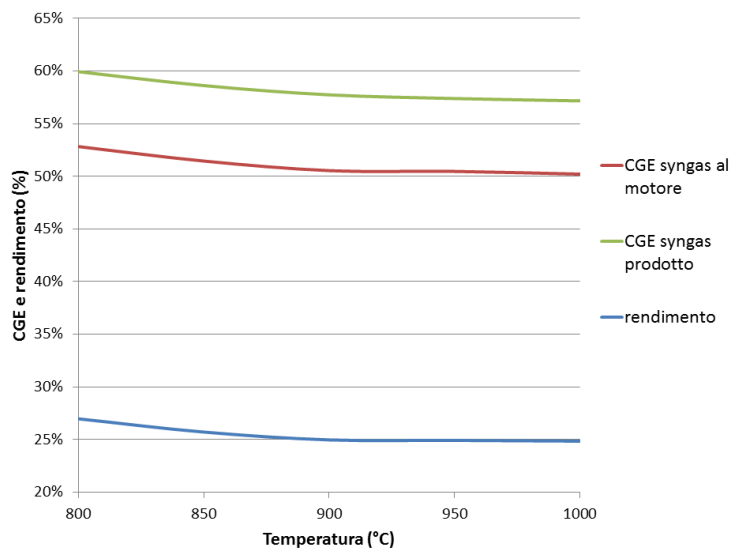


Figura 5.6: Effetto della temperatura di gassificazione sulla cold gas efficiency e sul rendimento dell'impianto

5.3 Umidità

L'effetto dell'umidità della biomassa sulla composizione del syngas prodotto sembra essere abbastanza basso. In figura 5.9 notiamo che l'idrogeno contenuto nel syngas cresce di circa tre punti percentuali aumentando l'umidità del 10%, tuttavia anche il contenuto di azoto e anidride carbonica aumenta mentre la CO e il CH_4 diminuiscono. Pur essendo bassa l'influenza dell'umidità sui singoli componenti del syngas, si può notare che, all'aumentare dell'umidità, tutti i componenti, ad esclusione dell'idrogeno, variano in una direzione che tende ad abbassare il potere calorifico globale. Il potere calorifico superiore passa da circa $9MJ/kg$ a circa $8MJ/kg$ variando l'umidità dal 45% al 55% (fig. 5.8).

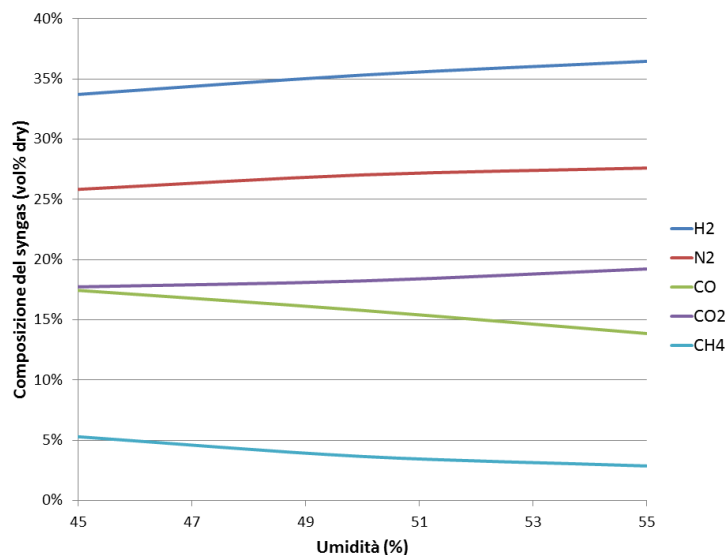


Figura 5.7: Effetto dell'umidità sulla composizione del syngas prodotto

L'influenza dell'umidità sul rendimento e sulla cold gas efficiency, calcolata sia sul syngas entrante nel motore sia sul syngas totale prodotto, è molto rilevante (fig. 5.9). La cold gas efficiency calcolata con il syngas totale prodotto scende dal 51% al 36% circa e quella calcolata con il solo syngas entrante nel motore diminuisce in maniera ancora più marcata. Aumentando l'umidità, inoltre, il rendimento globale dell'impianto diminuisce passando dal 26% al 17% circa.

5 Risultati ottenuti

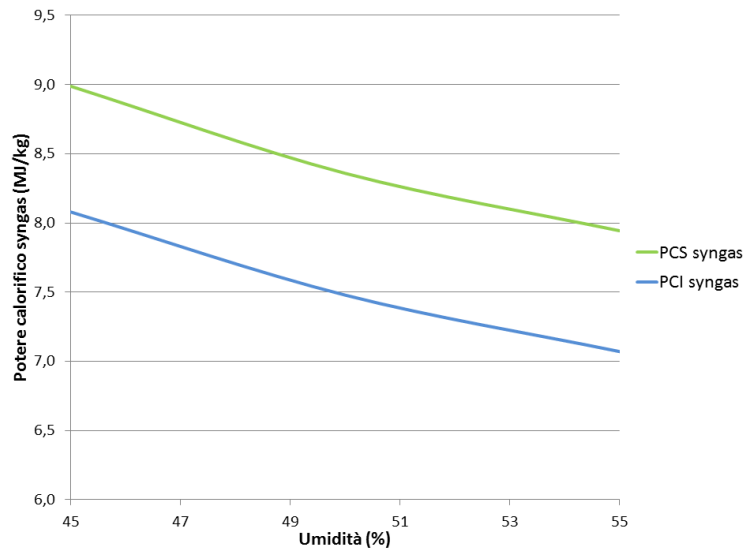


Figura 5.8: Effetto dell'umidità sul potere calorifico del syngas prodotto

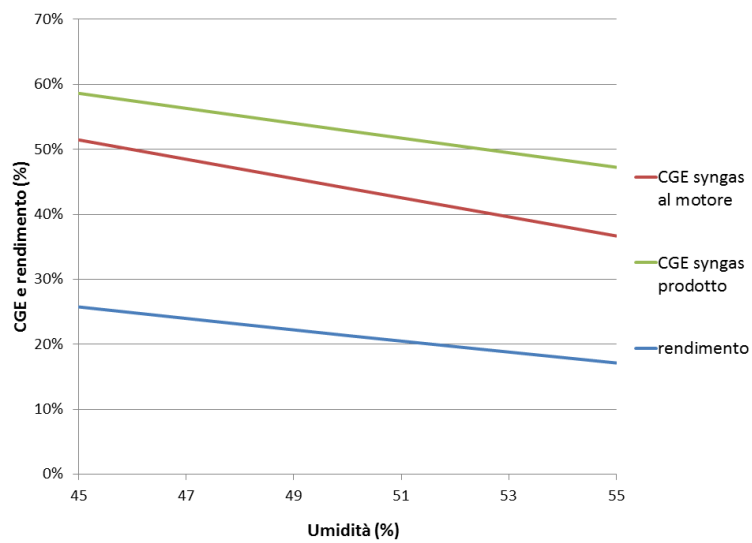


Figura 5.9: Effetto dell'umidità sulla cold gas efficiency e sul rendimento dell'impianto

La diminuzione del rendimento e della cold gas efficiency è dovuta, innanzitutto, a una diminuzione del potere calorifico del syngas prodotto, in secondo luogo è dovuta all'aumento della portata di syngas inviata al pirolizzatore.

5.4 Temperatura dei gas al camino

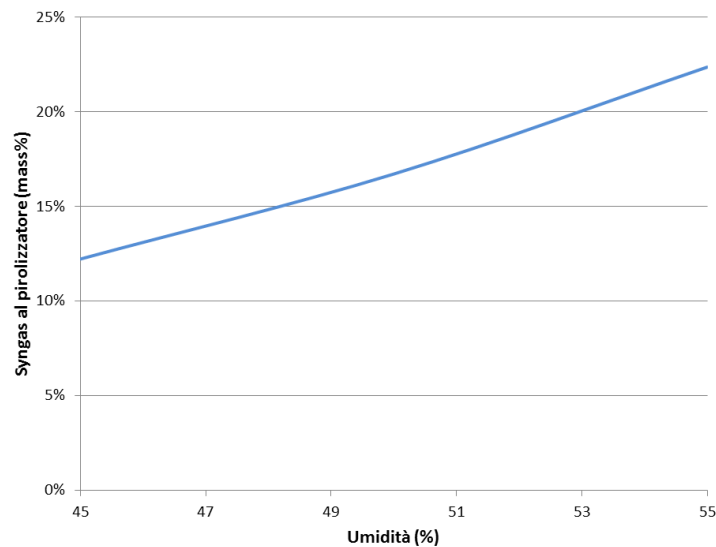


Figura 5.10: Effetto dell'umidità sulla percentuale di syngas inviata al pirolizzatore

Aumentando l'umidità contenuta alla biomassa aumenta notevolmente il carico termico del pirolizzatore nel quale avviene l'evaporazione dell'acqua contenuta nella biomassa ed è quindi necessaria una portata di syngas sempre maggiore per mantenere la sezione di pirolisi alla temperatura stabilita (fig. 5.10).

5.4 Temperatura dei gas al camino

La temperatura dei gas al camino, uscenti dal pirolizzatore, è stata valutata in quanto essa dipende dal dimensionamento della coclea e delle superfici di scambio; non è quindi possibile essere certi a priori che sia di 100°C. Si valuta quindi l'effetto di un peggioramento del recupero termico dei gas combusti del motore, che comporta una temperatura di uscita maggiore e una maggior frazione di syngas inviata al pirolizzatore per mantenerlo in temperatura (fig. 5.11). Tale frazione aumenta di circa tre punti percentuali ogni 50°C, passando dal 12% a 100°C al 18% a 200°C. Come è possibile notare dal grafico in figura 5.12, aumentando la temperatura dei gas al camino, la cold gas efficiency calcolata su tutto il syngas prodotto non varia, infatti, la variazione di tale temperatura non comporta alcun cambiamento né nella portata né nella composizione del syngas prodotto.

5 Risultati ottenuti

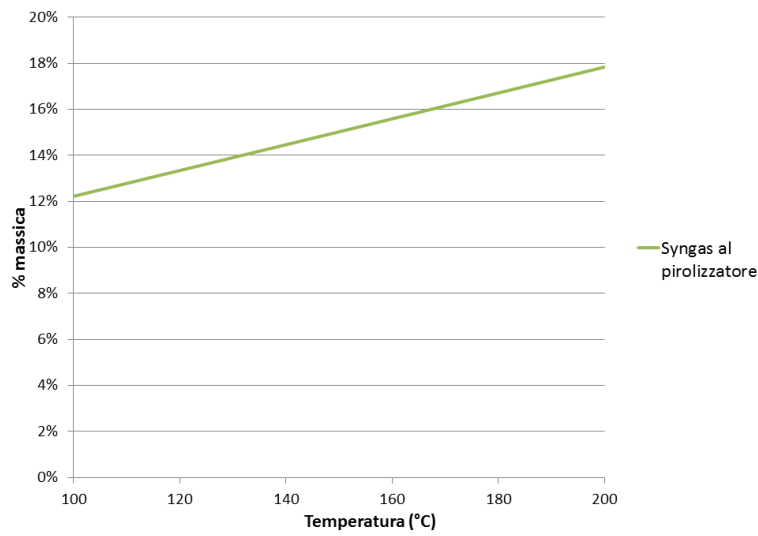


Figura 5.11: Effetto della temperatura dei gas esausti sulla percentuale di syngas inviata al pirolizzatore

Di conseguenza la cold gas efficiency e il rendimento globale dell'impianto, calcolati sul gas entrante nel motore, diminuiscono sensibilmente aumentando la temperatura dei gas al camino (circa cinque punti percentuali).

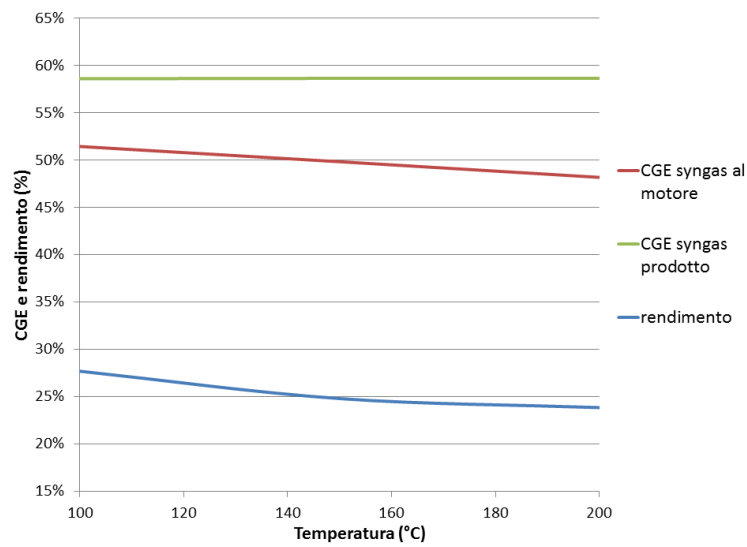


Figura 5.12: Effetto della temperatura dei gas esausti sulla cold gas efficiency e sul rendimento dell'impianto

5.5 Prodotti di pirolisi

L'analisi di sensitività sui prodotti di pirolisi è stata effettuata per valutare l'influenza che l'errore di previsione intrinseco del modello regressivo può avere sul syngas risultante a valle dell'intero processo. Tale analisi è stata eseguita mantenendo una temperatura di pirolisi pari a 550°C , ma utilizzando i prodotti di pirolisi che si avrebbero rispettivamente a 450°C , 550°C e 650°C (figura 5.13); sono stati variati sia i prodotti di pirolisi che la loro composizione.

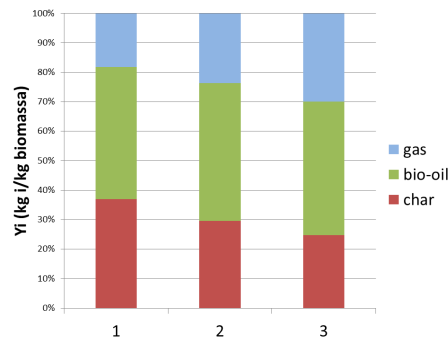


Figura 5.13: Distribuzione dei prodotti di pirolisi nei tre casi valutati, rispettivamente a 450°C , 550°C e 650°C .

Dalle simulazioni effettuate variando i prodotti di pirolisi si ottiene che la composizione del syngas prodotto dall'intero processo di gassificazione varia di pochi punti percentuali o addirittura rimane invariata in alcuni casi. Tuttavia la variazione più sensibile la subiscono l' N_2 , che diminuisce, e l' H_2 , che aumenta; ciò comporta che il potere calorifico passa da un valore superiore a 9.5MJ/kg , per prodotti di pirolisi calcolati a 450°C , a circa 8.5MJ/kg con prodotti di pirolisi calcolati a 650°C .

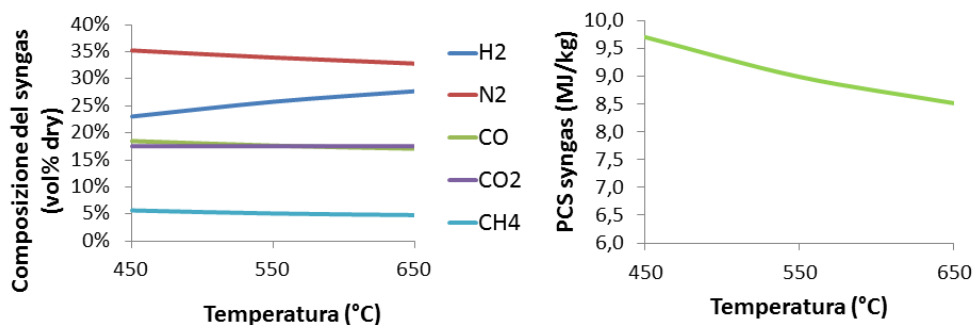


Figura 5.14: Effetto della variazione dei prodotti di pirolisi sulla composizione e sul potere calorifico del syngas

5 Risultati ottenuti

All'aumentare della temperatura a cui è calcolato l'equilibrio dei prodotti di pirolisi diminuisce la cold gas efficiency calcolata sul syngas totale prodotto (fig. 5.15), tuttavia diminuisce anche lo split di gas al pirolizzatore, di conseguenza la cold gas efficiency calcolata sul solo syngas inviato al motore ha una variazione molto più attenuata. Infine il rendimento globale presenta un massimo in corrispondenza dei 550°C, ovvero con una temperatura di pirolisi uguale alla temperatura di equilibrio. Valutando i prodotti di pirolisi a 450°C o 650°C il rendimento diminuisce di circa il 2%.

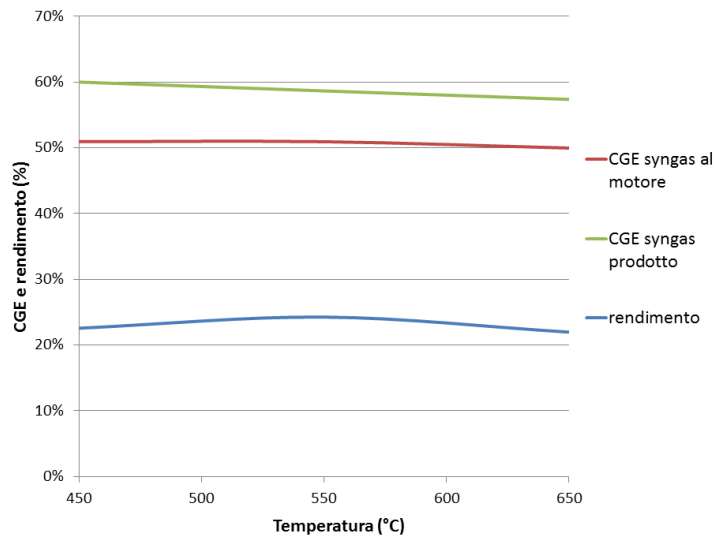


Figura 5.15: Effetto della variazione dei prodotti di pirolisi sul rendimento e sulla cold gas efficiency dell'impianto

5.6 Valutazioni sulla cold gas efficiency

La cold gas efficiency di impianti di gassificazione di biomassa viene spesso calcolata attraverso il potere calorifico superiore, tuttavia è sembrato appropriato valutare le prestazioni dell'impianto anche attraverso la cold gas efficiency calcolata sul potere calorifico inferiore. La cold gas efficiency valutata sul potere calorifico inferiore è stata calcolata in tre modi distinti. Innanzitutto è stata calcolata la CGE sul syngas netto prodotto, valutata come:

$$CGE_{syngas\ netto} = \frac{(m_{syngas\ totale} - m_{syngas\ splittato}) \cdot LHV_{syngas}}{m_{biomassa} \cdot LHV_{biomassa}}$$

La cold gas efficiency del syngas netto di questo impianto risulta sempre piuttosto elevata, assestandosi spesso su lavori leggermente superiori al 90% e, al variare delle condizioni di gassificazione, ha gli stessi andamenti visti nei paragrafi precedenti

5.6 Valutazioni sulla cold gas efficiency

per la cold gas efficiency calcolata sul potere calorifico superiore. Il valore più basso è stato riscontrato per il caso a umidità uguale al 55%, dove risulta una cold gas efficiency pari al 86%. Nel caso a umidità uguale al 45% e temperature di pirolisi e gassificazione rispettivamente di 500°C e 850°C si ha una cold gas efficiency pari al 94%.

E' stata successivamente valutata la cold gas efficiency sulla potenza termica netta entrante nell'impianto e il syngas totale prodotto, definita come:

$$CGE_{potenza\ netta} = \frac{m_{syngas\ totale} \cdot LHV_{syngas}}{(m_{biomassa} \cdot LHV_{biomassa} + m_{syngas\ splittato} \cdot LHV_{syngas})}$$

Gli andamenti della cold gas efficiency così calcolata sono simili a quelli calcolati con il syngas netto, ma sempre maggiori.

Infine è stata valutata la cold gas efficiency del syngas totale prodotto senza considerare l'apporto termico dato dal syngas *splittato* al pirolizzatore:

$$CGE_{tot} = \frac{m_{syngas\ totale} \cdot LHV_{syngas\ totale}}{m_{biomassa} \cdot LHV_{biomassa}}$$

Tale valore risulta sempre maggiore di uno, in quanto l'apporto termico dato dal syngas, separato successivamente al flusso in cui si calcola, risulta maggiore delle perdite. Di conseguenza la CGE così calcolata non considera che oltre alla potenza termica entrante con la biomassa è presente la potenza termica entrante con il syngas combusto nella camicia del pirolizzatore. Dal bilancio termico risulta quindi che il syngas totale uscente deve necessariamente avere una potenza termica superiore a quella entrante con la biomassa e di conseguenza la CGE_{tot} deve essere maggiore di uno. Come si può vedere in figura 5.16, l'andamento di tale cold gas efficiency in alcuni casi è differente da quello della stessa calcolata sul syngas netto.

5 Risultati ottenuti

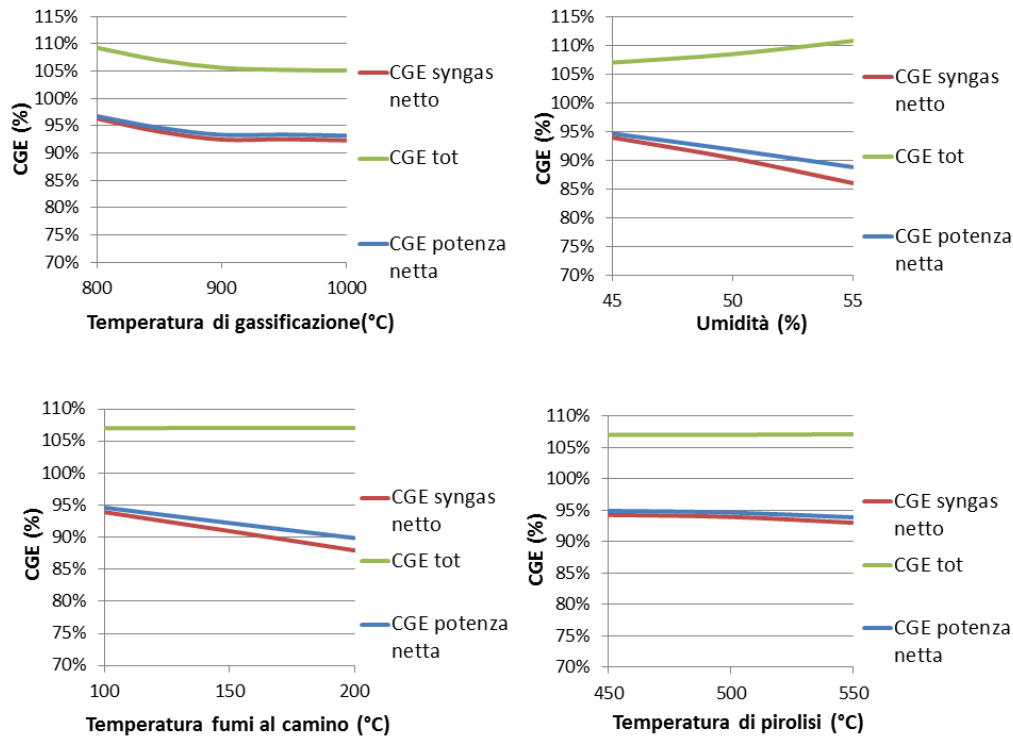


Figura 5.16: Variazione della cold gas efficiency al variare dei diversi parametri di gassificazione

5.7 Confronto con impianto Viking

Come visto nel paragrafo 4.3.7, dal confronto tra il syngas ottenuto tramite il modello Aspen sviluppato in questo lavoro e il syngas ottenuto sperimentalmente nell'impianto Viking sono stati ottenuti risultati molto simili; sono state inoltre valutate le prestazioni, in particolare il rendimento e la cold gas efficiency. Dal modello Aspen si ricavano un rendimento globale del 20% e una cold gas efficiency (calcolata sul potere calorifico inferiore) pari all'82%, valori più bassi di quelli dell'impianto Viking (rispettivamente 25% e 89%); questa differenza è dovuta alle diversità impiantistiche tra l'impianto Rewood e l'impianto Viking. In particolare nell'impianto Viking è presente una sezione di recupero, a valle del reattore di gassificazione, nella quale viene raffreddato il syngas uscente riscaldando i fumi uscenti dal motore e diretti al reattore di pirolisi e in questo modo i gas combusti nel motore a combustione interna vengono riscaldati ulteriormente. Nell'impianto modellizzato, invece, i gas diretti al pirolizzatore sono considerati a 450°C, la frazione di syngas separato per sostenere la pirolisi risulta quindi più elevata di quanto si avrebbe con un recupero come quello dell'impianto Viking e ciò comporta un abbassamento di rendimento e cold gas efficiency. La scelta impiantistica dell'im-

5.7 Confronto con impianto Viking

pianto Rewood di raffreddare il syngas tramite quench, e quindi di non sfruttare il calore disponibile ad alta temperatura, è dovuta alla natura sperimentale dell'impianto per il quale, attualmente, è difficile stimare precisamente la percentuale di tar presenti nel gas, che, se fossero molti, potrebbero creare gravi problemi agli scambiatori. Non è stato possibile eseguire delle simulazioni ricreando lo schema impiantistico della sezione di recupero del Viking poiché nell'articolo relativo non erano riportate le temperature.

6 Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro è stato realizzato, tramite il software Aspen Plus, il modello di un impianto di gassificazione a doppio stadio per la produzione di energia elettrica. L'impianto in esame ha una potenza nominale di 200kW e utilizza come combustibile residui legnosi derivanti da manutenzione forestale. Alla luce del "Decreto rinnovabili" del 2012, gli impianti di piccola taglia si inseriscono in un contesto favorevole, volto a sostenere l'utilizzo di sottoprodotti e la filiera corta, attraverso l'incentivazione diretta e l'esenzione dall'obbligo di iscriversi a registro, cui gli impianti di taglia inferiore a 200kW hanno diritto. L'impianto sperimentale considerato è contraddistinto dalla separazione della zona di pirolisi e di gassificazione, caratteristica che rende molto ardua e interessante la sua modellizzazione. Il modello realizzato in questo lavoro si distingue da quelli incontrati in letteratura proprio perchè anche la fase di pirolisi viene indagata e si considerano tutti i prodotti derivanti da tale processo.

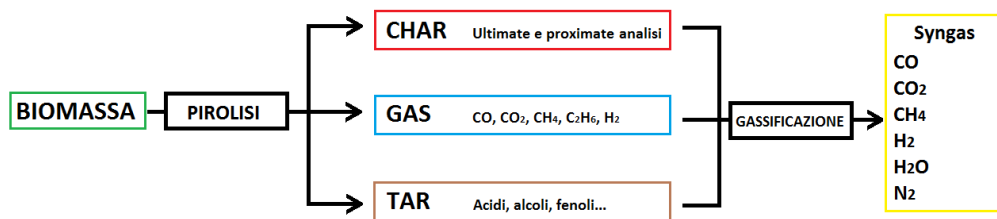


Figura 6.1: Schema a blocchi del processo globale modellizzato

Il processo di formazione di char, gas e tar risulta molto complesso da analizzare poichè la natura dei prodotti dipende fortemente dalle condizioni operative (temperatura massima, tempo di permanenza, velocità di riscaldamento, composizione della biomassa, ecc.); l'approccio scelto è stato di tipo statistico. Sono stati valutati più di 30 campioni di dati, relativi a processi di pirolisi di biomassa agricola e forestale ed è stato costruito un modello regressivo volto a descrivere l'andamento della quantità e della composizione di ciascun prodotto in funzione della temperatura. Dal modello regressivo è emerso che l'andamento in funzione della temperatura della resa dei prodotti (char, tar e gas), espressa come il rapporto tra portata massica di ciascuno sulla portata massica di biomassa entrante nell'impianto, presenta un indice R^2 inferiore a 0.7. Lo stesso vale per la composizione del char e la resa dei componenti del bio-olio analizzati, mentre risulta più elevato per i singoli gas di pirolisi. Ciò denota una discreta dipendenza dei prodotti di pirolisi

6 Conclusioni e sviluppi futuri

dai parametri differenti dalla temperatura e non indagati; tuttavia è emerso che l'andamento in funzione della temperatura risulta molto chiaro e in accordo con la teoria e la relativa letteratura. Il modello descrittivo quindi è stato utilizzato per prevedere la quantità e composizione dei prodotti di pirolisi al variare della temperatura e attraverso questo sono stati implementati nel modello Aspen Plus i dati necessari a eseguire le simulazioni. L'analisi di sensitività svolta sull'intero processo di gassificazione è stata effettuata variando temperatura di pirolisi, umidità della biomassa, temperatura di gassificazione, temperatura dei gas esausti e prodotti di pirolisi. Dall'analisi relativa alla variazione della temperatura di pirolisi è emerso che il syngas prodotto dipende da questa in modo trascurabile; dipende invece significativamente dall'umidità della biomassa e dalla temperatura di gassificazione e, con l'aumento di queste, diminuiscono in maniera consistente sia il rendimento che la cold gas efficiency dell'impianto. Generalmente il rendimento elettrico dell'impianto è intorno al 25%, subisce tuttavia una diminuzione notevole all'aumentare dell'umidità, arrivando al 17% con un'umidità uguale al 55%. Questa analisi è molto importante in quanto, in un utilizzo reale dell'impianto, è difficile valutare costantemente quanta umidità sia realmente presente nella biomassa. Di conseguenza oltre ad essere utile nella ricerca di un ottimo che massimizzi il rendimento, l'analisi di sensitività sull'umidità serve anche a valutare quali oscillazioni potrebbero avere le prestazioni dell'impianto. Il rendimento del 25% che si ottiene nella maggior parte dei casi indica che vale la pena indagare questo tipo di tecnologia, che, oltre a essere sicuramente a basso impatto ambientale, potrebbe essere vantaggiosa anche dal punto di vista economico.

Ulteriori approfondimenti per questo lavoro potrebbero consistere in una valutazione economica in termini di costo e di redditività per lo schema di impianto analizzato. Certamente potrebbe essere interessante ampliare la descrizione statistica del processo di pirolisi al fine di migliorare l'accuratezza delle previsioni; sarebbe inoltre molto utile valutare la variazione dei prodotti non solo in funzione della temperatura ma anche degli altri parametri di processo. Un valida alternativa all'utilizzo di un modello regressivo potrebbe essere l'integrazione del modello Aspen a un modello cinetico; si aumenterebbero così sia l'accuratezza delle simulazioni che il numero di variabili intorno alle quali costruire un'analisi. Infine, a costruzione dell'impianto completata, sarebbe interessante valutare la correttezza del modello globale tramite risultati sperimentali.

Bibliografia

- [1] Prabir Basu, Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, 2010.
- [2] Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, pp. 30,276-277, 233, 239.
- [3] 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. II-96-131.
- [4] 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.
- [5] Mettant, V., Basu, P., Leon, M.A., 2009. Gasification of rice husk in supercritical water, 8th World conference on Chemical Engineering, Montreal, Agosto, paper #971.
- [6] Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gomez-Barea, A., 2011. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. In Progress and Energy and Combustion Science 37, 611-630.
- [7] Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Zielke, U., Sjostrom, K., Hasler, P., Simmel, P.A., Dorrington, M.A., Abatzoglou, N., Deutch, S., Greil, C., Buffiga, G.J., Brace, C., Soumalainen, M., 1999. Guideline for Sampling an Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas, Version 3.1; Energy project EEN5-1999-00507 (tar protocol).
- [8] Knoef, H.A.M. (Ed.), 2005. Handbook Biomass Gasification. BTG Publisher, Enschede, The Netherlands, pp. 32, 239-241.
- [9] Debdoubi, A., el Amarti, A., Colacio, E., Blesa, M.J., Hajjaj, L.H., 2006. The effect of heating rate on yields and composition of oil products from esparto pyrolysis. International Journal of Energy Research 30 (15), 1243-1250.
- [10] Vassilev, S. V., Baxter, D., Anderson, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 89 913-933.

Bibliografia

- [11] Azargohar, R., Jacobson, K.L., Powell, E.E., Dalai, A.K., 2013. Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 330-340.
- [12] Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S., 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology* 148 196-201.
- [13] Sensoz, S., 2003. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus Brutia* Ten. and product composition. *Bioresource Technology* 89 307-311.
- [14] Imam, T., Capareda, S., 2012. Characteriation of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93 170-177.
- [15] Yin, R., Liu, R., Mei, Y., Fei, W., Sun, X., 2013. Characterization of bio-oil and bio.char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel* 112 96-104.
- [16] Fu, P., Yi, W., Bai, X., Li, Z., Hu, Z., Xiang, J., 2011. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology* 102 8211-8219.
- [17] Fassinou, W., F., Van de Steene, L., Toure, S., Volle, G., Girard, P., 2009. Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. *Fuel Processing Technology* 90 79-90.
- [18] Giudicianni, P. *Composizione chimica e caratteristiche di combustione dei liquidi derivati dalla pirolisi di biomasse*. Tesi di dottorato di ricerca, Univerità degli studi di Napoli 'Federico II', Ing. Chimica.
- [19] Di Blasi, C., Signorelli, C., Di Russo, C., Rea, G., *Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues*, *Ing. Eng. Chem. Res* 1999, 38, 2216.
- [20] Kumar, J.V., Pratt, B.C., 1996. Compositional analysis of some renewable biofuels. *American Laboratory* 28 (8), 15-20.
- [21] Reed, T.B., 2002 *Kinetics of cher gasification reaction above 500°C* (Chapter 7). *Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion*, 3rd ed. Biomass Energy Foundation Press,p. II-289.
- [22] Milne, T. A., Evans, R. J., Abatzoglou, N., 1998. *Biomass Gasifier Tars: Their nature, formation and conversion*, NREL/TP-570-25357.

- [23] Doherty, W., Reynolds, A., Kennedy, D., 2013. Aspen Plus simulation of biomass gasification in a steam blow dual fluidised bed. Book Chapter: Materials and process for energy: communicating current research and technological developments, A. Mendèz-Vilas (Ed.) Formatex Research Centre.
- [24] Henriksen, U., Ahrenfeldt, J., Jensen, T. K., Gobel, B., Bentzen, J. D., Hindsgaul, C., Sorensen, L. H., 2006. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier. *Energy* 31 1542-1553.